

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

На правах рукопису

**Паустовська Анастасія Сергіївна**

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

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

02.00.02 –аналітична хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник  
Запорожець Ольга Антонівна  
Доктор хімічних наук, професор

Київ-2016

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	4
ВСТУП .....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ФЛУОРИДУ, ОКСАЛАТУ, ТАРТРАТУ .....	12
1.1. ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ .....	12
1.2. ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТУ .....	29
1.3. ВИЗНАЧЕННЯ ТАРТРАТУ .....	42
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	48
2.1. ВИБІР ІНДИКАТОРНИХ СИТЕМ, СОРБЕНТІВ ТА СПОСОБІВ МОДИФІКАЦІЇ ЇХНЬОЇ ПОВЕРХНІ .....	48
2.2. РОЗЧИНИ, РОЗЧИННИКИ ТА ОБЛАДНАННЯ .....	50
2.3. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	53
РОЗДІЛ 3. ІНДИКАТОРНІ СИСТЕМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ НА ОСНОВІ ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА КРЕМНЕЗЕМІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК АРСЕНАЗО I ТА АЛІЗАРИН КОМПЛЕКСОНУ .....	56
3.1. АДСОРБЦІЙНЕ ЗАКРІПЛЕННЯ КОМПЛЕКСУ Zr(IV) З АРСЕНАЗО I НА АЕРОСИЛІ .....	56
3.1.1. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ Zr(IV) З АРСЕНАЗО I ЗА ВІДСУТНОСТІ ТА У ПРИСУТНОСТІ ФЛУОРИДУ У РОЗЧИНІ .....	56
3.1.2. ІММОБІЛІЗАЦІЯ КОМПЛЕКСУ Zr(IV) З АРСЕНАЗО I НА ПОВЕРХНІ АЕРОСИЛУ ..	67
3.1.2. ВЗАЄМОДІЯ НА МЕЖІ РОЗДІЛУ ФАЗ «АДСОРБОВАНИЙ НА КРЕМНЕЗЕМІ КОМПЛЕКС Zr(IV) З АРСЕНАЗО I - ВОДНИЙ РОЗЧИН ФЛУОРИДУ» .....	70
3.2. ІНДИКАТОРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСІВ La(III) І Ce(III) З АЛІЗАРИН КОМПЛЕКСОНОМ .....	75
3.2.1. ВЗАЄМОДІЯ La(III) ТА Ce(III) З АЛІЗАРИН КОМПЛЕКСОНОМ ТА ФЛУОРИДОМ У РОЗЧИНІ .....	76
3.2.2. АДСОРБЦІЙНЕ ЗАКРІПЛЕННЯ НА КРЕМНЕЗЕМІ РІЗНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ Ce(III) З АЛІЗАРИН КОМПЛЕКСОНОМ ТА ФЛУОРИДОМ .....	88
3.2.3. АДСОРБЦІЙНЕ ЗАКРІПЛЕННЯ НА КРЕМНЕЗЕМІ РІЗНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ La(III) З АЛІЗАРИН КОМПЛЕКСОНОМ ТА ФЛУОРИДОМ .....	96

РОЗДІЛ 4. ВЗАЄМОДІЯ МОРИНУ З Zr(IV) У ПРИСУТНОСТІ ФЛУОРИДУ, ОКСАЛАТУ І ТАРТРАТУ У РОЗЧИНІ .....	107
4.1. Взаємодія Zr(IV) з Морином за відсутності та у присутності флуориду у розчині .....	107
4.2. Взаємодія Zr(IV) з Морином у присутності оксалату у розчині .....	130
4.3. Взаємодія Zr(IV) з Морином у присутності оксалатвмісних лікарських засобів .....	143
4.4. Взаємодія Zr(IV) з Морином у присутності тартрату у розчині .....	148
РОЗДІЛ 5. ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ФЛУОРИДУ, ОКСАЛАТУ І ТАРТРАТУ В ОБ'ЄКТАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ .....	159
5.1. СПЕКТРОСКОПІЧНІ І ВТ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ .....	159
5.1.1 Визначення флуориду у питній воді .....	159
5.1.2 Визначення флуориду у слині .....	163
5.1.3. Визначення флуориду у засобах догляду за ротовою порожниною, біологічно-активних добавках, фторовано-йодованій солі .....	165
5.1.4. Визначення флуориду у чайних напоях ФЛ методом .....	169
5.2. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТУ ТА ЙОГО СОЛЕЙ .....	174
5.2.1. Визначення оксалату в сечі .....	174
5.2.2. Визначення нафтидрофурилгідрооксалату та есциталопрам оксалату .....	175
5.4. Визначення тартрату в бутильованих водах та солодощах .....	177
ВИСНОВКИ .....	182
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	184
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ .....	206
Додаток А .....	209
Додаток Б .....	211
Додаток В .....	214
Додаток Д .....	217
Додаток Е .....	219
Додаток Ж .....	220

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ**

R	-Морин;
a	-ємність сорбенту за адсорбатом, моль/г;
AB	-аналітичний відгук;
AK	-Алізарин комплексон;
ALЗ	-Алізарин;
Ap I	-Арсеназо I;
BT	-візуальний тест;
ГГ	-градувальний графік;
ГДК	-гранично допустима концентрація;
ГХ	-газова хроматографія;
ДМСО	-диметилсульфоксид;
ЕДТА	-етилендіамінтетраоцтова кислота;
ЕСЦ	-есциталопрам оксалат;
ІХ	-іонна хроматографія;
КГ	-ксерогель;
СГ	-силікагель;
СДВ	-спектроскопія дифузного відбиття;
СФ	-спектрофотометрія;
МВ	-межа виявлення;
НФГ	-нафтидрофурил гідрооксалат;
ОЛК	-одноріднолігандний комплекс;
ПАР	-поверхнево-активна речовина;
ПТ	-потенціометрія;
РЛК	-різнолігандний комплекс;
РХ	-рідинна хроматографія;
ТНОДА	-тринонілоктадециламоній йодид;
ТДАБ	-тетрадециламоній бромід;
ТСФ	-твердофазна спектрофотометрія;
ТФЛ	-твердофазна флюоресценція;
УФ	-ультрафіолетовий;
ФЛ	-флюоресценція;
ХЛ	-хемілюмінесценція;
ЧАС	-четвертинна амонієва сіль;
ЦТМАБ	-цетилтриметиламоній бромід;
ЦПХ	-цетилпіридиній хлорид.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Флуориди, оксалати і тартрати є важливими біоаніонами для людського життя та здоров'я і широко використовуються у харчовій та фармацевтичній промисловостях.

Відсутність флуориду в організмі спричиняє пожовтіння зубів, гіпосироїзм, ламкість кісток і зубів, остеопороз. З метою запобігання цих порушень його часто додають до зубних паст, дієтичних добавок, питних вод, молока, харчових солей. Разом з тим, флуорид є досить токсичним, і при довготривалому прийомі викликає флюороз, та вражає різні органи, зокрема мозок. Летальна доза аніону становить 75 мг/кг тіла [1]. Варто зазначити, що флуорид входить до складу рослинної сировини та природних вод. Поєднання споживання такої сировини разом з флуорованою водою чи іншими флуорованими продуктами призводить до надходження до організму небезпечної кількості мікроелементу. На даний момент жодна міжнародна організація не регулює вміст флуориду в продуктах харчування, а стандарти відсутні.

Фізіологічне значення оксалатів для людини вивчене недостатньо. Наявність надлишкового рівня аніону в організмі призводить до ряду метаболічних порушень, захворювань нирок та сечовивідних шляхів. Діагностику та етіологічні дослідження цих захворювань проводять шляхом аналізу біологічних рідин на вміст оксалату.

Тартрати широко застосовуються в харчовій промисловості як регулятори кислотності, згущувачі, емульгатори і консерванти. Проте перевищення допустимої норми (30 мг на кілограм маси тіла) може значно нашкодити здоров'ю людини.

Крім того, флуориди, оксалати і тартрати досить широко використовуються у фармацевтичній промисловості. Так, флуориди входять до складу біологічно-активних добавок, а оксалати і тартрати містяться у фармацевтичних препаратах як протиіони до діючих речовин. Методики визначення лікарської форми за

аніоном є простішими та дешевшими, а неорганічні аніони на відміну від органічних катіонів не зазнають біоперетворень в організмі людини.

Тому наявність зручних, чутливих, точних та дешевих методів визначення флуоридів, оксалатів і тартратів в різноманітних об'єктах є необхідною передумовою проведення клінічних досліджень, рутинних аналізів та контролю якості сировини та продукції на харчовому чи фармацевтичному виробництвах.

Для визначення таких аніонів широко використовуються методики непрямого фотометричного визначення. Однак вони є недостатньо чутливими, а отже малопридатними для аналізу складних зразків, зокрема харчових продуктів, напоїв і біологічних рідин.

Більш чутливими та вибірковими у випадку флуориду є методики з використанням як аналітичних форм різнолігандних комплексів (РЛК) La(III)/Ce(III).

Поєднання операцій концентрування на поверхні високодисперсних кремнеземів з детектуванням безпосередньо у фазі концентрату сучасними спектроскопічними методами також сприяє підвищенню чутливості та екобезпечності визначення аніонів.

Іншим шляхом підвищення чутливості методик є використання прямої і непрямой флюоресцентної спектроскопії, де як аналітичні форми використовуються одноріднолігандні комплекси і РЛК високозарядних іонів металів.

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

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**  
Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського

національного університету імені Тараса Шевченка у відповідності з науково-дослідною тематикою кафедри аналітичної хімії та держбюджетних тем: № 11БФ037-04П “Органомінеральні наноматеріали та супрамолекулярні системи для вилучення, концентрування та визначення аналітів різної природи” (№ держреєстрації 0111U006261), № 14БП037-02 “Люмінесцентні і хромофорні зонди, наноматеріали, органомінеральні й фітосорбенти для технологічних цілей та біо-, еко- й клінічного аналізу” (№ держреєстрації 0114U003554), № 16БП037-05 “Новітні оптичні, електрохімічні і супрамолекулярні наноструктуровані сенсорні системи для екоаналітичних та медикобіологічних цілей” (№ 0116U002557).

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

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- дослідити взаємодію полівалентних металів: Zr(IV), Ce(III) та La(III) з Арсеназо I, Алізарин комплексом за відсутності та у присутності  $F^-$  у розчині;
- встановити склад і оцінити стійкість утворених одноріднолігандних та різнолігандних комплексів;
- обґрунтувати вибір модифікаторів кремнеземної матриці для вилучення індикаторних комплексів та (або) продуктів їх взаємодії з флуоридом;
- встановити закономірності вилучення модифікованими четвертинними амонієвими солями сорбентами одноріднолігандних комплексів Zr(IV) з Арсеназо I та Ce(III) і La(III) з Алізарин комплексом та різнолігандних комплексів Ce(III) і La(III) з Алізарин комплексом та флуоридом;
- розробити гетерогенні індикаторні системи для визначення флуориду;

- дослідити взаємодію Zr(IV) з Морином за відсутності та у присутності флуориду, оксалату, тартрату;
- дослідити вплив на флюоресценцію комплексу Zr(IV) з Морином солей оксалату з органічними катіонами;
- розробити методики твердофазно-спектрофотометричного, флюоресцентного та візуального тест-визначення мікрокількостей флуориду, оксалату, тартрату, солей оксалату з органічними катіонами;
- провести апробацію розроблених методик на таких об'єктах, як продукти харчування, засоби догляду за ротовою порожниною, біологічні рідини і фармацевтичні препарати.

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

**Предмет дослідження:** хіміко-аналітичні властивості комплексів полівалентних металів (Zr(IV), La(III), Ce(III)) з органічними реагентами (Морин, Арсеназо I, Алізарин комплексон) у розчині та на поверхні модифікованих четвертинними амонійними солями кремнеземів, як індикаторних систем для спектрофотометричного, флюоресцентного і візуального тест-визначення флуориду, оксалату, тартрату.

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

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

від силікагелю іммобілізований на аеросилі  $Zr(OH)_3H_2X^{3-}$  руйнується при обробці його розчином флуориду.

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

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

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

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

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

**Практичне значення одержаних результатів.** На основі іммобілізованого на модифікованому ЧАС аеросилі індикаторного комплексу  $Zr(IV)$  з Арсеназо I розроблено методику твердофазно-спектрофотометричного визначення флуориду

у бутильованій воді, засобах догляду за ротовою порожниною, біологічно-активних добавках. З використанням іммобілізованих різнолігандних комплексів  $\text{Ce(III)}$ ,  $\text{La(III)}$  з Алізарин комплексом та флуоридом розроблено методики твердофазно-спектрометричного та візуального тест-визначення флуориду у природній та бутильованій воді і слині. Завдяки концентруванню індикаторного комплексу вдвічі збільшено чутливість і експресність визначення порівняно з реакціями у розчині. Запропонована методика визначення флуориду у зубній пасті та воді є на порядок, а у слині – на 1,5 порядки чутливішою, порівняно із відомою аналогічною методикою для цих об'єктів. Розроблено кольорову тест-шкалу для експрес контролю вмісту флуориду в природних водах.

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

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

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

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

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

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ФЛУОРИДУ, ОКСАЛАТУ, ТАРТРАТУ

#### 1.1. ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ

В невеликих кількостях флуорид є життєво необхідним для здоров'я людини. Відсутність цього елемента може спричиняти пожовтіння зубів, гіпосироїзм або ламкість кісток і зубів. Тому його часто додають до зубних паст (5-30 мг/г), дієтичних добавок (1,0 мг/таблетка), питних вод (0,5-1,5 мг/л), молока (0,3 мг/100 г), харчових солей (250-350 мг/кг), як інгредієнт, що запобігає цим порушенням. Водночас при передозуванні спостерігаються нудота, блювота, слинотеча, діарея. Концентрація флуориду понад 1,5 мг/л призводить до розвитку флюорозу. Летальна доза флуориду становить 75 мг/кг тіла [1]. Для визначення флуориду в продуктах харчування, засобах догляду за ротовою порожниною та біологічних рідинах використовують хроматографічні, потенціометричні (ПТ), спектрофотометричні (СФ), флюоресцентні (ФЛ) і кінетичні методи.

**Хроматографічне визначення флуориду.** В літературі існує значна кількість публікацій, що пропонують для визначення флуориду використовувати хроматографічні методи [2-9]. В багатьох випадках хроматографія відрізняється рядом переваг таких як, висока чутливість та селективність. Проте метод має такі недоліки, як висока вартість аналізу, обумовлена необхідністю залучення висококваліфікованого персоналу та високою вартістю обладнання, а також довготривала пробопідготовка (дериватизація, екстракція, попереднє розділення).

**Іонна хроматографія.** Класичним методом для визначення одних аніонів у присутності інших є іонна хроматографія. Так, для розділення аніонів з метою подальшого визначення флуориду запропонована колонка Shimpack IC-A1 (4,6×100 мм) з фталатним буфером як елюентом. Діапазон визначуваних концентрацій становить (0,01-300) мг/л, розрахована за 3s-критерієм межа виявлення – 0,004 мг/л. Методика була використана для визначення флуориду в сечових каменях. Пробопідготовка включає в себе розчинення мінеральних

органічних речовин у концентрованій соляній кислоті та подальше розбавлення деіонізованою водою. Наступним етапом є видалення іонів кальцію та магнію шляхом додавання катіоніту КУ-2 в Н-формі та фільтрування крізь мембранний фільтр. Методика дає можливість одночасно з флуоридом визначати хлорид, нітрат, фосфат, сульфат та іони оксалату. Час аналізу становить 60 хв. Перевагою методу є невелика кількість зразка для аналізу – 5 мг [2].

У роботі [3] для визначення флуориду використовувалися колонки на основі аніонообмінників з різними матрицями: кополімер етилвінілбензену з дивінілбенzenом (1), метил акрилат (2) та полівінілалкогольний гель (3). Як елюент застосовували суміш  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  та  $\text{NaHCO}_3$ . Межі виявлення на різних покриттях становили 0,015; 0,030 та 0,014 мг/л відповідно.

Іонна хроматографія використовується для визначення вмісту флуориду у молоці [4]. Метод включає стадії мікроекстракції для концентрування аніону, генерації фтороводню та поглинання його лужними мікрокраплинами в просторі над водним зразком з утворенням натрію флуориду. Коефіцієнт вилучення становить 97 і досягається за 15 хв. Робочий діапазон визначуваних концентрацій флуориду становить (0,010–2,0) г/л, межа виявлення – 0,0038 мг/л.

Метод іонної хроматографії запропоновано також для контролю вмісту флуориду у біологічних рідинах [5]. Розділення проводиться на аніонообмінній колонці з низькопровідною рухомою фазою. Межа виявлення, розрахована за 3S-критерієм, становить 1 нг. Час аналізу – 3,5 хв. Придатність методу була продемонстрована при аналізі засобів для догляду за ротовою порожниною, а також слини та сироватки крові. Ступінь повернення іонів флуориду в біологічних рідинах варіюється в межах (91,7 – 110,1)%. Запропонований метод характеризується достатньою селективністю і чутливістю.

Як бачимо використання іонної хроматографії для визначення флуориду через недостатню вибірковість в більшості випадків вимагає кропіткої пробопідготовки. Більшою селективністю, порівняно з іонною хроматографією, характеризуються газова та рідинна хроматографія. Однак, таких методик існує не

багато і вони рідко використовуються при визначенні флуориду, що обумовлено високою вартістю обладнання та реагентів.

**Газова хроматографія.** Для визначення флуориду в сечі і крові людини в разі отруєння плавиковою кислотою запропоновано метод газової хроматографії [6]. Для цього флуорид піддають реакції алкілування з пентафторбензилбромідом в суміші ацетону і фосфатного буферу (рН=6,8). Отриману сполуку аналізують у маспектрометрі з електронним ударом. Межа виявлення становить 0,5 мг/л. Лінійність градуувального графіку (ГГ) зберігалася в діапазоні концентрацій (1,0 –100) мг/л. Відносне стандартне відхилення не більше 10%.

У роботі [7] для визначення флуориду пропонується використовувати, як дериватизуючий агент, розчин пентафлуорбензилп-толуенсульфонату в дихлорметані у присутності краун-етерів, які зв'язують йони металів та амонію. Процедура дериватизації триває 90 хв, після чого проводиться інжектування. Розділення відбувається на неполярній фазі. Межа виявлення становить 0,25 мМ.

Методом газової хроматографії з полуменево-іонізаційним детектором визначають вміст флуориду в зубній пасті [8]. При пробопідготовці використовують твердофазну мікроекстракцію. Термодесорбція проводиться безпосередньо в інжекторі. Час елементовизначення становить – 30 хв. Лінійність ГГ зберігається в межах (0,25 – 1,25) мг флуориду в пробі.

**Рідинна хроматографія.** Запропонована методика визначення флуориду за допомогою ВЕРХ із використанням комплексу La (III) з Алізарин комплексом [9]. До проби додають розчин комплексу, триетиламін, витримують впродовж 10 хв і інжектують. Розділення проводять на октадецильній колонці, використовуючи як рухому фазу суміш вода - метанол (81 : 19). Детектор – фотодіодний (568 нм). Лінійність ГГ зберігається в межах концентрацій (1 – 150) мг/мл, межа виявлення– 0,2 мг/мл.

Використання хроматографічних методик дає можливість визначати флуорид у присутності інших аніонів та більшості катіонів, однак часто потребує попередньої екстракції та (або) дериватизації. Також хроматографічні методи

зазвичай мають задовільну чутливість і лінійний діапазон у межах 2-3-х порядків. Але ці методи не можна використовувати поза межами лабораторії, крім цього вони вимагають дорогого обладнання та спеціальних навичок працівника. При використанні газової хроматографії доводиться застосовувати попередню дериватизацію проби, що робить аналіз тривалішим та трудоемнішим.

**Електрохімічне визначення флуориду.** Серед електрохімічних методів найбільш широко для визначення флуориду використовується потенціометрія.

Потенціометричний метод із використанням флуор-селективного електроду на основі гомогенного  $\text{LaF}_3$  є стандартним для визначення аніону [10, 11]. Конструкція електроду нагадує скляний, однак замість скляної мембрани в ньому використовується мембрана з монокристалу лантан флуориду, легованого Європієм. Результати вимірювань суттєво залежать від рН розчину. В кислому середовищі флуорид протонується іонами  $\text{H}^+$ , в лужних розчинах визначенню заважає надлишок гідроксо-груп. В розбавлених розчинах оптимальним робочим інтервалом є рН=6-8. Неіонні сполуки, Ферум, борати та силікати практично не впливають на потенціал електроду. Потенціометричному визначенню флуориду заважають  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Be(II)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$  та  $\text{Ti(IV)}$ , оскільки вони утворюють стійкі флуоридні комплекси. Для підтримки сталої іонної сили було рекомендовано використовувати буфер, що містить оцтову кислоту і натрію цитрат.

До недоліків методу можна віднести низьку точність. Помилка може досягати 10%. Потенціометричне титрування, як правило, характеризується більш високою точністю порівняно з прямою потенціометрією та менше залежить від умов зовнішнього середовища, але є менш чутливим [12].

Хороших результатів було досягнуто при потенціометричному визначенні флуориду з попереднім концентруванням з кислого розчину (рН=4,8) на неорганічному аніоніті  $\text{ZrO}_2$ . Десорбцію з іонообмінника в розчин здійснюють при рН=13, а нейтралізують хлоридною кислотою і проводять потенціометричне детектування з використанням флуор-селективного електроду. Межа виявлення становить  $3 \cdot 10^{-9}$  моль/л. Нітрати, сульфати та галогеніди лужних та

лужноземельних металів, що містяться у природних водах, не заважають визначенню навіть при високих концентраціях. Заважають  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  [13].

Кращі метрологічні характеристики має флуор-селективний електрод з рідким внутрішнім контактом [14]. МВ становить 20 мкг/л.

Для визначення флуориду було розроблено твердотільний іон-селективний електрод з хорошими аналітичними характеристиками, який складається з 70%  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 10%  $\text{Cu}_2\text{S}$  і 20%  $\text{CaF}_2$ . Аналітично корисна зміна потенціалу спостерігається в межах концентрацій флуориду  $10^{-6}$ – $10^{-1}$  моль/л. Електрод працює у інтервалі  $\text{pH}=1$ -8. Такі катіони, як  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  та аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{PO}_4^{3-}$  суттєво не заважають. Вимірювання проводять при кімнатній температурі та сталій іонній силі. Час відгуку становить 60 с. Електрод знайшов застосування для визначення  $\text{F}^-$  в стічних та природних водах [15].

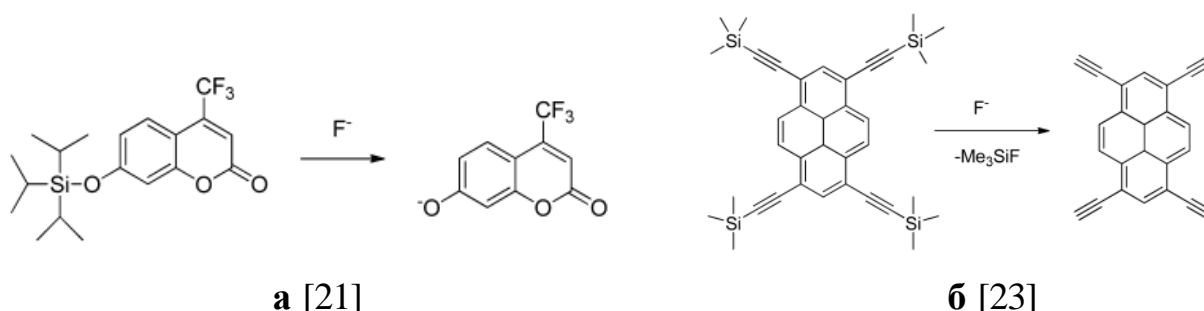
Отже, завдяки селективності та широкому лінійному діапазону потенціометричні методики широко застосовуються для визначення  $\text{F}^-$ . Однак, низька точність, необхідність дотримання сталої температури та йонної сили обмежує застосування таких методик в еко- та біо-аналізах, а також на місці відбору проби.

**Молекулярно-спектрометричне визначення флуориду.** Останнім часом зростає інтерес до розробки СФ та ФЛ методик визначення флуориду, що обумовлене їх простотою, високою чутливістю та здатністю до мініатюризації і використання на місці відбору проби.

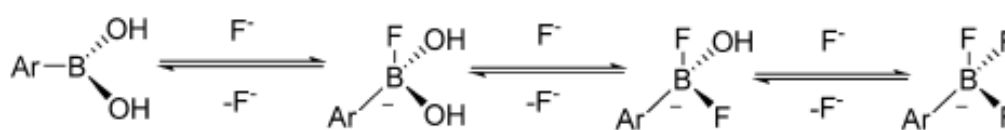
Значна кількість оглядів літератури присвячена синтезу органічних реагентів для оптичних хемосенсорів для визначення  $\text{F}^-$  [16-19]. Використання флуорид-чутливих рецепторів характеризується високою чутливістю (МВ (0,05-50) мкмоль/л). До недоліків слід віднести схожість «поведінки» флуориду з деякими аніонами.

Один з підходів при розробці таких рецепторів базується на унікальній взаємодії між  $\text{F}^-$  та кислотами Льюїса. Перший тип цих взаємодій полягає у руйнуванні флуоридом  $\text{Si-O}$  [20-22] (рис. 1.1, а) та  $\text{Si-C}$  [23] (рис. 1.1, б) зв'язку, такі реакції є швидкими і необоротними. Інший тип взаємодій базується на

здатності  $F^-$  взаємодіяти з боратпохідними з утворенням флуороборатних аніонів [24-26] (рис. 1.2). Утворення зв'язків Si-F та Si-B призводить до перетворення оптично неактивних вихідних речовин на флуорофорні та хромофорні системи.

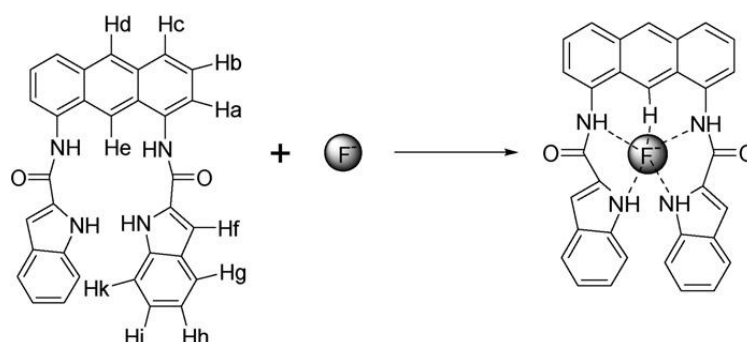


**Рис.1.1.** Механізми реакцій руйнування флуоридом зв'язків Si-O (а) та Si-C (б)



**Рис.1.2.** Механізм зв'язування флуориду похідними борної кислоти [24]

Іншим підходом до розробки флуорид-чутливих рецепторів є використання донорів-водню, до яких відносять похідні сечовини [27], тіосечовини [28], амідів [29], сульфоамідів [30], імідазолів [31], індолів [32], піролів [33], основ Шиффа [34]. При зв'язуванні  $F^-$  з таким типом речовин спостерігається поява або зникнення флюоресценції (кольору) вихідної речовини. Наприклад, для визначення  $F^-$  було синтезовано рецептор для ФЛ сенсору шляхом конденсації 1,8-антрацену діаміну і індол-2-карбонової кислоти [35]. При змішуванні  $F^-$  та рецептору у суміші розчинників ДМСО: $CH_2Cl_2$  (1:9) збільшується інтенсивність флюоресценції. Показано, що утворюється комплекс складу 1:1, у якому флуорид зв'язаний не тільки з N-H від аміду, але і з індол N-H та 9-N антрацену (рис.1.3).



**Рис.1.3.** Схема зв'язування синтезованого рецептору з флуоридом [35]

Також для СФ та ФЛ визначення флуориду використовують реакції руйнування флуоридом забарвлених та флюоресціюючих комплексів Zr(IV), Al(III), Th(IV) та Fe(III) з органічними реагентами.

**Спектрофотометрія.** Руйнування забарвленого комплексу Zr(IV) з Алізариновим червоним С у присутності флуориду покладено в основу його непрямого СФ визначення у фруктах, овочах та ґрунті [10, 36]. Методика дозволяє визначати флуорид у зразках при його вмісті (0,1-1,0) мг. Метод є недостатньо вибіркоким, оскільки знебарвлення комплексу також відбувається у присутності фосфату, арсенату, сульфату, тіосульфату, оксалату. Однак простота процедури визначення робить його перспективним для рутинного аналізу.

Комплекс Zr(IV) з Силохромціаніном Р також використовують для непрямого СФ визначення флуориду [10]. Концентрацію іону вимірюють за зменшенням світлопоглинання комплексу при довжині хвилі 540 нм (МВ=0,5 мг/л). До переваг методу слід віднести простоту виконання, експресність та можливість проведення експерименту в сильно кислих розчинах. Недоліком даної методики є нестабільність забарвлення комплексу у часі. Визначенню заважають катіони, з якими флуорид також утворює стійкі комплекси, зокрема Fe(III), Al(III) та аніони, що утворюють стійкі комплекси з Цирконієм, а саме сульфати, цитрати, фосфати, тартрати, оксалати.

Для визначення (0,08-1,4) мг/л флуориду використовують руйнування комплексу Al(III) з Ксиленоловим оранжевим [37]. Оптимальне для проведення реакції рН становить 5,2. Заважаючий вплив Fe(III) усувають шляхом додавання аскорбінової кислоти. Іони Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> заважаючого впливу не чинять.

Знебарвлення різнолігандного комплексу (РЛК) Th(IV) з Бромкрезоловим оранжевим та цетилпіридиній бромідом (ЦПБ) у присутності флуориду покладено в основу чутливої (МВ=0,02 мг/л) непрямої СФ методики його визначення [38]. Оптимальне рН знаходиться у межах 0,5-1,0. Така кислотність середовища допомагає уникнути заважаючого впливу Al(III), Be(II) та фосфатів. Однак у зразках, що містять фосфати у значних кількостях, використовують маскування

останніх аргентумом нітратом. Заважаючого впливу Fe(III) позбуваються, додаючи L-аскорбінову кислоту. Лінійність ГГ спостерігається у межах концентрацій флуориду (0,03-3,0) мг/л. Індикаторну систему використовують також для спектрофотометричного титрування, при цьому МВ (0,01 мг/л) знижується у 15 разів, порівняно зі спектрофотометричним визначенням.

Для непрямого СФ визначення флуориду у стоматологічних препаратах (зубна паста, стоматологічний гель) запропонована індикаторна система Fe(III)-метилсаліцилат при рН=1-3 [39]. Визначенню заважають оксалати, тартрати, фосфати, сульфати, цитрати, карбонати, молочна кислота. Методика характеризується хорошою прецизійністю – (100±2,33)% Діапазон визначуваних концентрацій знаходиться у межах (10-80) мг/л.

Також для СФ визначення флуориду запропоновані магнітні наночастинки ферум оксиду [40]. Флуорид концентрують на поверхні наночастинок з розчину, що містить також феруму (III) хлорид. Після цього сорбент промивають 1 М розчином натрію гідроксиду для десорбції флуориду. Отриманий розчин нейтралізують нітратною кислотою і додають реакційну суміш (FeCl<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>SCN). Метод базується на знебарвленні у присутності флуориду комплексу Fe(III) з тіоціанатом. Робочий діапазон визначення флуориду знаходиться в межах (0,040-1,250) мг/л. Межа виявлення становить 0,015 мг/л.

Більшою чутливістю (МВ=0,04 мг/л) порівняно з непрямими методиками характеризуються прямі методики визначення F<sup>-</sup>, що базуються на утворенні у його присутності різнолігандних комплексів, зокрема за участю La(III) або Ce(III) та Алізаринкомплексону [41-43]. Заміщення молекули води у координаційній сфері металу одноріднолігандних комплексів на F<sup>-</sup> супроводжується значним батохромним зсувом у спектрі поглинання [41, 44]. Основним недоліком методик є повільне (впродовж 2-х год) утворення різнолігандного комплексу [44]. Додавання органічних розчинників (ацетону, ацетонітрилу тощо) пришвидшує реакцію майже у 10 разів. При цьому також спостерігається двократне підвищення чутливості (МВ=0,02 мг/л) [42, 43, 45].

До основних недоліків СФ методик визначення флуориду слід віднести відносно невисоку чутливість, незадовільну вибірковість та нестійкість забарвлення у часі, що обмежує їх застосування в аналізі складних біологічних об'єктів та продуктів харчування.

**Твердофазна спектrophотометрія (ТСФ) та візуальне тест (ВТ) визначення флуориду.** Концентрування аналітичних форм на твердих носіях різної природи, а саме пінополіуретані [46], целюлозі [47, 48], силікагелі (СГ) [49-51], ксерогелі [52] з подальшим візуальним або спектроскопічним детектуванням безпосередньо у фазі концентрату, сприяє підвищенню чутливості та вибірковості методик, а також відкриває можливість для розробки експресних візуальних тест-шкал.

Так, для ТСФ визначення  $F^-$  використовують іммобілізований на пінополіуретані комплекс  $Fe(III)$  з тїоціанатом [46]. Флуорид знебарвлює комплекс при рН 2,8 – 3,0. Аналітичний сигнал детектують за допомогою спектроскопії дифузного відбиття. Межа виявлення  $F^-$  за даною методикою становить 1 мг/л. Визначенню заважають  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , оксалати та цитрати.

Руйнування флуоридом закріпленого на модифікованому тринонілоктадециламоній йодидом СГ комплексу  $Zr(IV)$  з метилтимоловим синім покладено в основу ТСФ та ВТ-визначення  $F^-$  у зубній пасті, мінеральній воді та слині [49]. Отримані аналітичні форми стабільні впродовж декількох місяців. Оптимальне рН для визначення флуориду у розчині становить 1,5-1,6. Метод характеризується задовільною селективністю, заважаючий вплив  $Bi(III)$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  усувають, додаючи до розчину аскорбінову кислоту та барію хлорид, вплив органічних речовин – за допомогою ультразвуку. МВ  $F^-$  становить 0,3 мг/л.

В основу сорбційно-спектроскопічної методики покладено реакцію руйнування флуоридом комплексу  $Th(IV)$  з Арсеназо I, сорбованого на поверхні Силохрому С-120 [51]. Реакцію проводили за відсутності та у присутності цетилпіридиній броміду. Присутність у системі поверхнево-активної речовини збільшує чутливість визначення флуориду у 3 рази (МВ=0,08 мг/мл). Оптимальне

pH становить 1,7, рівновага встановлюється впродовж 5 хвилин. Методику апробовано при визначенні флуориду у воді та зубній пасті.

Для ТСФ та ВТ визначення флуориду використано індикаторні порошки та трубки [52]. Методики ґрунтуються на нековалентній іммобілізації Алізаринового червоного, Ксиленолового оранжевого та Арсеназо I шляхом включення їх до ксерогелевої кремнієвої кислоти з подальшою взаємодією з Zr(IV) та флуоридом. Реакцію проводили двома способами: 1) модифікований сорбент перемішували з розчином Zr(IV), а потім отриману форму обробляли розчином флуориду; 2) модифікований сорбент перемішували з розчином, що містив як Zr(IV), так і флуорид. У першому випадку стале значення світлопоглинання встановлювалося після 50 хв контакту фаз, в другому – впродовж 30 хв. Оптичну густину мокрого сорбенту вимірювали проти не модифікованого кремнезему. Для визначення флуориду найкраще проявила себе система за участю Ксиленолового оранжевого. Визначенню заважають Fe(III) (40 мг/л), Mg(80 мг/л), Al(30 мг/л),  $\text{CO}_3^{2-}$  (20 мг/л),  $\text{NO}_3^-$  (50 мг/л),  $\text{SO}_4^{2-}$  (200 мг/л), Ca (200 мг/л), K (1500 мг/л), Na (1500 мг/л). Межа виявлення флуориду становить 0,5 мг/л. Діапазон визначуваних концентрацій знаходиться в межах (1,0–10,0) мг/л.

Для напівкількісного контролю вмісту флуоридів у воді також знайшли застосування індикаторні системи Quantofix. В їх основі лежить реакція знебарвлення у присутності флуориду комплексу Алюмінію з органічними реагентами. Визначенню заважають хлориди і броміди. Межа виявлення становить 0,2 мг/л [53].

Індикаторний папір із закріпленими хромогенними діазосполуками, що містять як донорні, так і акцепторні групи, запропоновано для тест-визначення флуориду [47]. У присутності  $\text{F}^-$  зміна забарвлення тест-системи відбувається в середовищі  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Інші аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  не заважають визначенню. Межа виявлення флуориду становить близько 100 ppm (0,1 г/л). Методику апробовано при визначенні флуориду у воді та зубній пасті.

Також, для тест-визначення флуориду, пропонують знебарвлення у присутності аніону іммобілізованих на папері цирконій-алізаринового та лантан-

алізаринового лаків [48, 50, 53]. При порівнянні кольору обробленого досліджуваним розчином індикаторного папірця з іммобілізованим на ньому цирконій-алізариновим лаком зі стандартною тест-шкалою чутливість є не високою ( $MV=20$  мг/л). Як аналітичний відгук використовують також довжину знебарвленої зони вклеєної у полімерну плівку індикаторної тест-смуги. У такому випадку межі виявлення значно менші та становлять 0,5 та 0,1 мг/л для цирконій-алізаринового та лантан-алізаринового лаків відповідно. У випадку використання як матриці для іммобілізації алізарину силікагелю, чутливість визначення флуориду вдалося збільшити у 100 разів [50]. Визначенню заважають оксикислоти такі як оксалатна, тартратна, тощо.

ТСФ методи є точними, простими та експресними, тому знайшли широке застосування в аналітичній хімії флуориду. Однак, вони характеризуються недостатніми вибірковістю та чутливістю при визначенні флуориду в складних матрицях. Більшою чутливістю порівняно зі спектрофотометричними методиками визначення флуориду характеризуються флюоресцентні.

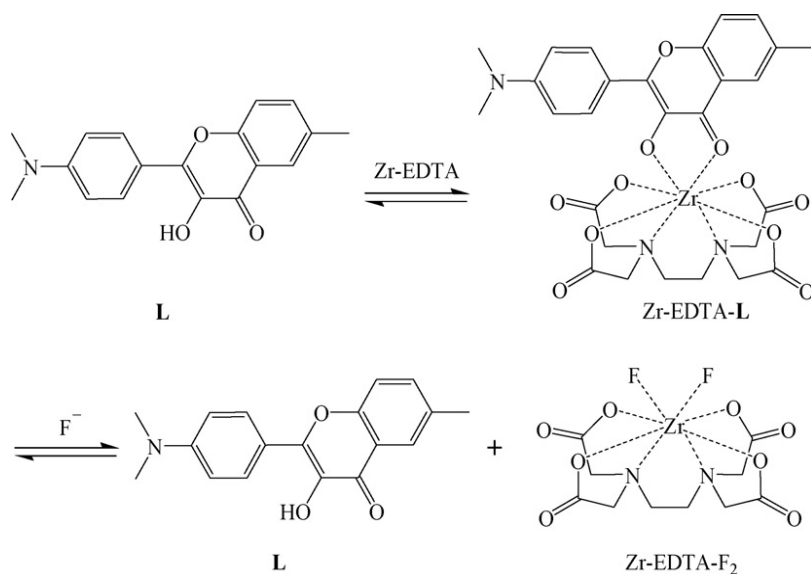
**Флюоресценція.** Руйнування флуоридом комплексів Торію [54, 55] та Алюмінію [56] з Морином покладено в основу методик непрямого флюоресцентного визначення аніону. Методики характеризуються простотою виконання та дають можливість визначати флуорид в субмікромолярних кількостях, однак є досить не селективними. У випадку використання комплексу Th(IV) з Морином процедура автоматизована для визначення флуориду в біологічних рідинах і включає попереднє відділення флуориду шляхом його відгонки у вигляді фтороводневої кислоти.

Запропонована непряма флюоресцентна методика визначення флуориду, що базується на руйнуванні у його присутності комплексу Al(III) з Алізариновим червоним С. Інші аніони впливають на аналітичний відгук мінімально. ГГ лінійний у діапазоні концентрацій (5– 300) мкмоль/л,  $MV$  становить 0,1 мг/л [57].

Руйнування флуоридом РЛК Zr(IV) з етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТА) та 8-оксихіноліном покладено в основу його визначення [58]. Взаємодія супроводжується заміщенням молекули 8-оксихіноліну на флуорид, що

супроводжується зменшенням інтенсивності флюоресценції ( $\lambda_{\max}=532$  нм) вихідного РЛК. Лінійність ГГ зберігається в межах (0,6 – 800) мкмоль/л.

Авторами [59] для визначення флуориду запропоновано таблетку, що готується пресуванням порошку комплексу Zr(IV)-ЕДТА з 3-гідрокси-2'-флавоном та буферною сумішшю. При її розчиненні у воді спостерігається інтенсивна синя флюоресценція ( $\lambda_{\max} = 460$  нм), яка зменшується при додаванні флуориду. Система забезпечує просте, швидке і селективне визначення аніону в діапазоні концентрацій (5–1000) мкмоль/л.



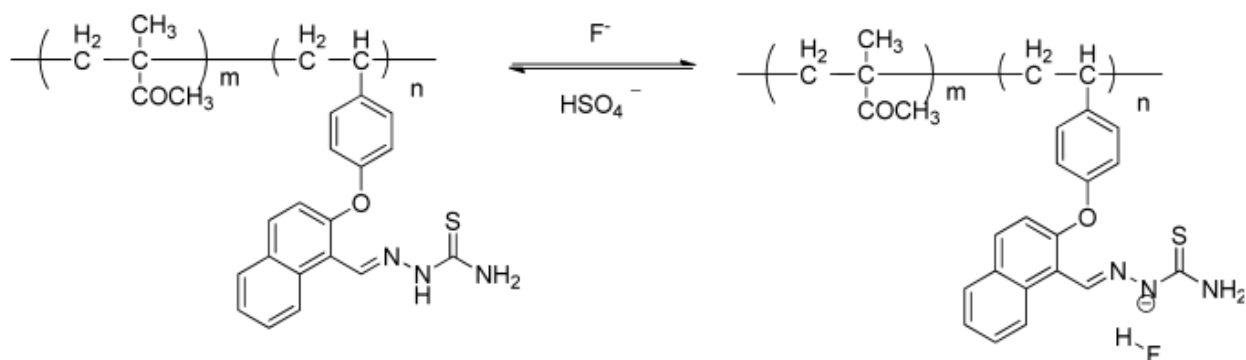
**Рис.1.4.** Взаємодія між Zr(IV)-ЕДТА-L та флуоридом у водному розчині

Для визначення флуориду було запропоновано РЛК Zr(IV) з ЕДТА та 4'-N,N-диметиламіно-6-метил-3-гідроксифлавоном (L) [60]. Інтенсивність флюоресценції комплексу значно зменшується при додаванні флуориду внаслідок заміщення L на флуорид (рис. 1.4). Є відомості про використання іншого похідного 3-гідроксифлавоноу

для визначення флуориду за аналогічною взаємодією [61]. Такі конкурентні аніони, як Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> і H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> не викликають будь-яких помітних змін аналітичного відгуку.

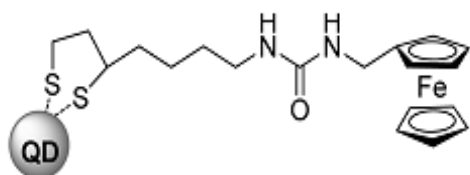
Розроблені флюоресцентні методики прямого визначення флуориду (за утворенням РЛК). Наприклад, Al(III) утворює з 5-гідроксифлавоном в метанолі флюоресціюючий комплекс. Взаємодія його з флуоридом зумовлює підвищення флюоресценції, а потім її зниження при значних концентраціях аніону. Дві лінійні ділянки забезпечують кількісну оцінку вмісту флуориду в інтервалі концентрацій (50–700) мкмоль/л [62].

**Твердофазна флуоресценція.** Протягом останнього десятиліття збільшилася увага до синтезу полімерів на основі перелічених вище флуорид-активних речовин [63-65]. Використання як рецептору полімерної матриці характеризується такими перевагами порівняно з мономерною, як присутність кількох активних центрів та простота поєднання з трансдюсером. Наприклад, флуоресценція полімеру на основі нафталенового ланцюга та чутливого до флуориду похідного тіосечовини зменшується у присутності аніону і відновлюється при додаванні  $\text{HSO}_4^-$  (рис.1.5) [64].



**Рис.1.5.** Схема взаємодії  $\text{F}^-$  з флуорид-чутливим полімером [64]

Пряма твердофазно-флуоресцентна методика визначення флуориду базується на взаємодії  $\text{F}^-$  з іммобілізованим на полімері XAD-4 хелатом  $\text{Zr(IV)}$  з Кальцеїном синім. Збільшення флуоресценції обумовлюється утворенням на поверхні різнолігандного комплексу [65]. Діапазон визначуваних концентрацій знаходиться в межах (0,5 – 8,0) мг/л. Аналітичний відгук залежить від іонної сили розчину та температури, розміру частинок і щільності упаковки полімеру.

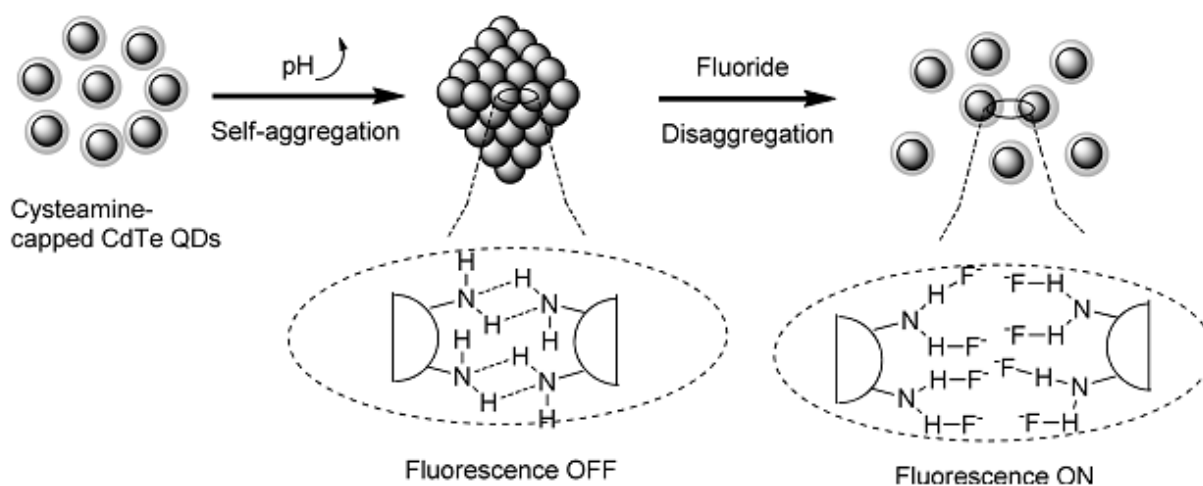


**Рис.1.6.** Будова рецептору на основі КТ [66]

Флуоресцентні напівпровідні нанокристали, які називають квантовими точками (КТ) характеризуються кращою фотостабільністю та у 100 разів вищою інтенсивністю випромінювання, ніж органічні барвники, тому їх використовують як чутливі матеріали для визначення флуориду. Було запропоновано рецептор [66] на основі фероцініл сечовини

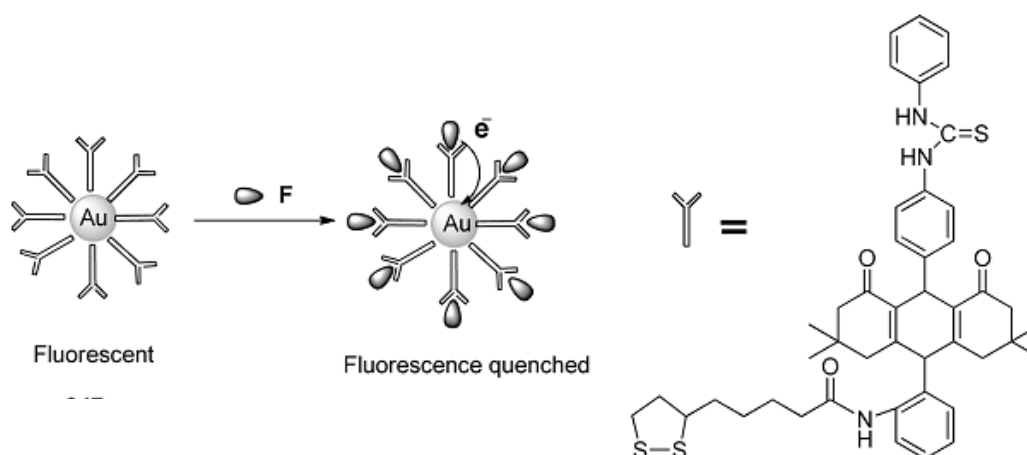
закріпленої на CdSe/ZnS КТ (рис. 1.6). Таке закріплення викликає гасіння флюоресценції КТ, що з'являється знову при додаванні розчину флуориду.

Покриті цистеїном CdTe КТ [67] здатні до самоагрегації шляхом утворення  $\text{NH}\cdots\text{N}$  зв'язків, що призводить до гасіння флюоресценції. Додавання до рецептору флуориду спричиняє дезагрегування КТ внаслідок утворення  $\text{NH}\cdots\text{F}$  зв'язків. Внаслідок цього відновлюється флюоресценція КТ (рис.1.7), що використовують для чутливого ( $\text{МВ}=5,0$  мкмоль/л) визначення флуориду.



**Рис.1.7.** Флюоресценція КТ, що базується на механізмі агрегації/дезагрегації [68].

Авторами [68] запропоновано матеріал для визначення флуориду на основі золотих наночастинок, функціоналізованих акридиндіонтіосечовиною. При додаванні аніону зменшується флюоресценція КТ, що обумовлено передачею електрона з флуориду на збуджений акридиндіон (рис.1.8).



**Рис.1.8.** Механізм гасіння флюоресценції КТ флуоридом [68]

Мезопоруватий силікагель є перспективною основою для розробки сенсорів через можливість багаторазового використання. А гомогенна поруватість та висока площа поверхні матеріалу дає можливість підвищити селективність та чутливість визначення. Так, у роботі [69] для визначення флуориду у зубній пасті запропоновано силікагель хімічно модифікований рядом флуорид-селективних реагентів.

Флуорид-селективний рецептор [70] на основі антрахінону закріплювали на поверхнях мезопоруватого силікагелю, наночастинках силікагелю та скляної пластинки золь-гель методом. При додаванні флуориду до отриманих матеріалів спостерігали зменшення інтенсивності флюоресценції. МВ у випадку використання мезопоруватого СГ становить 0,5 мкмоль/л. Методика використана для визначення флуориду в біологічних зразках.

Флюоресцентний рецептор (комплекс Tb(III)) закріплювали на поверхні СГ золь-гель методом [71]. Взаємодія отриманого матеріалу з розчином флуориду супроводжується зменшенням інтенсивності флюоресценції Tb(III) та збільшенням інтенсивності флюоресценції, що відповідає органічній молекулі. На основі цих ефектів запропонована методика визначення  $F^-$  (МВ=1,0 мкмоль/л)

**Кінетичні методи.** Флуорид здатен збільшувати швидкість утворення флюоресцентного комплексу Al(III) з Еріохром Червоним В у присутності гексаметилентетраміну, що було покладено в основу кінетичної методики його визначення. Запропоновано чутливий (МВ 0,01 мг/л) проточно-інжекційний метод з флюоресцентним детектором та діапазоном лінійності ГГ (1,0–200) мкмоль/л. Цей метод був успішно використаний для визначення флуориду у водопровідній та мінеральній водах [72].

В таблиці 1.1 наведено для порівняння деякі характеристики методик, розроблених для визначення флуориду.

Таблиця 1.1.

Деякі метрологічні характеристики відомих методик визначення флуориду

Метод	Індикаторна система/ сорбент	Діапазон	МВ	Об'єкт аналізу	Літера-тура
		мкмоль/л			
ІХ-УФ		0,01–2000	0,2	Сечові камені	[2]
		1,5–5,0	0,7	Робочі розчини	[3]
		0,5–100	0,2	Молоко	[4]
		2,0–30	1,0	Слина, кров	[5]
ГХ-МС		50–5000	25	Сеча і кров	[6]
		–	250	Робочі розчини	[7]
ГХ-ІІІ		10 – 20	6,0	Зубна паста	[8]
РХ-УФ		(5–800) · 10 <sup>4</sup>	1 · 10 <sup>4</sup>	Вода	[9]
ІІТ	Флуорид селективний електрод	5,0–500	1,0	Природні води	[12]
СФ	Zr(IV) – Алізариновий червоний С	300–3000	250	Фрукти, овочі, ґрунт	[36]
	Zr(IV) – Силохромціанін Р	3,0–10	2,5	Робочі розчини	[10]
	Al(III) – Ксиленоловий оранжевий	5,0–75	4,0	Робочі розчини	[37]
	Th(IV) – Бромкрезоловий-ЦПБ	1,5–160	1,0	Робочі розчини	[38]
	Fe(III) – Метилсаліцилат	500–4000	450	Стоматологія	[39]
	La(III) – Алізарин комплексон	2,5–50	2,0	Природні води	[44]
	La(III)– Алізарин комплексон, ацетон 23 %	2,0–30	1,0	Природні води	[44]
	Ce(III)– Алізарин комплексон, ацетон 20 %	2,0–26	1,0	Природні води	[42]
ТСФ	Fe(III) – тїоціанат/ поліпїноуретан	60–600	50	Робочі розчини	[46]
	Zr(IV) – Метилтїмоловий синій/ СГ	10–200	5,0	Зубна паста, вода, слина	[49]
	Zr(IV) – Алізарин/ силікагель	15–1000	10	Робочі розчини	[50]
	Th(IV) – Арсеназо І/ аеросил	15–50	10	Зубна паста, вода	[51]
	Th(IV) – Арсеназо І– ЦПБ/ Силохром С120	5,0–30	4,0		
	Zr(IV) – Ксиленоловий оранжевий/ ксерогель	50–500	25	Робочі розчини	[52]
ВТ	Хромогені діазосполуки/ папір	–	10	Вода, зубна паста	[47]
	Zr(IV) – Метилтїмоловий синій/ СГ	30–200	20	Зубна паста, вода, слина	[49]
	Zr(IV) – Алізарин/ папір	–	1000	Робочі розчини	[50]
ФЛ	Th(IV) – Морин	0,3–3,0	0,2	Біологічні рідини	[54, 55]
	Al(III) – Морин	0,3–8,0	0,1	Робочі розчини	[56]
	Al(III) – Алізарин червоний S	5,0–300	4,0	Робочі розчини	[57]
	Zr(IV)–2 ЕДТА –8-оксихінолін	0,6–800	0,6	Робочі розчини	[58]
	Zr(IV)-ЕДТА – 3-гідрокси-2'-флавіон	5,0–1000	5,0	Робочі розчини	[59]
	Zr(IV)-ЕДТА-4'-N,N-диметиламіно-6-метил-3-гідрокси флавіон	25-1000	15	Робочі розчини	[60]
	Al(III) – 5-гідрокси флавіон	50–700	50	Робочі розчини	[62]
	Похідне 1,8-антрацен діаміну	0,5–5,0	0,3	Робочі розчини	[35]
ТФЛ	Zr(IV) –Кальцеїн синій/ полімер	26–400	26	Робочі розчини	[65]
КФЛ	Al(III) –Ерїохром червоний В	1,0 – 200	0,5	Вода	[72]

Аналізуючи літературу можна зробити висновок, що методів визначення флуориду, які відповідали б сучасним вимогам щодо вибірковості, чутливості, і, водночас, характеризувалися простотою процедури визначення при доступності та невисокій вартості обладнання, існує небагато. А наявність значної кількості даних літератури, що присвячені розробкам сучасних методик визначення флуориду, доводить актуальність даної проблеми.

Одні з найчутливіших методик визначення флуориду базуються на руйнуванні ним забарвленого комплексу Th(IV) з Бромкрезоловим оранжевим у присутності ЦПБ [38] та флюоресціюючих комплексів Морину з Th(IV) [54, 55] і Al(III) [56], а також 8-оксихіноліну [58] та 3-гідрокси-2'-флавоу [59] з Zr(IV). До їх недоліків слід віднести недостатню селективність.

Методики, які базуються на утворенні РЛК, є більш чутливими та вибірковими. Тому, як індикаторні системи для чутливого визначення флуориду у воді, використовуються комплекси La(III) чи Ce(III) з Алізарин комплексом [42, 44]. Основним недоліком таких методик є повільне утворення впродовж двох годин РЛК [42]. Як бачимо, постає необхідність пошуку нових систем для визначення флуориду за утворенням РЛК. Утворення такого типу комплексів можна очікувати при схожості значень констант стійкості комплексів металу з флуоридом та реагентом, як у випадку комплексів Zr(IV) з флуоридом ( $\lg\beta_1=9,8$  [73]) та Zr(IV) з гідроксифлавонами (залежно від структури флавоу  $\lg K_1 \sim 10-11$  [74]).

Іншим підходом до покращення метрологічних характеристик та екобезпечності визначення аналіту є концентрування аналітичних форм на поверхнях твердих матриць. До найбільш чутливих методик визначення флуориду слід віднести також ТСФ, що базуються на руйнуванні флуоридом забарвлених комплексів Th(IV) з Арсеназо I на поверхні Силохрому С-120 у присутності ЦПБ [51], Zr(IV) з Метилтимоловим синім [49] та Алізарином [50] на поверхні СГ.

Таким чином розробку нових методик визначення флуориду варто спрямувати у двох напрямках: поєднання сорбційного концентрування утворених у присутності флуориду оптично активних аналітичних форм з подальшим

детектуванням аналітичного відгуку у твердій фазі, та пошук нових індикаторних реакцій з утворенням РЛК.

## 1.2. ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТУ

Оксалатна кислота потрапляє до організму людини разом з продуктами харчування, зокрема зі шпинатом (570 мг/100 г), мигдалем (383 мг/100 г) та окремими фармацевтичними препаратами (1,0–20 мг/таблетка), або утворюється як кінцевий продукт обміну деяких сполук, а саме гідроксипроліну, серину, гліцину. Оксалат відіграє важливу роль у обміні сполучної тканини, але у вигляді солей є мітохондріальним та нейротоксином, що перешкоджає регулюванню вмісту в тканинах кальцію, феруму та біотин-залежних ензимів [75]. Понаднормовий вміст оксалатів у крові – (50-83) мкмоль/л та сечі – (213-320) мкмоль/л спричиняє ряд захворювань, зокрема гіпероксалурію, стеаторею та нефролітіаз та приглушує активність карбоксилази та дегідрогенази [76]. Визначення оксалатів у біологічних рідинах є засобом діагностики цих хвороб. Тому вимоги до методик, придатних для контролю вмісту оксалату в продуктах харчування, крові та сечі зростають з кожним роком. Наслідком такого наукового інтересу є активний розвиток аналітичної хімії оксалату. Для визначення оксалатів у продуктах харчування та біологічних рідинах застосовують хроматографічні, амперометричні, СФ, ФЛ та кінетичні методи.

**Хроматографічне визначення оксалату.** Завдяки високій чутливості (мкМ), в дослідницьких лабораторіях на сьогодні доволі широко застосовуються хроматографічні методи визначення оксалату. Залежно від типу матриці, в якій визначають аналіт, використовують газову чи іонну хроматографію.

**Іонна хроматографія.** Відома методика для визначення оксалату в суміші з неорганічними аніонами в складних органічних матрицях [77]. Аніони розділяють на аніонообмінних колонках з використанням як рухомої фази борат-глюконатного буферу. Детектування проводять кондуктометрично. За допомогою даної методики можна визначати оксалат у діапазоні концентрацій (50-670) мкмоль/л.

Для визначення оксалату у плазмі крові запропоновано методику на основі двохколонкової іонної хроматографії з попереднім центрифугуванням проби [78]. Як елюент використовують тетраборат натрію (22 мМ, рН=9,1). Досягнуто межі виявлення 0,74 мкмоль/л.

Досить широко застосовується методика з після колонковою дериватизацією та УФ-фотометричним детектуванням оксалату у формі комплексу з Fe(III), що має максимум поглинання при 210 нм [79]. Для отримання оптимальних результатів рекомендують використовувати 6 ммоль/л розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з додаванням ацетонітрилу, що сприяє кращому елююванню органічних компонентів. Для зниження шумів використовують захисну катіонну колонку. Оскільки межа виявлення становить 30 мкмоль/л, методика не є досить чутливою, але беззаперечною перевагою є широкий діапазон лінійності, що дає можливість визначати оксалат-іон в концентраційному діапазоні (50-1000) мкмоль/л.

Прогресивною є методика [80] на основі іонної хроматографії з використанням техніки “вирізання” у потоці, за допомогою якої можна кількісно визначити сім органічних кислот, у тому числі оксалатну. Методика є чутливою (МВ=0,1 мкмоль/л) та дає можливість нівелювати матричний вплив неорганічних аніонів.

Наведені вище методики визначення оксалату об’єднують такі недоліки, як короткий термін служби аналітичних колонок та, у деяких випадках, помітний заважаючий вплив з боку інших органічних кислот.

**Газова хроматографія.** В основу визначення оксалатної кислоти покладено окисно-відновну реакцію між перманганатом та оксалатом, що супроводжується утворенням CO<sub>2</sub>, який детектують методом газової хроматографії [81]. Попередньо вивчають кінетику утворення CO<sub>2</sub> з органічних домішок, оскільки перманганат досить сильний окисник і може реагувати з іншими органічними компонентами матриці.

Методику [81] було вдосконалено шляхом використання більш селективного окисника періодату калію замість перманганату [82]. Оскільки реакцію за участю періодату проводять у кислому середовищі, повністю усунуто

вплив карбонат-іону та органічних компонентів матриці. Збільшено також чутливість методу ( $MB=0,7$  мкмоль/л). Однак, сумарний час пробопідготовки та визначення збільшився до 52 хв.

Значним недоліком газо-хроматографічних методик визначення оксалату є довготривалість аналізу.

**Рідинна хроматографія.** Одним з найсучасніших методів визначення оксалату є гібридний метод, у якому поєднано метод рідинної хроматографії з флюоресцентним детектуванням [83]. Такий метод був запропонований для швидкого визначення оксалату в суміші з нітритом, сульфатом, тіосульфатом та І-аскорбіною кислотою. В методиці використовують ізократичне елюювання з додаванням слідових кількостей 1,3,5-бензолтрикарбонової кислоти, що зменшує час елюювання до 15 хв., та сприяє кращому розділенню піків кислот. Як селективний післяколонковий агент використовують  $Se(IV)$ , що при дії оксалату відновлюється до  $Se(III)$ , флюоресценцію якого і вимірюють в подальшому. Методика характеризується високою чутливістю ( $MB=0,1$  нмоль/л) та селективністю, що дає можливість проводити визначення оксалатної кислоти у суміші з органічними та неорганічними кислотами.

**Амперометричні біосенсиори для визначення оксалату.** Розробка сенсорів завжди була перспективним напрямом розвитку аналітичної хімії, перш за все, завдяки експресності та зручності процедури аналізу. Біосенсиори додають ще один пункт до списку переваг при використанні цих пристроїв – селективність. В біосенсорах аналітичний апарат поєднує у собі біологічний елемент визначення (фермент, антитіла, рецептори або мікроорганізми) та хімічний або фізичний перетворювач-детектор. Варто зазначити, що найбільш широкого використання біосенсиори набули у клінічному рутинному аналізі.

Найпоширенішим біосенсором для визначення оксалату у біологічних рідинах, зокрема у сечі, є ферментативний електрод на основі оксалатоксидази.

На сьогодні існує велика кількість модифікацій такого біосенсора. Так було побудовано сенсор з полікарбонатною та целюлозо-ацетатною мембраною [84]. Його діапазон лінійності та селективність дозволяють визначати оксалат як у

плазмі крові, так і сечі. Але нездатність, у цьому випадку, виключити інгібітори ферменту призводить до корелювання результатів визначення та швидкого руйнування сенсору. Для вирішення цієї проблеми було запропоновано визначати оксалат за утворенням  $pO_2$  у шарі ферменту [85]. Незважаючи на те, що застосування такого підходу нівелює заважаючий вплив ферментів, виникає проблема використання його у клінічному аналізі через громіздку конструкцію сенсора.

Більш вдалою є модифікація амперометричного сенсора, де оксалатоксидаза іммобілізується між напівпроникною мембраною з ацетату целюлози і зовнішньою мембраною, що лімітує дифузію субстрата [86]. Трансдукція досягається через електрохімічне окиснення оксалатної кислоти до пероксиду водню, що дозволяє дещо спростити визначення оксалату у сечі. Оскільки  $H_2O_2$  є трансдуктом каталітичної реакції оксалатоксидази, тільки мембрани з ацетату целюлози можуть забезпечити необхідну селективність відносно небажаних заважаючих впливів. За допомогою електроду такої конструкції можна визначати оксалат протягом 14-денного періоду.

Досить прогресивною є методика з використанням біферментного біосенсору на основі пероксидази хрону, та оксалатоксидази [87]. При цьому оксалатоксидазу іммобілізують на кремнієво-титановому сорбенті з використанням глутаральдегіду, а пероксидазу, виділену з хрону, що має високу спорідненість до пероксиду водню, сорбують безпосередньо на графітовому електроді. Вимірювання проводять у сукцинатному буфері, що забезпечує найкращий відгук електроду та усуває заважаючий вплив цитрату. Методика дозволяє визначати оксалатну кислоту у діапазоні (100-2000) мкмоль/л, з межею виявлення у 90 мкмоль/л, що є значною перевагою у порівнянні з одно-ферментними електродами.

Дещо інший підхід з використанням біамперометричного детектування запропоновано авторами [88]. Оксалатоксидаза каталізує реакцію перетворення оксалатної кислоти у діоксид вуглецю та пероксид водню, а пероксидаза, в свою чергу, каталізує реакцію між утвореним пероксидом водню та гексаціанофератом

(II), що інjektується з буфером. Далі продукт цієї реакції (гексоціаноферат (III)) знову відновлюють до гексоціаноферату (II) на електроді. При цьому біамперометричний струм буде пропорційним концентрації гексаціаноферату (III), а отже і концентрації оксалату. Визначення слід проводити при  $pH=3,6$ , що створюють за допомогою сукцинатного буферу. Така техніка усуває майже всі заважаючі електрохімічні впливи. Лінійність ГГ зберігається в діапазоні (10-200) мкмоль/л, а час життя електроду складає 2 місяці.

Мембрана яєчної шкаралупи є новим, надійним, мікропористим, економічно ефективним та легко доступним органічним матеріалом. Показано, що мембранозв'язана оксалатоксидаза на поверхні яєчної шкаралупи незначно змінює свої кінетичні властивості. Межа виявлення становить 1,5 мкмоль/л при використанні методики для визначення оксалату у сечі [89]. Імобілізовані оксалат оксидази були стабільними до 180 днів.

Авторами [90] розроблений ферментативний амперометричний електрод, який дозволив розширити аналітичний діапазон визначення оксалату. Матриця: глутаральдегід/муцин/карбопол була використана для зшивання ферменту між полімерними мембранами для формування класичної конструкції ламінату (сендвіч) і порівняювалась з матрицями глутаральдегід/муцин/фермент і глутаральдегід/альбумін/фермент. Використання сульфованої мембрани, як внутрішньої, дозволило усунути сторонній вплив найважливіших окисників, що містяться у сечі. Досягнуто широкого діапазону лінійного відгуку у межах концентрацій (2-40) мкмоль/л, після розведення сечі 1/10, що є придатним для клінічної діагностики.

За допомогою іммобілізації гомогенізованої тканини зі шпинату на високочутливу тефлонову мембрану розроблено біосенсор для визначення оксалату в сечі на основі шпинатного гомогенату [91]. Діапазон визначуваних концентрацій становить (0,1-1) мкмоль/л. При дослідженні заважаючого впливу тільки оксалат показав відносну активність 100%. Метод було використано для визначення оксалатів у сечі.

Вуглецеві нанотрубки, що володіють вираженими електрокаталітичними, напівпровідниковими та надпровідниковими властивостями, добре зарекомендували себе як електродний матеріал. Їх унікальні властивості роблять цей матеріал надзвичайно привабливим для хімічних сенсорів, зокрема, для електрохімічних біосенсорів. В свою чергу, композитні матеріали полімер/вуглецева нанотрубка можуть виступати, як платформа для іммобілізації біомолекул та покращувати продуктивність сенсора.

У роботі [92] описується будова і застосування багат шарового карбоксильованого оксалатного біосенсора на основі нанокompозиту вуглецева нанотрубка/поліанілін. Зв'язок між ферментом, електрополімерізованою нанокompозитною плівкою та платиновим дротом забезпечує використання стандартної водорозчинної суміші N-етил-N'-(3-диметиламіпропіл)карбодііміду та N-гідроксисукциніміду. У процесі полімеризації анілін обмінюється електронами з поверхнею і зв'язується з утворенням комплексу переносу заряду. Утворений нанокompозит наносять на поверхню платинового дроту. Оксалатоксидаза іммобілізується на поверхні нанокompозиту через формування амідних зв'язків між вільними  $-COOH$  групами плівки та  $-NH_2$  групами ферменту. Оптимальним для визначення оксалату є  $pH=5,0$ . Межа виявлення складає  $0,93$  мкмоль/л.

Амперометричний біосенсор для визначення оксалату на основі наногібридної плівки з багат шарового композиту вуглецевих нанотрубок і золотих колоїдних наночастинок описаний у роботі [93]. Активована карбодіімідами поверхня формує амідні зв'язки між вільними кислотними групами та аміно-групами цистеаміну, формуючи моношар, що потім наноситься на поверхню золотого електроду. Біосенсор придатний для визначення оксалату у крові, сечі та харчових продуктах з межею виявлення  $1$  мкмоль/л.

Є відомості про використання композиту хітозан/поліанілін/графен оксид/поліпірол/Au для створення оксалатного електроду [94]. Графен характеризується значним співвідношенням площі поверхні до об'єму, високою провідністю і низькою вартістю. Поліпірол – полімер-провідник. Хітозан природний полімер з гарною здатністю до біологічного розкладання, хімічною інертністю,

біосумісністю, високою механічною міцністю і плівкоутворювальними властивостями. Така конструкція забезпечує довготривалість використання біосенсору (до 120 днів). Робочий діапазон визначення – (1,0-400) мкмоль/л.

Беззаперечними перевагами амперометричних біосенсорів є висока селективність та специфічність, відносна дешевизна, висока швидкість проведення реакції, потенціал мініатюризації та автоматизації, відсутність потреби у кваліфікованому персоналі. Однак ферменти, зазвичай, є нестабільними, тому “час життя” біосенсорів невеликий.

### **Методи молекулярної спектроскопії для визначення оксалату**

**Методи непрямого СФ визначення.** В основу більшості класичних методик визначення оксалату покладено конкурентні реакції, що базуються на руйнуванні інтенсивно забарвлених комплексних сполук металів  $Zr(IV)$ ,  $UO_2^{2+}$ , та  $Fe(III)$  з органічними реагентами.

В роботі [95] запропоновано визначати оксалат за реакцією руйнування забарвленого комплексу  $Zr(IV)$  з хлораніловою кислотою. Оптимальним для проведення реакції є рН 2, а  $MV=0,3$  мкмоль/л. Методику апробовано при визначенні оксалату у біологічних і водних об'єктах. Визначенню не заважають D-глюкоза та багатоатомні спирти.

Руйнування оксалатом комплексу  $Zr(IV)$  з 3-(2,6-дібромо-4сульфофенілазо)-4,5-дигідроксинафтален-2,7-дисульфатом використано для СФ визначення аніону ( $MV=9$  мкмоль/л) [96]. Рівновага у системі досягається протягом 25 хв після додавання оксалату, а аналітичний відгук залишається стабільним впродовж 12 год при 20°C. Методику апробовано при визначенні оксалатів у томатах.

Авторами [97] використано реакцію руйнування комплексу  $Zr(IV)$  з Кверцетином оксалатом для визначення його у водних розчинах. Як аналітичний відгук запропоновано використовувати зменшення інтенсивності у максимумі поглинання комплексу або зростання інтенсивності у максимумі поглинання Кверцетину. Методики є простими, швидкими і надійними.

Запропонована непряма СФ методика визначення оксалату з використанням реекстракції через обмін лігандами [98]. Методика базується на знебарвленні

комплексу Fe(III) з індол-2-карбоксилатом в ізоаміловому спирті при змішуванні з водним розчином оксалату. Межа виявлення становить 2 мкмоль/л.

В роботі [99] запропоновано методику визначення оксалату за знебарвленням комплексу  $UO_2^{2+}$  з 4-(2-піридилазо)резорцином при рН=4,8. Перевагами методики є висока чутливість (МВ=6 мкмоль/л) та відсутність складної пробопідготовки. Апробацію методики проводили на природних водах.

Для визначення оксалату [100] запропоновано реакцію проточно-інжекційного фотохімічного руйнування його комплексу з Fe(III) з утворенням Fe(II), концентрацію якого визначають, вимірюючи світлопоглинання його комплексу з феррозином. МВ становить 3 мкмоль/л. Методику використано для визначення оксалатів у сечі після попереднього осадження їх кальцій хлоридом.

**ТСФ та ВТ визначення.** Для ТСФ і ВТ визначення оксалату запропоновано конкурентну реакцію між Zr(IV) та оксалатом у розчині та іммобілізованим на силікагелі Метилтимоловим синім [49]. Поглинання отриманого твердофазного реагенту зменшується пропорційно збільшенню концентрації оксалату у розчині. Розроблені методики характеризуються такими перевагами, як достатня для аналізу біологічних рідин вибірковість, експресність та можливість визначення аналіту поза межами лабораторії.

**ФЛ методи,** зберігаючи зручність пробопідготовки СФ методів аналізу, додають до загального списку переваг одну з найбільш важливих складових – високу чутливість.

Так, руйнування у сірчаноокислому середовищі флюоресціюючого комплексу Zr(IV) з 3-гідроксифлавоном у присутності оксалату є основою непрямого флюоресцентного визначення аніону [101]. Порівняно з аналогічними СФ методиками, запропонована характеризується вищою чутливістю (МВ=0,04 мкмоль/л) та кращою вибірковістю. Заважаючий вплив спостерігається з боку деяких неорганічних аніонів.

Аналогічно до флуориду, оксалат здатен вбудовуватися у координаційну сферу центрального іону, в результаті утворюються різнолігандні комплекси металів з органічними реагентами та аналітом. Такі комплекси характеризуються

кращими флюоресцентними властивостями порівняно з одноріднолігандними і використовуються для розробки прямих ФЛ методик визначення оксалату.

Методика прямого ФЛ визначення оксалату базується на утворенні різнолігандного комплексу Zr(IV) з Алізариновим червоним С та оксалатом у присутності цетилпіридиній хлориду у слабкокислому середовищі [102]. Аналітичний відгук досягає максимального значення у випадку використання ацетатного буферу з рН 5,0 та такого порядку змішування реагентів: оксалат – Zr(IV) – буфер – Цетилпіридиній хлорид (ЦПХ) – Алізариновий червоний С. Методику було використано при визначенні оксалату у сечі та шпинатному листі.

У присутності оксалату у системі Eu(III) – Теноїлтрифторацетон утворюється різнолігандний флюоресціюючий комплекс. Взаємодія відбувається при рН 6,5 у буферному розчині гексаметилентетрамін – HCl. Авторами [103] було застосовано цей ефект при розробці прямої ФЛ методики визначення оксалату. Межа виявлення аналіту становить 0,6 мкмоль/л. До переваг методики слід віднести простоту виконання та задовільну вибірковість. Методику застосовано для визначення оксалату у синтетичних зразках.

**Кінетичні методи.** Цікавою є методика визначення оксалату із застосуванням каталітичного модельного компонента Mn(біс-(2-піридилметил)-аміно-пропіонова кислота)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [104]. Продуктом реакції розкладу оксалату оксалатоксидазою є H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, що окиснює модельний компонент з утворенням забарвленої сполуки, яку детектують фотометрично. Така техніка виконання забезпечує специфічність методики. Низька собівартість аналізу, простота виконання та широкий лінійний діапазон – (0,002–20 мкмоль/л) визначуваних концентрацій є перевагами такого підходу над традиційними методами. До недоліків методики слід віднести довготривалу пробопідготовку та інкубування розчинів при (40-50)°C. Методику вдало апробовано при визначенні оксалату у сечі.

Відомо, що оксалати можуть виступати каталізаторами ряду окисно-відновних реакцій. Цю властивість було використано при розробці методик кінетичного визначення оксалату.

Прискорення реакції окиснення  $Mn(II)$  до  $MnO_4^-$  калію періодатом у присутності оксалату покладено в основу його визначення ( $MB=0,3$  мкмоль/л) [105]. За перебігом реакції спостерігають, вимірюючи поглинання  $MnO_4^-$  при  $\lambda=525$  нм. Детектування проводять за допомогою методу фіксованого часу та вимірювання тривалості індукційного періоду. Реакція проходить при  $35^\circ C$  у присутності  $0,014$  моль/л ацетату натрію та  $0,015$  моль/л ортофосфатної кислоти. Надлишок періодату маскують додаванням натрію молібдату. Методику було вдало використано при визначенні оксалату в шпинаті та сечі.

Для визначення оксалату ( $MB=0,7$  мкмоль/л) у біологічних об'єктах використано здатність оксалату активувати каталітичні властивості  $Fe(II)$  у реакції окиснення йодиду броматом [106]. За швидкістю реакції слідкують, вимірюючи світлопоглинання трийодиду при  $352$  нм.

Оксалати здатні виступати каталізаторами у реакціях окиснення органічних реагентів дихроматом. Таким чином оксалат визначають за зменшенням інтенсивності поглинання органічного реагенту у розчині.

Методики визначення оксалату за реакцією окиснення Кристалічного фіолетового калію дихроматом у сульфатнокислому середовищі, що каталізується оксалатом, запропоновано в [107]. Перевагами такого підходу є висока чутливість ( $MB=0,5$  мкмоль/л) та можливість проведення аналізу при кімнатній температурі. Методику використано для визначення слідових кількостей оксалату у харчових продуктах та водах.

Дещо чутливішою ( $MB=0,27$  мкмоль/л) є методика на основі реакції окиснення Родаміну В калію дихроматом при  $50^\circ C$  у  $0,1$  М сульфатній кислоті, що каталізується оксалатом [108]. Запропоновану методику апробовано при аналізі біологічних об'єктів.

На основі цієї ж індикаторної системи розроблено методику кінетичного визначення оксалату з флюоресцентним детектуванням швидкості реакції у проточно-інжекційному варіанті [109]. Індикаторною речовиною виступає флюоресціюючий Родамін В. Порівняно з СФ детектуванням [108], флюоресцентне дає можливість дещо розширити лінійний діапазон визначуваних

концентрацій – (20–978) мкмоль/л, однак, чутливість визначення при цьому зменшується в 30 разів ( $MB=11$  мкмоль/л). Методику запропоновано для аналізу продуктів харчування та сечі.

Як індикаторні системи для вимірювання швидкості реакцій окиснення органічних реагентів, що каталізуються оксалатом, використовують хемілюмінесцентні (ХЛ) реакції.

Так, реакцію окиснення Метилового червоного дихроматом з каталізатором оксалатом запропоновано для проточного ХЛ визначення останнього [110]. Продуктом реакції є  $Cr(III)$ , який, в свою чергу, каталізує реакцію окиснення люмінолу  $H_2O_2$ . Інтенсивність хемілюмінесценції зростає пропорційно збільшенню вмісту оксалату у розчині. Межа виявлення становить 0,44 мкмоль/л. Методику апробовано при визначенні оксалатів у овочах.

Аналогічно до [100] реакцію фотохімічного руйнування комплексу  $Fe(III)$  з оксалатом запропоновано використовувати у проточно-інжекційному ХЛ варіанті для визначення оксалату у сечі [111]. Утворений в результаті фотохімічної реакції  $Fe(II)$  каталізує ХЛ окиснення люмінолу. Запропонована методика порівняно з СФ варіантом [100] характеризується ширшим діапазоном визначуваних концентрацій – (90–9000) мкмоль/л, однак дещо нижчою чутливістю ( $MB=10$  мкмоль/л). Продуктивність системи становить до 30 зразків за годину.

Автори [112] створили хемілюмінесцентний біосенсор з проточно-інжекційною системою для кількісного визначення оксалату. Біологічним матеріалом на основі шпинату, що містить оксалатоксидазу, наповнюють скляну міні-колонку. Люмінол та  $Co(II)$ , що є компонентами хемілюмінесцентної індикаторної реакції, іммобілізують на приєднаній послідовно іонообмінній колонці. Таким чином, при пропусканні крізь скляну міні-колонку розчину, що містить оксалат, в ній проходить каталітична реакція за участю оксалатоксидази. В результаті утворюється  $H_2O_2$ , що вступає у реакцію з люмінолом, яка каталізується  $Co(II)$ , в іонообмінній колонці. Детектують генерований ХЛ сигнал. Система стабільна впродовж 300 вимірювань. Час аналізу одного зразку становить 2 хв.

**Сенсори для визначення оксалату.** Розроблено методику чутливого та селективного визначення оксалату у атмосферних аерозолях [113] на основі електрофорезу на мікрочипі. Відділення оксалату відбувається за 1 хв при низькій іонній силі фонового електроліту. Такий ефект досягається поєднанням електролітів, а саме піколінової кислоти, N-(2-гідроксиетил)піперазин-N'-(4-бутансульфо кислоти), цвіттер-іонної ПАР зі спорідненістю до слабосольватованих аніонів і системи електроосмотичного потоку. Розділення проводиться при рН 4,7. Можливе визначення у суміші з сульфатом, нітратом та органічними кислотами. Межа виявлення становить 0,18 мкмоль/л.

Побудовано біферментну оптодну систему детектування оксалату у продуктах харчування [114]. Система використовує рН-оптод на основі Бромтимолового синього для визначення вуглекислого газу, що утворюється в результаті розкладу оксалатної кислоти оксалатоксидазою. Система дає можливість визначати оксалат у концентраційному діапазоні (8-100) ммоль/л. Вимірювання проводяться у сукцинатному буфері (рН=4,0) при 25<sup>0</sup>С. За таких умов можливе використання оптоду протягом 120 годин.

Є відомості про високочутливий (МВ=0,7 мкмоль/л) потенціометричний сенсор [115] на основі карбонової пасти, модифікованої комплексом Zr(IV) з Саланом, що виступає як іонофор. Сенсор чутливий до оксалату в широкому діапазоні концентрацій ( $1,5 \times 10^{-6}$  -  $3,9 \times 10^{-2}$ ) моль/л та придатний до використання при рН 2,5-8,0.

В таблиці 1.2 наведено для порівняння характеристики методик, розроблених для визначення оксалату.

Таблиця 1.2.

Деякі метрологічні характеристики відомих методик визначення оксалату

Метод	Індикаторна система/ сорбент	Діапазон	МВ	Об'єкт аналізу	Літера тура
		мкмоль/л			
ІХ-Кондуктометричний детектор		55–667	15	Харчові продукти	[77]
ІХ-УФ		1,0–16	0,7	Кров	[78]
		55–1000	22	Сеча	[79]
		–	0,1	Вода	[80]
ГХ-ІІІ		(3,0–10) · 10 <sup>3</sup>	2000	Відходи від делігніфікації	[81]
		1–5	0,7	Робочі розчини	[82]
РХ-УФ		0,04–0,08	0,0001	Робочі розчини	[83]
Амперометричні біосенсиори	Оксалатоксидаза	80–800	60	Сеча	[86]
	Пероксидаза + оксалатоксидаза	100–2000	90	Робочі розчини	[87]
	Пероксидаза + оксалатоксидаза + К <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	10–200	2	Сеча	[88]
	Оксалатоксидаза/ яєчна шкаралупа	10–1500	1,5	Сеча	[89]
	Оксалатоксидаза/ муцин, карбопол	2–400	0,3	Сеча	[90]
	Шпинатовий гомогенат	100–1000	69	Сеча	[91]
	Оксалатоксидаза/ нанотрубки	9–2700	2	Біурідини	[92]
	Оксалатоксидаза/ нанотрубки, Au	2–800	1	Сеча	[93]
СФ	Оксалатоксидаза/ хітозан, Au	10–400	2	Біурідини	[94]
	Zr(IV) – хлоранілова кислота	1–80	0,3	Вода	[95]
	Zr(IV) – дигідроксинафталену	9,0–5000	8	Харчові продукти	[96]
	Zr(IV) – Кверцетин	5–50	2	Вода	[97]
	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> – Піридилазорезорцин	8–33	6	Розчин оксалату	[99]
	Fe(III) – індол-2-карбоксилат	10–67	2	Розчин оксалату	[98]
ТСФ	Fe(II) – Феррозин	5,0–100	3	Сеча	[100]
	Zr(IV) – Метилтимоловий синій/ СГ	22–100	14	Біурідини	[49]
	Zr(IV) – 3-гідроксифлавіон	0,1–0,9	0,04	вода	[101]
ФЛ	Zr(IV) – Алізариновий червоний С	93–1100	50	Біурідини, овочі	[102]
	Eu(III) – Теноїтрифтороацетон	1–8	0,6	Синтетичні зразки	[103]
КСФ	Mn(похідне пропіонової кислоти)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,0–20000	2	Сеча	[104]
	Mn(II) – КІО <sub>4</sub>	0,6–19	0,3	Сеча	[105]
	Г – ВгО <sub>4</sub> <sup>–</sup>	0,9–63	0,7	Біурідини	[106]
	Кристалічний фіолетовий – К <sub>2</sub> Сг <sub>2</sub> О <sub>7</sub>	2,5–70	0,5	Харчові продукти	[107]
	Родамін В – К <sub>2</sub> Сг <sub>2</sub> О <sub>7</sub>	4,0–67	0,27	Біурідини	[108]
КФЛ	Родамін В – К <sub>2</sub> Сг <sub>2</sub> О <sub>7</sub>	20–978	11	Харчові продукти	[109]
ХЛ	Метилловий червоний – К <sub>2</sub> Сг <sub>2</sub> О <sub>7</sub>	2,7–90	0,44	Овочі	[110]
	Fe(II) – Люмінол	90–90000	10	Сеча	[111]
	Оксалатоксидаза – Люмінол, Со(II)	0,6–100	0,2	Розчин оксалату	[112]
Електр офорез	Мікрочип	0,5–300	0,18	Атмосферні аерозолі	[113]
ПТ сенсор	Zr(IV) – Салан/ карбонова паста	1,5–39000	0,7	Біурідини	[115]

Наявність значної кількості даних літератури, присвячених розробці сучасних методик визначення оксалату, доводить актуальність даної проблеми.

Велику увагу приділяють розробці амперометричних біосенсорів. Дійсно, ці пристрої є простим та перспективним інструментом аналізу продуктів харчування та біорідин. Однак, оскільки ферменти є нестабільними, “час життя” біосенсорів невеликий.

Найбільш чутливими для визначення оксалату є кінетичні методи з оптичним детектуванням. Однак, через недостатню селективність, їх рідко використовують при визначенні оксалату у складних матрицях.

Одні з найчутливіших методик визначення оксалату базуються на руйнуванні ним забарвлених комплексів Zr(IV) з хлораніловою кислотою [95] та Кверцетином [97], Fe(III) з індол-2-карбоксилатом [98] та флюоресціюючого комплексу Zr(IV) з 3-гідроксифлавоном [101]. Методи характеризуються простотою процедури визначення при доступності та невисокій вартості обладнання. Але, через недостатню селективність, ці методи не придатні для визначення оксалатів у біологічних рідинах. Методики, які базуються на утворенні РЛК, є більш вибірковими. Нижча МВ визначення оксалату досягається при використанні ФЛ методу детектування аналітичного відгуку РЛК. Утворення такого типу комплексів можна очікувати при схожості значень констант стійкості комплексів металу з оксалатом та реагентом, як у випадку Zr(IV) з оксалатом ( $\lg\beta_1=11,13$  [116]) та Zr(IV) з гідроксифлавонами (залежно від структури флавону  $\lg K_1 \sim 10-11$  [74]).

Таким чином, постає необхідність розробки ФЛ методу визначення оксалату, що базується на утворенні РЛК.

### **1.3. ВИЗНАЧЕННЯ ТАРТРАТУ**

Тартрати через низьку токсичність широко застосовуються в харчовій промисловості як харчові добавки – (0,1-300) мг/мл: регулятори кислотності, згущувачі, емульгатори, консерванти при виробництві деяких консервів, соків, столових вод та кондитерських виробів. У фармацевтичній промисловості їх

використовують в якості протиіону до органічного катіона, що є діючою речовиною – (1,0–50) мг/таблетка. Водночас, тартрати, що містяться в сечі – (0,0001-5) мкг/мл, є потенційними інгібіторами утворення каменів у нирках [117, 118] за рахунок утворення стійких комплексів з кальцієм. А ті, що містяться у крові – (0,0001-5) мкг/мл, виступають інгібіторами кислої фосфатази, поява якої свідчить про ракові пухлини в організмі [119]. Тобто, солі винної кислоти в невеликих кількостях не є шкідливими для організму людини, проте перевищення допустимої норми (більше 30 мг на кілограм маси тіла) може нанести значну шкоду здоров'ю людини. Практично весь введений з ліками тартрат виводиться з організму із сечею у незмінному вигляді, що дає можливість контролювати вміст тартрату в біологічних рідинах та досліджувати метаболізм лікарських засобів в організмі. Тому створення чутливої, експресної і доступної методики визначення тартрату у біорідинах та продуктах харчування є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії. Для визначення тартрату запропоновано хроматографічні, ПТ, СФ, ФЛ та кінетичні методи.

**Хроматографічні методи** визначення тартрату характеризуються високою чутливістю.

Експресним методом для визначення тартрату є іонообмінна хроматографія [120]. Тартрат вилучається з плазми крові або сечі за допомогою іонообмінної смоли, з подальшим елююванням натрію бікарбонатом та кондуктометричним детектуванням. Чутливість визначення становить 1,0 мкмоль/л, правильність – 99,6%.

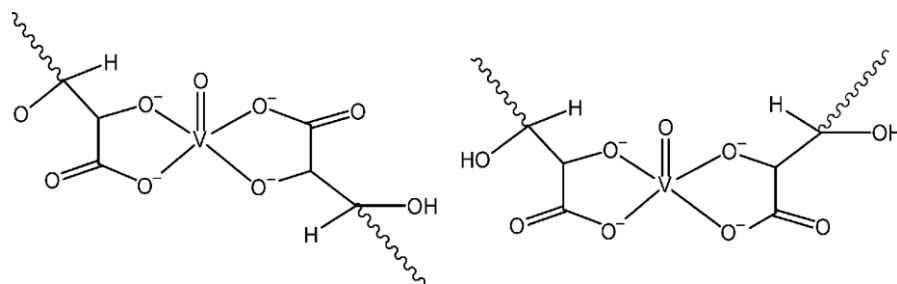
Газо-хроматографічна методика визначення винної кислоти у зразках сечі запропонована для дослідження її метаболізму в організмі [121]. Для кращого розділення кислоти відокремлюють у вигляді їх похідних триметилсилілів або метилових естерів, що звісно потребує кропіткої та довготривалої пробопідготовки.

Вказані вище хроматографічні методики розроблені для аналізу біорідин і непридатні для аналізу інших об'єктів дослідження. Спільним недоліком для хроматографічних методів, попри високу чутливість, є довготривалість аналізу.

## Молекулярно-спектроскопічне визначення тартрату

**Спектрофотометрія.** Авторами [100] запропоновано визначати тартрат за реакцією фотохімічного руйнування його комплексу з Fe(III) у присутності Феррозину. В результаті реакції утворюється Fe(II), забарвлену сполуку якого з Феррозином, детектують фотометрично. Аналіз виконують у проточно-інжекційному варіанті. Межа виявлення становить 0,3 мкмоль/л. Перевагою методики є відносно висока продуктивність, до 40 зразків за годину. До недоліків слід віднести значний вплив оксалату. Методику використано для визначення тартратів у складі фармпрепарату.

Утворення забарвленого продукту (рис.1.9) між тартратом і натрію ванадатом покладено в основу СФ визначення тартрату у винах у проточно-інжекційному варіанті [122]. Перевагами методики є експресність, малі витрати реагентів та мінімальне втручання оператора. До недоліків методики слід віднести низьку чутливість ( $MV=20$  ммоль/л).



**Рис.1.9.** Структура комплексу VO(IV) з тартратом у транс- і цис-формі [123]

Диференційну спектрофотометрію використано для визначення тартрату у харчових продуктах, а саме у розпушувачі тіста [124]. В основу методики покладена взаємодія між тартратом та хлораніловою кислотою. Чутливості такого підходу виявилось недостатньо ( $MV=1400$  мкмоль/л) для аналізу біурідин чи фармацевтичних препаратів.

При відновленні тартратом перйодату утворюється йодат, поглинання якого використовують як аналітичний відгук для СФ визначення тартрату [125]. Надлишок заважаючого перйодату запропоновано маскувати додаванням натрію молібдату при рН 2. Запропонована методика є досить чутливою – (0,03-

0,50) мкмоль/л і дає можливість визначати аналіт у присутності значного надлишку цитратів. Необхідною умовою визначення є нагрівання реакційної суміші до 50°C впродовж 1 години для встановлення рівноваги у системі.

**Флюоресценція.** Для визначення фармпрепарату – платифіліну тартрату запропоновано флюоресцентну методику, що базується на сенсibiliзації флюоресценції комплексу Eu(III) з похідними флуорвмісних амідів гідроксихінолінкарбонової кислоти згаданим препаратом [126]. Перевагою методики є відсутність стадії відділення платифіліну тартрату від біоматриці.

**Кінетичні методи визначення тартрату.** Авторами [127] запропоновано використовувати реакцію окиснення тартрату перйодатом у ХЛ варіанті зупиненого струменю при аналізі фармпрепаратів. Пробопідготовка включає нагрівання реакційної суміші до 25°C впродовж 30 хв. Залишок перйодату взаємодіє з люмінолом, генеруючи ХЛ-сигнал. Запропонована методика характеризується досить широким лінійним діапазоном – (1,0–50) мкмоль/л, однак поступається аналогічній СФ методиці [125] за чутливістю (МВ=0,12 мкмоль/л).

Реакцію між тартратом та Ce(IV) у присутності комплексу Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> покладено в основу хемілюмінесцентного визначення тартрату у сироватці крові людини [128]. Під час окиснення тартрату утворюється проміжний інтермедіат, що взаємодіє з Ru(bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> з появою хемілюмінесценції. Робочий діапазон визначуваних концентрацій тартрату становить (1,3–370) мкмоль/л, МВ – 0,27 мкмоль/л.

### **Електрохімічні методи визначення тартрату**

Для визначення тартрату у винах проточно-інжекційним методом розроблено тартрат-селективний електрод [129]. Мембрана електроду складається з ПВХ-основи, комплексу четвертинної амонієвої солі, як аніоніту, похідної фенолу, як добавки, та о-нітрофенілоктил ефіру – розчинника. Мембрана має високий коефіцієнт селективності по відношенню до ряду аніонів (бромід, хлорид, нітрат, ацетат) та органічних сполук (сахароза, фруктоза), що містяться у

винах. Недоліком такого підходу є заважаючий вплив цитрату. Межа виявлення становить 0,5 мкмоль/л.

Для аналізу харчових продуктів запропоновано методику визначення тартрату з його попереднім електрофоретичним відділенням від матриці продуктів [130]. Для цього використовують капілярну колонку з поліакриламідним покриттям та буфер з високою іонною силою. За таких умов генерується зворотній електроосмотичний потік, в якому від'ємно заряджені іони тартрату мігрують в напрямку, протилежному до напрямку струму, до аноду. Таким чином, реєструючи залежність різниці потенціалів від часу, можна кількісно визначати тартрат за площею піку на електрограмі. Методика є малочутливою, МВ становить 10 г/л.

В табл. 1.3 наведено для порівняння деякі характеристики методик, розроблених для визначення тартрату.

**Таблиця 1.3.**

Деякі метрологічні характеристики відомих методик визначення тартрату

Метод	Індикаторна система/ детектор	Діапазон	МВ	Об'єкт аналізу	Літера тура
		мкмоль/л			
ІХ	-/ кондуктометричний	50–2000	30	Плазма крові, сеча	[120]
ГХ	-/ МС	–	–	Сеча	[121]
СФ	Fe(II) – феррозин	1–20	0,3	Фармпрепарати	[100]
	Na <sub>2</sub> VO <sub>4</sub>	(34–66) · 10 <sup>3</sup>	20000	Вина	[122]
	Хлоранілова кислота	(1,5–15) · 10 <sup>3</sup>	1400	Харчові продукти	[124]
	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,03–0,50	0,03	Розчини цитрату	[125]
ФЛ	Eu(III), похідне карбонової кислоти	4–60	1,74	Платифіліну тартрат	[126]
ХЛ	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,0–50	0,2	Фармпрепарати	[127]
	Ce(IV), Ru(bipy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	1,3–370	0,3	Сироватка крові	[128]
ПТ	Тартрат-селективний електрод	–	500	Вина	[129]
Електр офорез	Електрохімічний детектор	1,0–1000	0,5	Харчові продукти	[130]

- не вказано

Як видно з таблиці 1.3, на сьогоднішній день в літературі наявна незначна кількість методик визначення тартрату у об'єктах різного виду.

Найбільш поширеними для визначення тартратів є електрофоретичні та хроматографічні методи, до недоліків яких слід віднести заважаючий вплив інших органічних кислот, довготривалість аналізу та високовартісне обладнання.

Спектрофотометричні методи є точними та простими, однак невисока чутливість та недостатня вибірковість обмежує їх застосування для аналізу біологічних рідин та деяких харчових продуктів.

З літератури відома лише одна ФЛ методика визначення тартрат-вмісних фармпрепаратів, такі методики визначення безпосередньо тартрату в об'єктах різного виду не розроблені. Однак, ФЛ методики визначення інших аніонів, зокрема оксалату (табл. 1.2), характеризуються високою чутливістю та відносною дешевизною. Таким чином постає необхідність розробки ФЛ методу визначення тартрату.

Отже, для визначення мікрокількостей флуориду, оксалату і тартрату запропоновано ряд методів. До недоліків високочутливих хроматографічних методів слід віднести довготривалість процедури та необхідність використання дороговартісного обладнання. Більш простими та економічними є потенціометричні і методи молекулярної спектрометрії. Втім, перші характеризуються незадовільною точністю, а другі – недостатньою чутливістю.

Підвищення чутливості СФ методик досягається двома шляхами. Перший – застосування комбінованих методів, що включають попереднє концентрування аналіту у поєднанні з детектуванням аналітичного відгуку у фазі концентрату. Другий – це застосування для реєстрації аналітичного сигналу більш чутливого методу молекулярної емісійної спектрометрії. Тому подальшу роботу спрямували у цих напрямках.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. ВИБІР ІНДИКАТОРНИХ СИТЕМ, СОРБЕНТІВ ТА СПОСОБІВ МОДИФІКАЦІЇ ЇХНЬОЇ ПОВЕРХНІ

До найбільш чутливих і вибіркового спектроскопічних методів визначення флуориду, оксалату, тартрату належить флюоресцентна спектрометрія при застосуванні комплексоутворення гідроксифлавонів, антрахінонів та оксихінолінів з високозарядними металами Al(III), Zr(IV), Th(IV). Серед них методики, які базуються на утворенні РЛК, є більш вибілковими порівняно з методиками, що базуються на руйнуванні комплексів.

З огляду на близькість констант стійкості комплексів Zr(IV) з гідроксифлавонами ( $\lg K_1 \sim 10-11$  [74]) та флуоридом ( $\lg \beta_1 = 9,8$  [73]), оксалатом ( $\lg \beta_1 = 11,13$  [116]), тартратом ( $\lg \beta_1 = 10,3$  [116]), що є важливим для утворення РЛК, як індикаторну було обрано реакцію утворення флюоресціюючого комплексу Zr(IV) з представником гідроксифлавонів –Морином. Вибір Морину обумовлений його доступністю, широким використанням в аналітичній хімії та тим, що у літературі добре описані його хіміко-аналітичні властивості.

Іншим підходом для покращення чутливості та екобезпечності визначення є використання концентрування аналітичної форми з подальшим детектуванням безпосередньо у фазі концентрату. Тому досліджували можливість використання найкращих відомих індикаторних систем для визначення флуориду після їх концентрування на поверхнях твердих матриць.

На основі руйнування забарвленого комплексу Th(IV) з Арсеназо I на поверхні Силохрому С-120 авторами [51] розроблена одна з чутливих методик непрямого ТСФ визначення флуориду. На основі утворення РЛК у системах «La(III)/Ce(III)–Алізарин комплексон–флуорид» розроблені найчутливіші методики прямого СФ визначення флуориду [41-45]. Індикаторні реагенти, комплекси та продукти їх взаємодії мають від'ємний заряд, що може бути використано для збільшення чутливості шляхом їх концентрування за допомогою

аніоніту. Як аніоніти було обрано кремнеземи, модифіковані високомолекулярними четвертинними амонієвими солями. Раніше було показано [131-133], що такий тип аніонітів характеризується рядом переваг: відсутність власної смуги поглинання, відсутність набухання, задовільні кінетичні характеристики, просте і дешеве їх одержання.

У роботі було використано 2 типи кремнеземів з різними характеристиками, які разом із позначеннями наведено у табл.2.1:

1. Аеросил Silardum P (м. Калуш, Україна).
2. Силікагель SG 60 фірми Merck.

Сорбент С2 додатково очищали наступним чином: наважку сорбенту заливали НСІ (1:1), залишали у кислоті на 30 хв, час від часу помішуючи скляною паличкою, відокремлювали та промивали дистиллятом до нейтральної реакції за метилоранжем, сушили на повітрі, а потім у сушильній шафі при  $T=353\pm 1$  К впродовж 8 год.

**Таблиця 2.1.**

Характеристики використаних кремнеземів

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

**Модифікація кремнеземів.** Як модифікатори використовували симетричний тетрадециламоній бромід (ТДАБ) і асиметричний цетилтриметиламоній бромід (ЦТМАБ). ЦТМАБ є водорозчинним реагентом, тому досліджували його десорбцію за оптимальних умов утворення РЛК La(III)/Ce(III)–Алізарин комплексон–флуорид (pH=4,5). Було показано, що ступінь десорбції ЦТМАБ з поверхні аеросилу/силікагелю у водно-ацетоновій (4,0%) розчин з pH=4,5±0,2 не перевищує 10% (додаток А). Значного впливу на аналітичні параметри за рахунок часткової десорбції ЦТМАБ з поверхні ми не спостерігали. Характеристики та позначення отриманих аніонітів наведено у табл. 2.2.

Таблиця 2.2.

Позначення та характеристика модифікованих кремнеземів

Сорбент	Модифікатор	Ємність, мкмоль/г	Позначення
Аеросил Silardum P	ТДАБ	25	С4
Силікагель Merck 60	ТДАБ	25	С5
Аеросил Silardum P	ЦТМАБ	50	С6
Силікагель Merck 60	ЦТМАБ	50	С7
С4	Zr(IV)-Арсеназо I	3,0	С8

1. Імобілізацію ТДАБ на поверхнях С1 та С2 з ємністю за реагентом 25 мкмоль/г здійснювали у такий спосіб: наважку сорбенту 1,0000 г перемішували впродовж 15 хв із 40 мл  $6,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину ТДАБ в суміші органічних розчинників. Сорбент відокремлювали від розчину і висушували в сушильній шафі при температурі (60-80)°С впродовж 1 год.
2. Імобілізацію ЦТМАБ на поверхнях С1 та С2 з ємністю за реагентом 50 мкмоль/г здійснювали як вказано в п.1 з 40 мл 0,125 моль/л розчину ЦТМАБ в суміші органічних розчинників.
3. Імобілізацію комплексу Zr(IV) з Арсеназо I на поверхні С4 здійснювали у такий спосіб: наважку С4 1,0000 г перемішували впродовж 15 хв із 100 мл 30 мкмоль/л розчину комплексу. Сорбент відокремлювали від розчину і висушували в сушильній шафі при температурі (60-80)°С впродовж 1 год.

## 2.2. РОЗЧИНИ, РОЗЧИННИКИ ТА ОБЛАДНАННЯ

### Розчини та розчинники:

1. Гексан кваліфікації х.ч.
2. Суміш вода:ацетон – 9:1
3. Етанол кваліфікації ч.д.а.
4. Хлороформ кваліфікації о.с.ч.
5. Аліварин комплексон (АК) кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчин реагенту готували шляхом розчинення точної наважки препарату в буферному розчині з рН=4,5.

6. Арсенazo I (Ar I) кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчин реагенту готували розчиненням точної наважки препарату у воді.
7. Морин (R, 3,5,7,2',4' пентагідроксифлавонон) виробництва фірми Merck (Morin pro analysis, 338,28 г/моль, Німеччина). Вихідні  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчини реагенту в ацетоні та етанолі готували шляхом розчинення точної наважки  $C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$  у відповідному розчиннику.
8. Розчини кислот HCl 0,05 моль/л, 0,1 моль/л, 1,0 моль/л, 2,5 моль/л, 3,75 моль/л, 5,0 моль/л; HCOOH 0,20 моль/л готували розведенням дистиллятом з концентрованих кислот кваліфікації х.ч. Стандартизували титриметрично відповідно до [134].
9. Розчин аміаку 0,20 моль/л готували розбавленням з концентрату кваліфікації ч.д.а. дистиллятом.
10. Вихідний водний 0,1 моль/л розчин КОН готували шляхом розведення бідистиллятом 1 моль/л розчину КОН виробництва фірми Sigma-Aldrich.
11. Буферний розчин з  $pH=4,5 \pm 0,2$  готували шляхом змішування аліквот 34,00 мл 0,20 М розчину аміаку та 66,00 мл 0,20 М розчину оцтової кислоти [73].
12. Цитратно-етанольний 10% буферний розчин з  $pH=5,6 \pm 0,2$ . В мірну колбу ємністю 1 л поміщали 142,88 г три-натрій цитрату, приливали 500 мл дистильованої води та перемішували до повного розчинення солі, додавали 13 мл концентрованої хлоридної кислоти і 100 мл етанолу. Доводили об'єм розчину до мітки дистильованою водою. Зберігали розчин не більше, ніж 6 місяців у холодильнику [44].
13.  $ZrOCl_2 \cdot 5H_2O$  кваліфікації х.ч. Вихідний водний  $1,00 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин в 5,0 моль/л HCl, готували та стандартизували відповідно до [134].
14.  $Ce(CH_3COO)_3 \cdot 1,5H_2O$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у дистильованій воді.
15.  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у дистильованій воді.
16. NaF виробництва фірми Merck (Німеччина). Вихідний водний  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчин готували та стандартизували відповідно до [134].

17. Оксалатна кислота ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), кваліфікації х.ч. Вихідний водний  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчин готували та стандартизували відповідно до [134].
18. Винна кислота, кваліфікації х.ч. Вихідний водний  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчин готували та стандартизували відповідно до [134].
19. Тетрадециламоній бромід (ТДАБ) кваліфікації ч.д.а. Вихідний  $6,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки препарату у суміші органічних розчинників.
20. Цетилтриметиламоній бромід (ЦТМАБ) кваліфікації ч.д.а. Вихідний  $0,125$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки препарату у суміші органічних розчинників.
21. Цетилпіридиній хлорид (ЦПХ) виробництва фірми Merck. Вихідний розчин  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л готували шляхом розчинення точної наважки в етанолі.
22.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у бідистильованій воді.
23.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у бідистильованій воді.
24.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у  $0,1$  моль/л хлоридній кислоті.
25.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у  $0,05$  моль/л хлоридній кислоті.
26.  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у  $0,05$  моль/л хлоридній кислоті.
27.  $\text{CaCl}_2$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у бідистильованій воді.
28.  $\text{MgCl}_2$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у бідистильованій воді.
29.  $\text{KNO}_3$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у бідистильованій воді.
30.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у бідистильованій воді.

31.  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1\cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у бідистильованій воді.
32. Натрій цитрат кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1\cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у бідистильованій воді.
33.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний  $1\cdot 10^{-2}$  моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у бідистильованій воді.
34.  $\text{KCl}$  кваліфікації ч.д.а. Вихідний водний 0,1 моль/л розчин готували шляхом розчинення точної наважки у бідистильованій воді.

#### **Обладнання:**

1. Спектрофотометр UV-2401 PC SHIMADZU (Японія);
2. Спектрофотометр UNICO 1202 (Китай);
3. Самореєструючий спектрофотометр Specord M-40 (Carl Zeiss Jena, Німеччина);
4. Люмінесцентний спектрометр Perkin Elmer LS 55;
5. рН-метр зі скляним електродом ЕКСПЕРТ-001;
6. Аналітичні терези KERN & Sohn Electronic Balance ABS 80-4;
7. Центрифуга настільна (Росія);
8. Магнітні мішалки ММ-5 (Україна);
9. Секундомір, максимальна допустима похибка  $\pm 0,5$  с / 5 хв.

#### **2.3. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ**

*Приготування розчину комплексу  $\text{Zr(IV)}$  з Морином (2 мкмоль/л) складу 1:1 в 0,10 М  $\text{HCl}$ .* У мірній колбі ємністю 5,0 мл до 0,2 мл  $5,0\cdot 10^{-5}$  моль/л розчину  $\text{Zr(IV)}$  в 2,5 М  $\text{HCl}$  додавали 0,2 мл  $5,0\cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Морину, 1,0 мл етилового спирту, доводили бідистильованою водою до мітки та перемішували.

*Приготування розчину комплексу  $\text{Zr(IV)}$  з Морином (6 мкмоль/л) складу 1:1 в 0,15 М  $\text{HCl}$ .* У мірній колбі ємністю 5,0 мл до 0,2 мл  $1,5\cdot 10^{-4}$  моль/л розчину  $\text{Zr(IV)}$  в 3,75 М  $\text{HCl}$  додавали 0,2 мл  $1,5\cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Морину, 1,0 мл етилового спирту, доводили бідистильованою водою до мітки та перемішували.

**Приготування розчину комплексу Zr(IV) з Морином (2 мкмоль/л) складу 1:2.** У мірній колбі ємністю 10,0 мл до 0,20 мл  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Zr(IV) додавали 0,1 мл 5 моль/л HCl, 0,2 мл  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчину Морину, 1,65 мл ацетону доводили бідистильованою водою до мітки та ретельно перемішували [2].

**Приготування розчину різнолігандного комплексу Zr(IV) з Морином та  $F^-$  (2 мкмоль/л).** У мірній колбі ємністю 5,0 мл до 0,2 мл  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину флуориду додавали 0,2 мл  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Zr(IV) в 2,5 моль/л HCl, 0,2 мл  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Морину, 1,0 мл етилового спирту, доводили бідистильованою водою до мітки та ретельно перемішували.

**Приготування розчину різнолігандного комплексу Zr(IV) з Морином та оксалатом (6 мкмоль/л).** У мірній колбі ємністю 5,0 мл до 0,6 мл  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину оксалату додавали 0,2 мл  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Zr(IV) в 3,75 моль/л HCl та перемішували; потім додавали 1,0 мл спирту та доводили бідистиллятом до 4,8 мл. Перед процедурою вимірювання додавали 0,2 мл  $1,5 \cdot 10^{-4}$  розчину Морину.

**Встановлення фактору селективності.** Для встановлення селективності розроблених методик вивчали вплив сторонніх іонів на визначення аналіту. Для цього готували розчини, що містили різні концентрації аналіту і стороннього іону. Потім додавали усі необхідні реагенти та проводили визначення аналіту згідно розробленої методики. Фактор селективності розраховували як відношення концентрації заважаючого компонента (С, моль/л) до концентрації аналіту ( $C_{ан}$ , моль/л), де С дорівнювало концентрації, при якій похибка визначення аналіту ще не перевищувала допустиму похибку методу.

**Встановлення складу комплексу Zr(IV) з Арсеназо I методом Гарвея-Меннінга.** Готували чотири серії розчинів. У кожній серії була своя стала концентрація Арсеназо I ( $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $4,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л), а концентрація Zr(IV) змінювалася в межах співвідношення Zr(IV) до Арсеназо I від 0,1:1 до 1:10. Порядок зливання реагентів був наступним: вода дистильована, хлоридна кислота, Zr(IV), Арсеназо I, через 5 хвилин проводили вимірювання оптичної густини розчинів. Загальний об'єм залишався сталим. Отримані дані використовували для побудови кривих зсуву рівноваги при кожній сталій

концентрації реагенту. Для кожної кривої визначали оптичну густина на ділянці насичення і будували залежність « $A_{\text{нас}} - C_{\text{Ар}}$ ». Визначали кут нахилу прямої ( $\text{tg}\alpha$ ).

Готували інші чотири серії розчинів. У кожній серії була своя стала концентрація Zr(IV) ( $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $4,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л), а концентрація Арсеназо I змінювалася в межах співвідношення Арсеназо I до Zr(IV) від 0,1:1 до 1:10. Порядок зливання реагентів був таким, як і для попереднього варіанту. Отримані дані використовували для побудови кривих зсуву рівноваги при кожній сталій концентрації металу. Для кривої визначали оптичну густина на ділянці насичення і будували залежність « $A_{\text{нас}} - C_{\text{Zr(IV)}}$ ». Визначали кут нахилу прямої  $\text{tg}\beta$ .

Співвідношення компонентів у складі комплексу розраховували за формулою  $n/m = \text{tg}\alpha/\text{tg}\beta$ .

**Дослідження сорбції.** Вивчали сорбцію комплексів Zr(IV) з Арсеназо I, Ce(III) з Алізарин комплексом та флуоридом на модифікованих та немодифікованих кремнеземах. Сорбент відфільтровували. Залишкову або рівноважну концентрацію досліджуваної речовини в фільтраті визначали СФ методами (табл.2.3). Ємність за адсорбатом розраховували за формулою  $a = \frac{(C_0 - C) \times V}{m}$ , де  $a$  – ємність сорбенту, моль/г;  $C_0$  – початкова концентрація адсорбату, моль/л;  $C$  – рівноважна (залишкова) концентрація адсорбату, моль/л;  $V$  – об'єм розчину, з якого проводилася сорбція, л;  $m$  – маса наважки сорбенту, г.

Рівноважну концентрацію комплексів Zr(IV) з Арсеназо I та Ce(III) з Алізарин комплексом та флуоридом визначали спектрофотометрично за власним світлопоглинанням. Параметри рівнянь ГГ  $AB = a + b \cdot C$  (моль/л) наведено в табл. 2.3.

**Таблиця 2.3.**

Параметри рівнянь ГГ для визначення рівноважної або залишкової концентрації аналітів

Аналіт	Метод	$\lambda_{\text{нм}}$	$a, 10^{-3}$	$b$	$r$	Література
Комплекс Zr(IV) з Арсеназо I	СФ	575	$9 \pm 6$	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^4$	0,985	[135]
Комплекс Ce(III) з Алізарин комплексом та F	СФ	630	$6 \pm 1$	$(7,8 \pm 0,1) \cdot 10^3$	0,998	[44]

## РОЗДІЛ 3

### ІНДИКАТОРНІ СИСТЕМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ НА ОСНОВІ ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА КРЕМНЕЗЕМІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК АРСЕНАЗО I ТА АЛІВАРИН КОМПЛЕКСОНУ

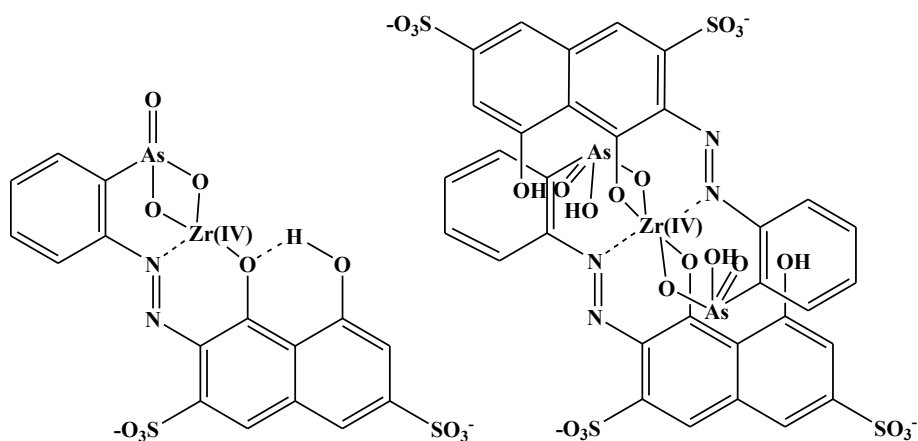
#### 3.1. АДСОРБЦІЙНЕ ЗАКРІПЛЕННЯ КОМПЛЕКСУ $Zr(IV)$ З АРСЕНАЗО I НА АЕРОСИЛІ

Відомі високочутливі ТСФ методики визначення  $F^-$  із застосуванням забарвлених комплексів  $Zr(IV)$  з Аліварином ( $MВ=0,2$  мг/л) [50] та Метилтимоловим синім ( $MВ=0,1$  мг/л) [49], які іммобілізовані на поверхні відповідно силікагелю та модифікованого високомолекулярною четвертинною амонієвою сіллю кремнезему. Також відома методика ТСФ визначення флуориду з використанням готової аналітичної форми, що базується на руйнуванні у його присутності забарвленого комплексу  $Th(IV)$  з Арсеназо I (Ар I) на поверхні Силохрому С-120 [51]. Порівняно із проведенням реакції у розчині чутливість визначення флуориду зростає у 2 рази ( $MВ=0,2$  мг/л) [51].

Відомо, що Ар I при  $pH=1,5$  взаємодіє також з  $Zr(IV)$ , утворюючи комплекси складу 1:1 ( $pH=0,5-1,5$ ) та 1:2 ( $pH=4,0-8,0$ ) [135]. Комплекси Ар I з  $Zr(IV)$  ( $K_p=(0,8-1,0) \cdot 10^4$  [135]) та  $Th(IV)$  ( $K_p=(9,7) \cdot 10^3$  [135]) є схожими за стійкістю, в той час як комплекс  $Zr(IV)$  з флуоридом ( $\lg\beta_1=9,8$  [73]) є більш стійким, ніж відповідний комплекс  $Th(IV)$  ( $\lg\beta_1=7,65$  [73]). Таким чином для визначення флуориду більш доцільно використовувати комплекс Ар I з  $Zr(IV)$ . В літературі існують відомості щодо застосування такого комплексу  $Zr(IV)$  для ТСФ і ВТ визначення флуориду з використанням індикаторних трубок та порошків [52]. Методика ґрунтується на нековалентній іммобілізації Ар I шляхом включення його до ксерогелевої кремнієвої кислоти з подальшою взаємодією з розчином, що містить  $Zr(IV)$  та флуорид. Втім, така методика є малочутливою.

#### 3.1.1. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ $Zr(IV)$ З АРСЕНАЗО I ЗА ВІДСУТНОСТІ ТА У ПРИСУТНОСТІ ФЛУОРИДУ У РОЗЧИНІ

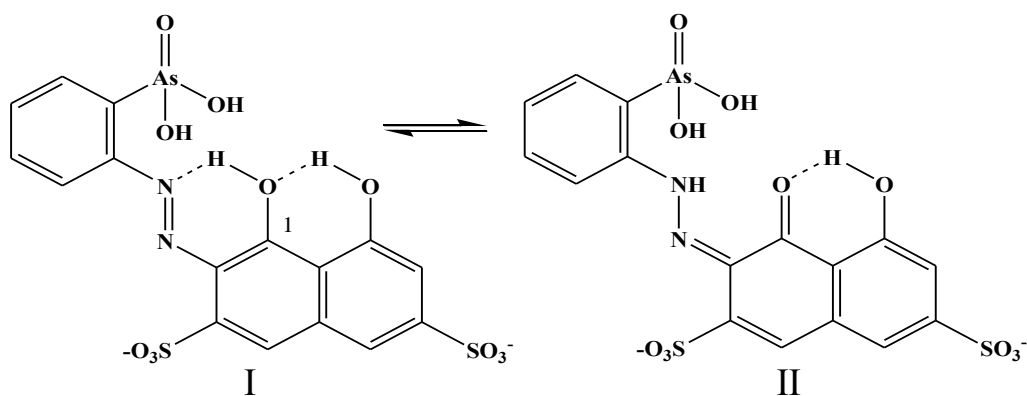
Механізм взаємодії  $Zr(IV)$  з Ар I у розчині вивчений недостатньо. Ймовірні структурні формули комплексних сполук  $Zr(IV)$  з Арсеназо I наведено на рис.3.1.



**Рис. 3.1.** Ймовірні структурні формули комплексних сполук Zr(IV) з Арсеназо I [136]

Однак дані щодо заміщення кількості протонів у молекулі Ар I при комплексоутворенні є суперечливими [136, 137], а константа рівноваги для реакції утворення комплексу обчислена без врахування протолітичної форми координованого ліганду [135].

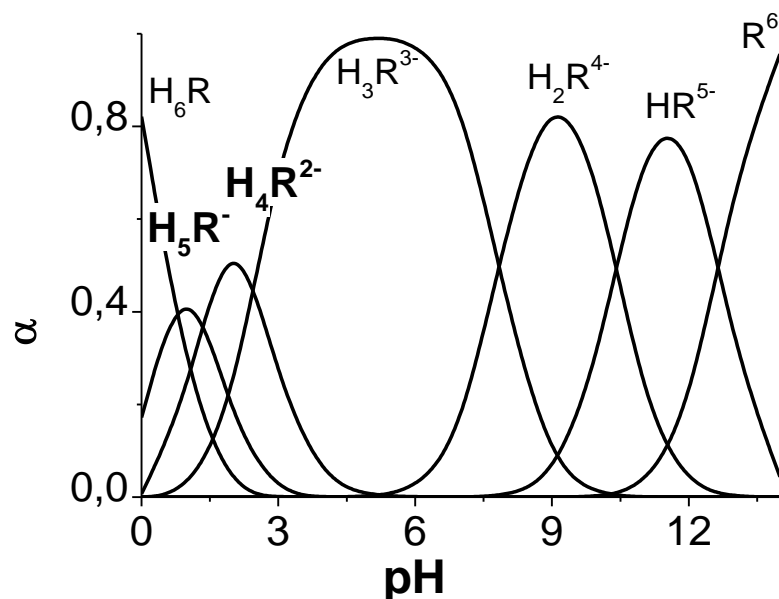
Відомо [137], що Арсеназо I існує у слабкокислих розчинах у таутомерних азоїдній (I) та хіноногідразонній (II) формах, причому рівновага зсувається в сторону утворення азоїдної форми (рис.3.2).



**Рис. 3.2.** Таутомерні форми Арсеназо I у слабкокислих розчинах [137]

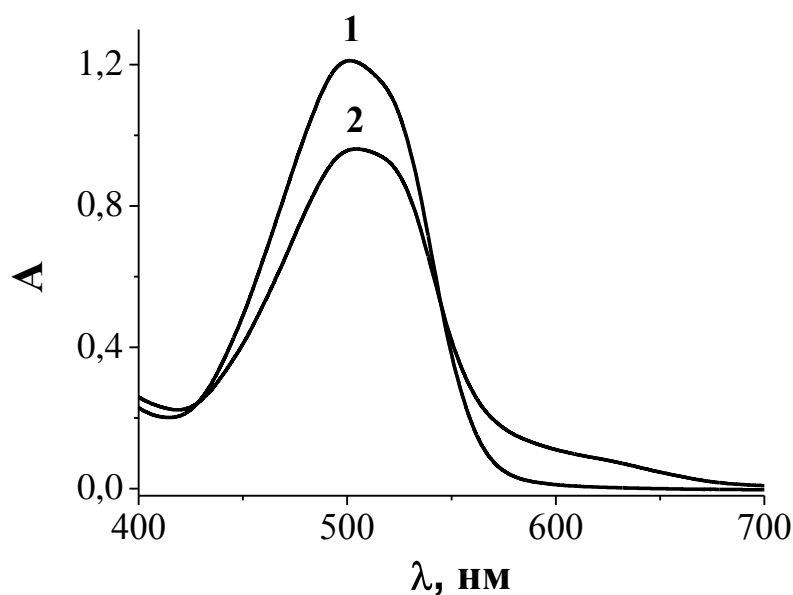
Ар I у водних розчинах можна розглядати як багатоосновну кислоту, яка існує в семи формах. Встановлено, що спочатку дисоціюють  $\text{SO}_3\text{H}$  групи, потім арсоногрупа, та гідроксильні групи [138]. Щодо порядку дисоціації гідроксогруп ведеться дискусія. Гідроксогрупа в положенні 1 повинна дисоціювати пізніше, оскільки бере участь в утворенні внутрішньомолекулярного водневого зв'язку з

атомом нітрогену азогрупи (рис. 3.2). Однак розрахунок за методом молекулярних орбіталей не підтвердив це припущення [137]. На рис. 3.3 наведена діаграма розподілу протолітичних форм реагенту.



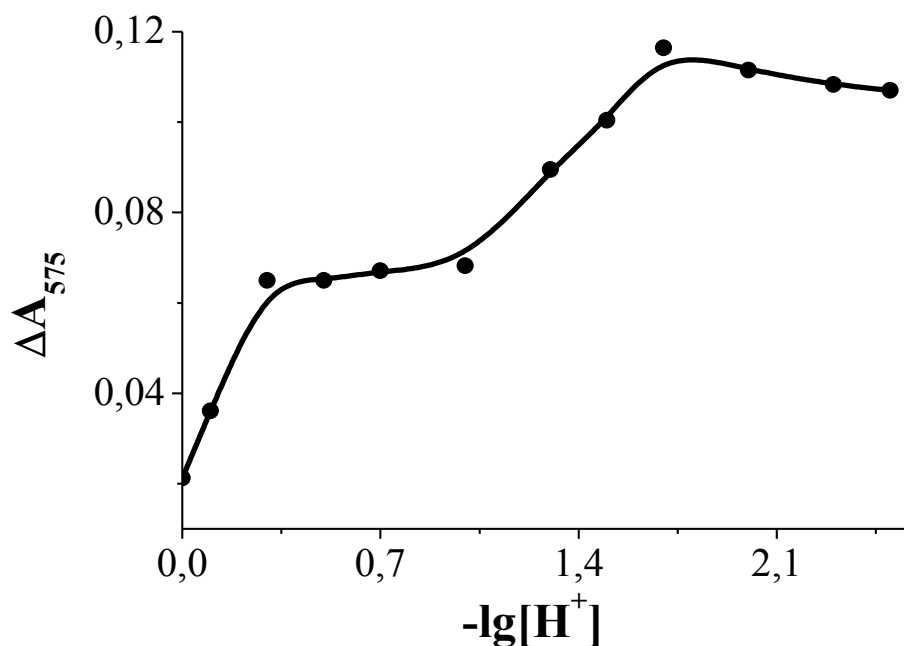
**Рис. 3.3.** Діаграма розподілу протолітичних форм Ар I у водному розчині [139]

При взаємодії Zr(IV) з Ар I спостерігається зміна кольору розчину від червоного до фіолетового, що супроводжується появою у спектрі поглинання плеча при 555-675 нм та зменшенням інтенсивності у максимумі поглинання реагенту при 500 нм (рис. 3.4).



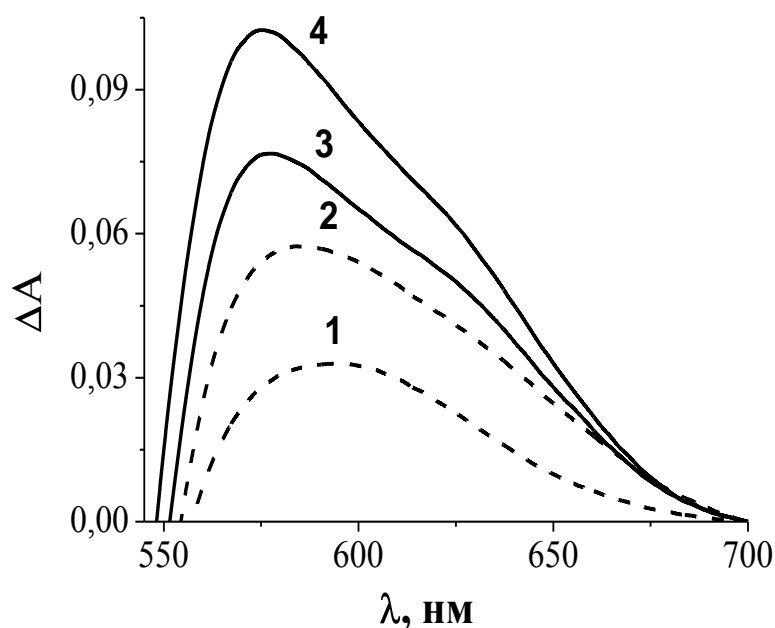
**Рис. 3.4.** Спектри поглинання Арсеназо I (1) та його комплексу з Zr(IV) (2) при  $\text{pH}=1,7\pm 0,1$ . Концентрація, мкмоль/л: Ар I – 30 (1,2); Zr(IV) – 30 (2);  $\ell = 1,0$  см

Для встановлення оптимального для утворення комплексу Zr(IV) з Ар I рН було досліджено залежність світлопоглинання розчинів комплексу від кислотності середовища у присутності надлишку реагенту. Як розчин порівняння використовували розчин Ар I при даному рН. З рис. 3.5. видно, що в діапазоні рН=0-2,2 спостерігається два перегини.

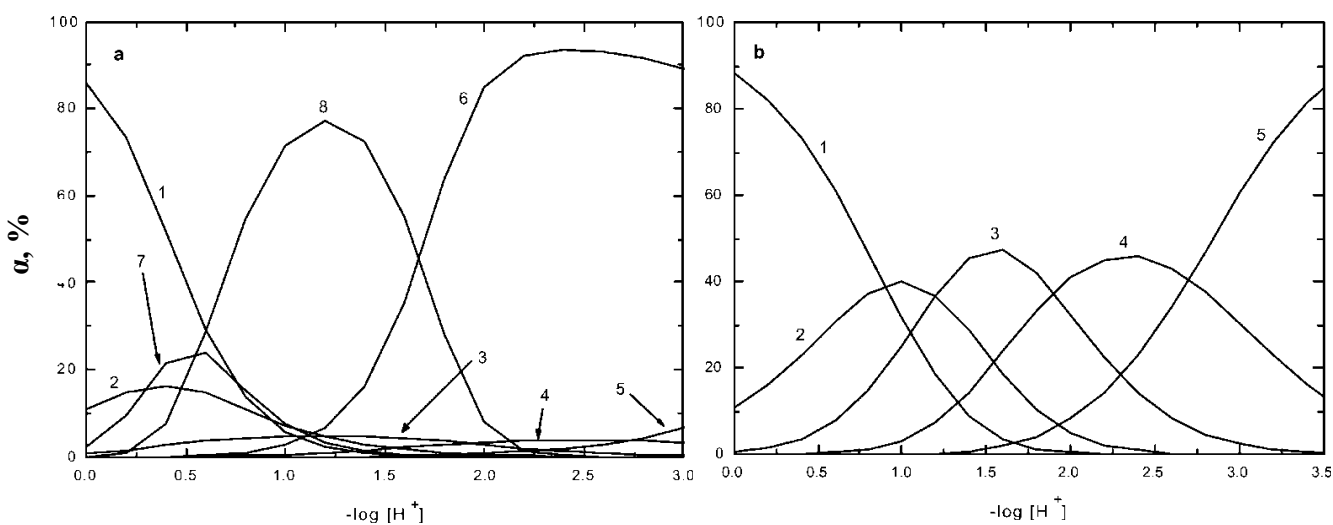


**Рис. 3.5.** Поглинання розчинів комплексу Zr(IV) з Арсеназо I залежно від  $-\lg[\text{H}^+]$ ,  $\ell=1,0$  см; концентрація, мкмоль/л: Ар I – 60; Zr(IV) – 20;  $\Delta A_{575}=A_{575}-A_{575}^{\text{хол}}$ , де  $A_{575}$  та  $A_{575}^{\text{хол}}$  – поглинання комплексу та реагенту при 575 нм, відповідно

На першій ділянці насичення досягається при рН 0,3-1,0, спектри поглинання комплексів, що утворюються за цих умов, наведено на рис.3.6. (криві 1,2). Відомо, що при високій кислотності розчину Zr(IV) може існувати у вигляді полімерних форм Zr(IV) [140-144] і, відповідно, їх полімерних комплексів. Однак, з діаграми розподілу гідроксоформ Zr(IV) (рис. 3.7, крива а), запропонованої авторами [143], видно, що поліядерні гідроксокомплекси Zr(IV) домінують у розчині лише при високих концентраціях металу. А за умов проведення нашого експерименту у розчині домінують мономерні гідроксокомплекси Zr(IV) (рис. 3.7, крива б). Тобто перегини на рис. 3.5 можуть бути обумовлені знаходженням Zr(IV) у різних гідроксоформах при різній кислотності середовища.



**Рис. 3.6.** Спектри поглинання розчинів комплексу Zr(IV) з Арсеназо I.  $\ell=1,0$  см; рН: 0,1 (1); 0,3 (2); 1,0 (3); 1,5 (4); концентрація, мкмоль/л: Ар I – 60; Zr(IV) – 20;  $\Delta A = A - A^{\text{хол}}$ , де A та  $A^{\text{хол}}$  – поглинання комплексу та реагенту, відповідно

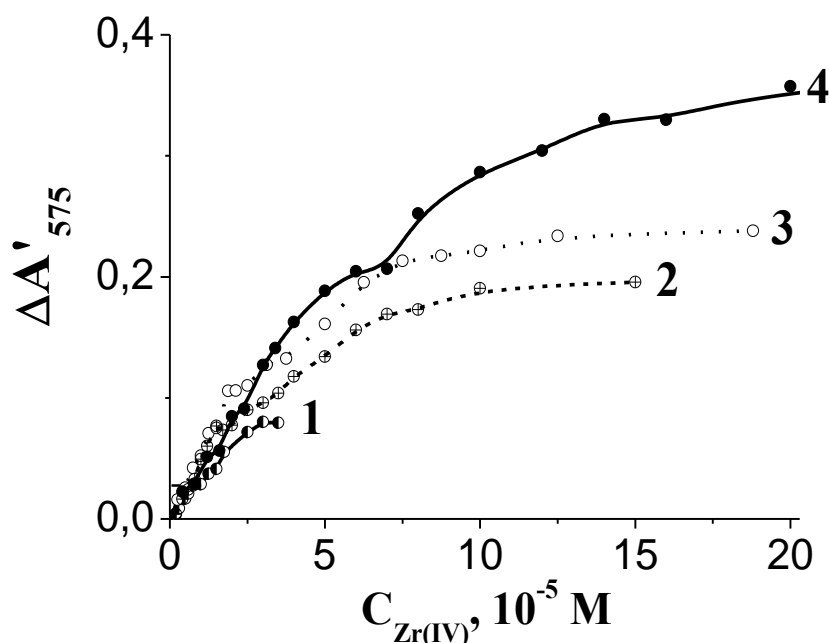


**Рис. 3.7.** Діаграми розподілу гідроксоформ Zr(IV) при  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  і в 1,0 моль/л  $(\text{Na,H})\text{ClO}_4$ . Концентрація Zr(IV), моль/л:  $10^{-3}$  (а);  $10^{-6}$  (b). Номер кривої відповідає певній гідроксоформі: 1:  $\text{Zr}^{4+}$ ; 2:  $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$ ; 3:  $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ ; 4:  $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$ ; 5:  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ; 6:  $\text{Zr}_2(\text{OH})_6^{2+}$ ; 7:  $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$ ; 8:  $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$  [143]

В діапазоні рН 1,0-1,5 в спектрах спостерігається підвищення інтенсивності поглинання комплексу (рис. 3.6, криві 3,4). Зменшення світлопоглинання розчинів комплексу при збільшенні рН розчину понад 2,0 можна пояснити початком

гідролізу Zr(IV) у розчині [73, 142, 143] (рис.3.7). В подальшому працювали при рН=1,7, оскільки за цих умов досягається максимальний аналітичний відгук.

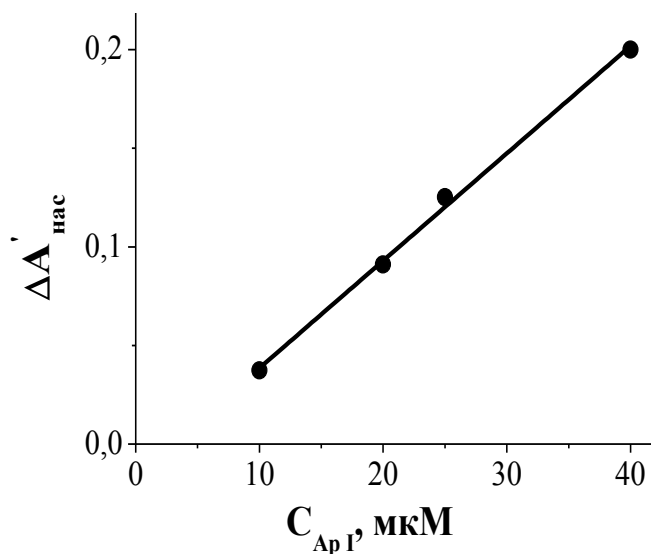
Для визначення співвідношення компонентів в комплексі було застосовано метод Гарвея – Меннінга згідно пункту 2.2. Першу серію готували за методом зсуву рівноваги при сталій концентрації Ар I та змінній концентрації металу. Результати наведено на рис. 3.8. Видно присутні на кожній кривій по дві ділянки насичення. Друге плато, ймовірно, відповідає полімерним формам комплексу, які утворюються при концентрації Zr(IV)  $>10^{-4}$  М [140–144]. З огляду на це, для встановлення співвідношення компонентів в мономерних формах комплексів, за методом Гарвея-Меннінга обробляли початкові ділянки кривих.



**Рис. 3.8.** Криві зсуву рівноваги для системи Zr(IV) – Арсеназо I.  $l=1,0$  см; рН=1,7±0,1; концентрація, мкмоль/л: Ар I – 10 (1); 20 (2); 25 (3); 40 (4);  $\Delta A'_{575}=A_{575}-A_{575}^{\text{хол}}$ , де  $A_{575}$  та  $A_{575}^{\text{хол}}$  – поглинання комплексу та реагенту при 575 нм, відповідно

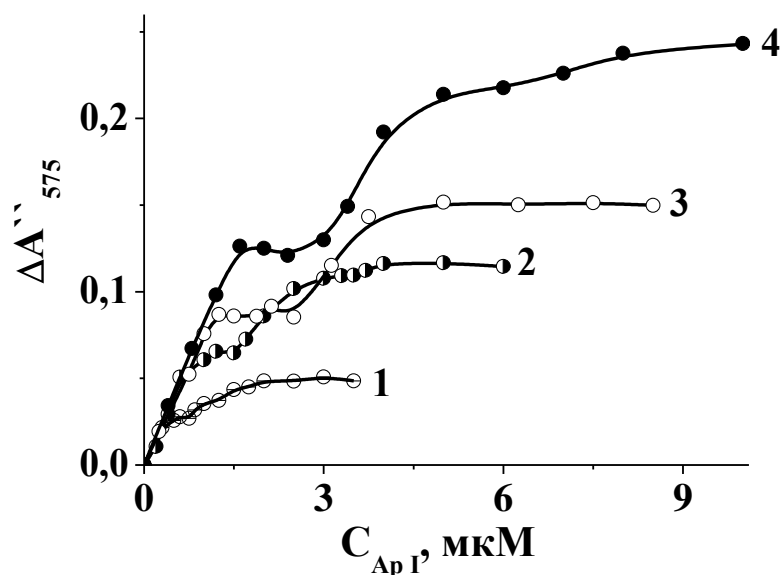
За умов насичення на кривій (рис.3.8) Арсеназо I (X) повністю зв'язаний у комплекс  $Zr_mX_n$ , а його концентрація дорівнює  $C_X/n$ , при цьому оптична густина на ділянці насичення становить  $\Delta A'_{\text{нас}}=\varepsilon \cdot l \cdot C_X/n$ . На рис.3.9 наведено залежність  $\Delta A'_{\text{нас}}$  як функцію концентрації реагенту в кожній серії. Видно (рис.3.9), що вона

є лінійною і описується рівнянням:  $\Delta A'_{\text{нас}} = -(0,015 \pm 0,005) + (0,0054 \pm 0,0002) \cdot C_x$ . Тангенс кута нахилу отриманої прямої дорівнює  $\text{tg} \alpha = \varepsilon \cdot \ell / n = 0,051$  [145].



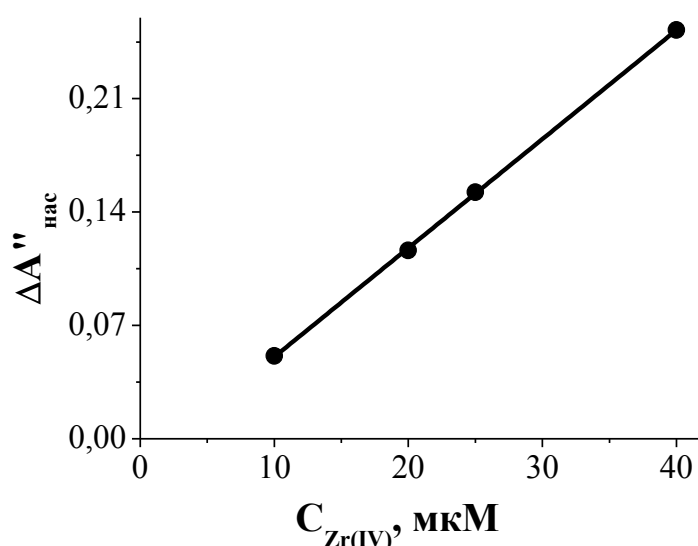
**Рис. 3.9.** Результати обробки кривих 1-4 (рис. 3.8.) за методом Гарвея-Меннінга.  $\Delta A'_{\text{нас}} = A_{\text{нас}} - A_{\text{нас}}^{\text{хол}}$ , де  $A_{\text{нас}}$  та  $A_{\text{нас}}^{\text{хол}}$  – поглинання при насиченні комплексу та реагенту, відповідно

Наступну серію готували при сталій концентрації металу та змінній концентрації Ар I. Результати наведено на рис.3.10.



**Рис. 3.10.** Криві зсуву рівноваги для системи Zr(IV) – Арсеназо I. Концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 10 (1); 20 (2); 25 (3); 40 (4); pH=1,7±0,1;  $\ell = 1,0$  см.  $\Delta A''_{575} = A_{575} - A_{575}^{\text{хол}}$ , де  $A_{575}$  та  $A_{575}^{\text{хол}}$  – поглинання комплексу та реагенту при 575 нм, відповідно

На рис. 3.10 також присутні по дві ділянки насичення на кожній кривій. Очевидно, що початкові ділянки (за відсутності надлишку ліганду) відповідають утворенню поліядерних комплексів. Тому обробку за методом Гарвея-Меннінга здійснювали за другою ділянкою. В надлишку Арсеназо I можна вважати, що іон металу буде повністю знаходитися у формі комплексу  $Zr_mX_n$ . Тоді при досягненні насичення концентрація комплексу становитиме  $C_{Zr}/m$ , а оптична густина –  $\Delta A''_{нас} = \varepsilon \cdot \ell \cdot C_{Zr}/m$ . Використовуючи дані рис. 3.10, будували залежність  $\Delta A''_{нас}$  як функція від концентрації  $Zr(IV)$ . Отримана лінійна залежність (рис. 3.11), описується рівнянням:  $\Delta A''_{нас} = -(0,017 \pm 0,002) + (0,06723 \pm 0,00006) \cdot C_{Zr(IV)}$ . Тангенс кута нахилу отриманої прямої дорівнює  $\text{tg}\beta = \varepsilon \cdot \ell / m = 0,067$  [145].

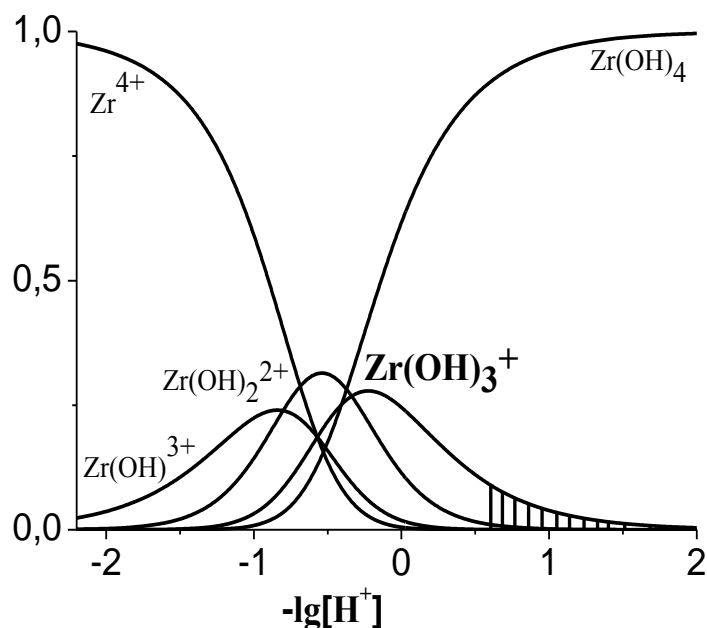


**Рис. 3.11.** Оптична густина в насиченні кривих зсуву рівноваги залежно від концентрації  $Zr(IV)$ . Дані з рис. 3.10.  $\Delta A''_{нас} = A_{нас} - A_{нас}^{хол}$ , де  $A_{нас}$  та  $A_{нас}^{хол}$  – поглинання при насиченні комплексу та реагенту, відповідно

Поділивши отримані кутові коефіцієнти, маємо:  $\text{tg}\alpha/\text{tg}\beta = \varepsilon \cdot \ell \cdot n / \varepsilon \cdot \ell \cdot m = n/m = 0,8$ . Відповідно, співвідношення компонентів у складі комплексу становить:  $Zr(IV)$  до Арсеназо I – 1:1.

Оскільки авторами наведеної у роботі [143] діаграми розподілу форм  $Zr(IV)$  (рис. 3.7) зазначено, що отримані ними значення констант стійкості  $Zr(OH)_2^{2+}$  та  $Zr(OH)_3^+$  характеризуються значним ступенем невизначеності, для встановлення

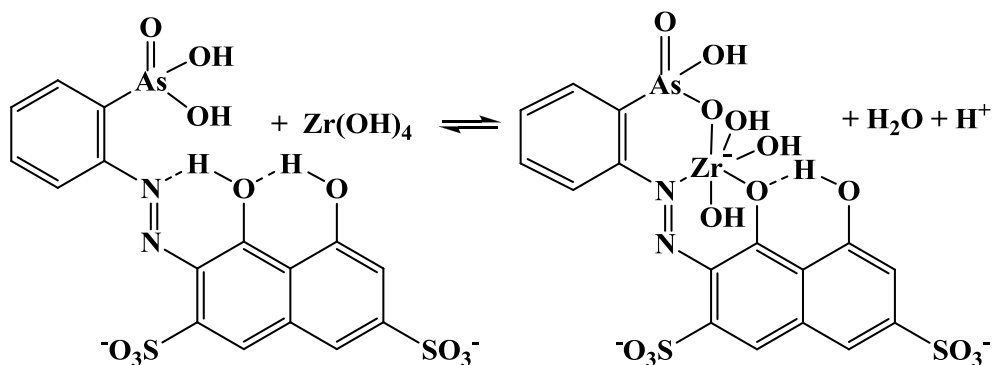
домінуючої у розчині за умов утворення комплексу гідроксоформи Zr(IV) використовували діаграму розподілу, наведену на рис. 3.12 [142, 144].



**Рис. 3.12.** Діаграма розподілу гідроксоформ Zr(IV), побудована на підставі даних [142, 144]

Отже, за оптимальних умов утворення комплексу ( $pH=1,7\pm 0,1$ ), домінуючими в розчині є діаніонна форма Ар I  $H_4X^{2-}$  (рис. 3.3) та гідроксоформа  $Zr(OH)_4$  (рис. 3.12), яка за умов проведення дослідження ( $pH=1,7\pm 0,1$ ;  $C_{Zr(IV)}=10$  мкмоль/л) буде знаходитись у розчині у розчинній формі ( $DP(Zr(OH)_4)=7,9 \cdot 10^{-55}$ , [73]). Однак, форма  $Zr(OH)_4$  є неактивною, тому до складу комплексу входить форма  $Zr(OH)_3^+$ , що підтверджується розрахунками за методом Назаренка (додаток Б). Враховуючи дані літератури про координацію Zr(IV) до Ар I [137], а також дані про кількість протонів, що виділяються в результаті комплексоутворення (додаток Б), можна зробити висновок, що Ар I входить до складу комплексу у формі  $H_2X^+$ .

Відомо, що при взаємодії Zr(IV) з органічними реагентами координаційне число металу може збільшуватись до 8, набуваючи як парних, так і непарних значень [147]. Враховуючи отримані дані, а також дані літератури про координацію Zr(IV) до Ар I [137] можна запропонувати наступну схему взаємодії Zr(IV) з Ар I за досліджуваних умов:

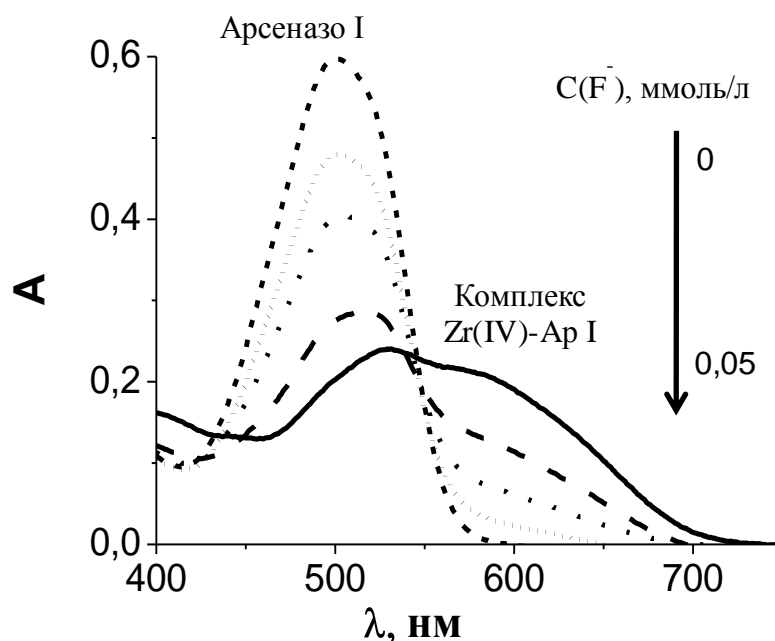


Сумарний заряд комплексу становить «-3», що підтверджується наведеними у додатку В експериментальними даними. Порівняно з раніше відомими даними [136] нами було показано, що у випадку утворення комплексу складу 1:1 при  $\text{pH}=1,7$ , координація  $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$  до органічного реагенту буде відбуватися лише через один кисень арсоно-групи. Така координація спостерігається при утворенні комплексу складу 1:2 при взаємодії  $\text{Zr}^{4+}$  з Арсеназо I [136].

Через складність кривих зсуву рівноваги, константу стійкості утвореного комплексу нами не було розраховано. Однак, з літератури відомий логарифм константи стійкості комплексу  $\text{Zr}(\text{IV})$  з Арсеназо I, що порахований без врахування протолітичних форм компонентів аналітичної реакції. Його значення становить  $\lg K_{\alpha} = 17,8$  [135] і свідчить про утворення у системі стійкого комплексу.

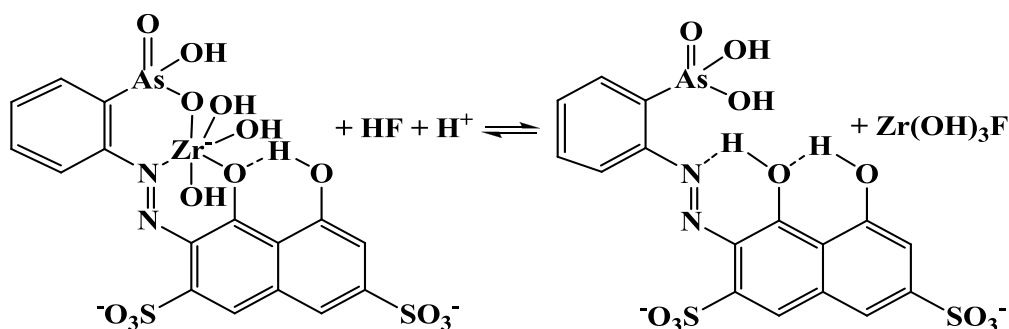
Оскільки  $\text{Zr}(\text{IV})$  утворює стійкі комплекси з  $\text{F}^-$  (зокрема,  $\lg \beta_1=9,8$ ;[73]), в присутності флуориду можливе руйнування його комплексу з Арсеназо I, як це спостерігали автори [51] у випадку  $\text{Th}(\text{IV})$ . Відомо, що комплекси  $\text{Th}(\text{IV})$  та  $\text{Zr}(\text{IV})$  з Арсеназо I схожі за стійкістю [135], водночас константи стійкості їх флуоридних комплексів суттєво розрізняються: зокрема, для  $\text{Zr}(\text{IV})$  становить  $\lg \beta_1=9,8$ , а  $\text{Th}(\text{IV})$  –  $\lg \beta_1=7,65$ ;[73]. Це дає підставу очікувати більшої чутливості методики визначення флуориду при застосуванні цирконію замість торію.

При додаванні до розчину комплексу  $\text{Zr}(\text{IV})$  з Ар I розчину флуориду спостерігається послаблення фіолетового забарвлення комплексу та поява червоного забарвлення Ар I (рис. 3.13), що супроводжується зменшенням інтенсивності у максимумі поглинання комплексу та зростанням інтенсивності у максимумі поглинання реагенту. Це свідчить про руйнування  $\text{F}^-$  комплексу  $\text{Zr}(\text{IV})$  з Ар I та утворення більш стійкого безбарвного комплексу металу з флуоридом.



**Рис. 3.13.** Спектри поглинання Арсеназо I та комплексу Zr(IV) з Арсеназо I у розчині у присутності флуориду. Концентрація, ммоль/л: Ар I – 40; Zr(IV) – 60; рН=1,7±0,1

Враховуючи домінуючу протолітичну форму флуориду за цих умов рН ( $pK_a(\text{HF})=3,14$ ; [73]), взаємодію між комплексом Zr(IV) з Арсеназо I та флуоридом у розчині можна представити схемою:



Отже, як і у випадку системи із Торієм, отриманий ефект може бути покладений в основу розробки непрямого спектрофотометричного методу визначення флуориду.

Для побудови ГГ у колби ємністю 10,0 мл додавали по 1 мл розчину Zr(IV) в 0,1 моль/л НСІ ( $C=3 \cdot 10^{-4}$  моль/л), по 1 мл 0,10 М хлоридної кислоти, по 1 мл розчину Арсеназо I ( $C=3 \cdot 10^{-4}$  моль/л) та аліквотні частини розчину флуориду ( $C=1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) об'ємом 6,7; 6,5; 6,2; 6,0; 4,5; 2,0 мл, доводили до мітки

дистильованою водою та ретельно перемішували. Витримували розчини при  $T=293\pm 1$  К впродовж 5 хвилин для встановлення рівноваги. Реєстрували спектри поглинання розчинів при 575 нм. Як зразок порівняння використовували розчин Арсеназо I при такому ж рН. Рівняння прямої ГГ має вигляд:

$$A_{575} = (0,250\pm 0,002) + (-0,088\pm 0,002) C_{F-}, \text{ мг/л}; R^2 = 0,999$$

Лінійність ГГ зберігається в діапазоні концентрацій флуориду 0,19 – 1,90 мг/л. Межа виявлення, розрахована за 3-с критерієм, складає 0,07 мг/л, що, дійсно, майже у 6 разів нижче порівняно з методикою із застосуванням Th(IV) (МВ=0,4 мг/л). При цьому діапазон лінійності також збільшився в 2,5 рази (діапазон ГГ у випадку Торію складає (0,4-1,6) мг/л; [51]).

### 3.1.2. Імобілізація комплексу Zr(IV) з Арсеназо I на поверхні аеросилу

При розробці гетерогенної індикаторної системи використали два підходи:

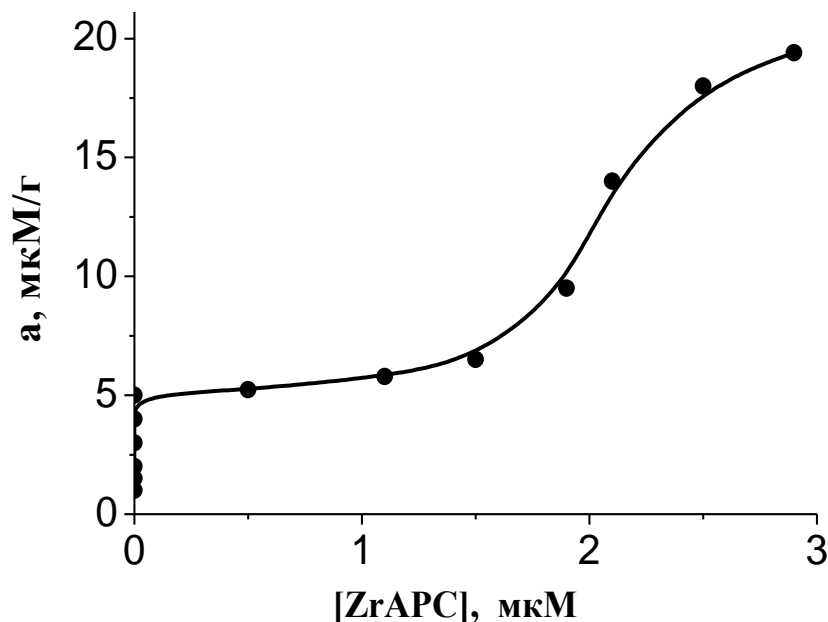
а) іммобілізація на кремнеземній матриці аналітичної форми – комплексу Zr(IV) з Арсеназо I;

б) сорбційне концентрування на кремнеземній матриці одного з продуктів реакції, а саме комплексу Zr(IV) з Арсеназо I, що не прореагував з флуоридом.

Експериментально встановлено, що за умов рН утворення комплекс Zr(IV) з Арсеназо I не вилучається кремнеземом. Тому, з огляду на від'ємний заряд комплексу, як матрицю для розробки гетерогенної індикаторної системи обрали кремнеземи, модифіковані високомолекулярною четвертинною амонієвою сіллю аліфатичної природи, а саме тетрадецил амонію бромідом (ТДАБ). Відомо [131-133], що такі сорбенти характеризуються хорошими стійкісними, кінетичними та аніонообмінними властивостями і не поглинають у видимому діапазоні спектру.

Показано, що комплекс Zr(IV) з Арсеназо I вилучається як поверхнею модифікованого ТДАБом поруватого силікагелю Merck 60 (С5), так і непоруватого кремнезему Silardum P. Однак, адсорбований на С5 комплекс в подальшому не знебарвлювався при обробці його розчином флуориду. Ймовірно, адсорбований у пори комплекс Zr(IV) з Арсеназо I є неактивним в реакції з

флуоридом. Тому в подальших дослідженнях як матрицю використовували непоруватий кремнезем, а саме аеросил С4 з ємністю за модифікатором  $a(\text{ТДАБ})=0,025$  ммоль/г. Іммобілізацію здійснювали адсорбцією комплексу з водного розчину при  $\text{pH}=1,7$ . Ізотерму сорбції комплексу наведено на рис. 3.14.

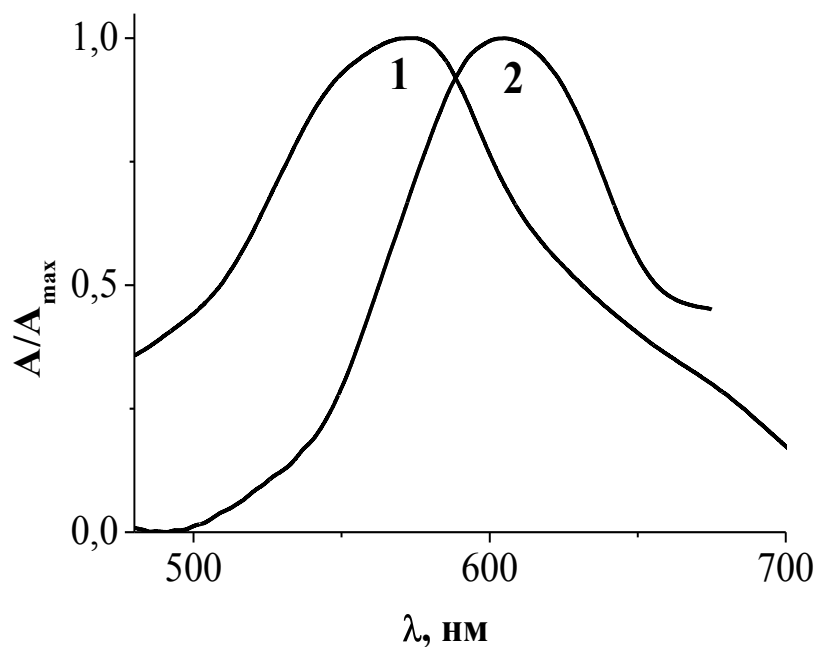
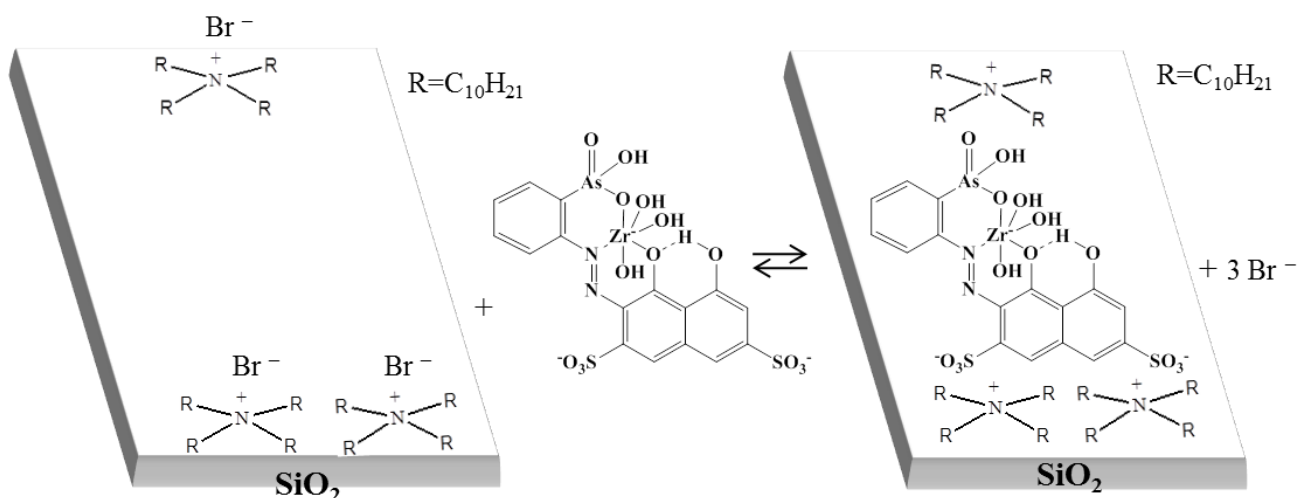


**Рис. 3.14.** Ізотерма сорбції комплексу  $\text{Zr(IV)}$  з Арсеназо I на С4 з водного розчину.  $V/m = 100$  мл/г;  $\text{pH}=1,7\pm 0,1$ ;  $T=298\pm 1$  К;  $a(\text{ТДАБ})=0,025$  ммоль/г

Видно, що вона відноситься до НЗ-типу, що свідчить про високу спорідненість комплексу до поверхні сорбенту [149]. Ємність С4 відносно комплексу, що відповідає ділянці хемосорбції, становить  $5,0\pm 0,3$  мкмоль/г. Враховуючи те, що заряд комплексу « $-3$ », ємність за ТДАБ становить 25 мкмоль/г, а завершення формування мономолекулярного шару досягається приблизно при 8 мкмоль/г, можна припустити іонно-асоціативний механізм закріплення комплексу. Також, на користь утворення іонного асоціату  $\text{Zr(OH)}_3\text{H}_2\text{X}^{3-}$  з С4 свідчить батохромний, порівняно з розчином, зсув сорбованого на С4 комплексу  $\text{Zr(IV)}$  з Арсеназо I (рис. 3.15).

Подальше збільшення концентрації комплексу у розчині (рис. 3.14), ймовірно, призводить до полішарової сорбції.

Таким чином можна запропонувати наступну схему взаємодії розчину комплексу  $\text{Zr(OH)}_3\text{H}_2\text{X}^{3-}$  з поверхнею С4:

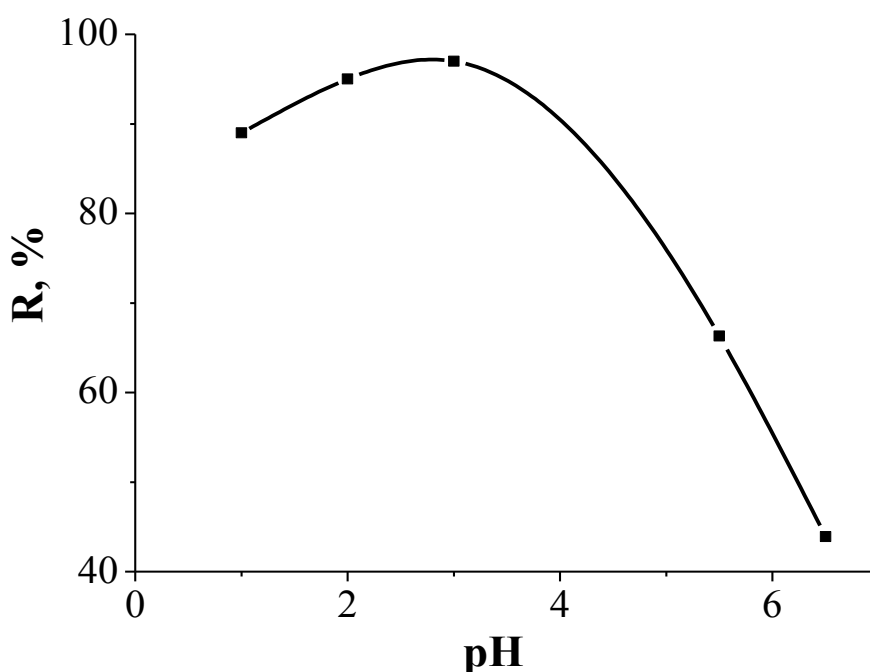


**Рис. 3.15.** Нормовані спектри поглинання комплексу Zr (IV) з Арсеназо I у розчині (1) та на поверхні С4 (2). Концентрація, мкмоль/л: Арсеназо I – 30; Zr(IV) – 30; pH=1,7±0,1;  $\ell = 1,0$  см; V/m=100 мл/г (2)

Утворення іонних асоціатів з чіткою стехіометрією автори [160] спостерігали і раніше для багатозарядних аніонів ГПК. Така можливість, ймовірно, виникає у випадку острівкового характеру закріплення ЧАС на поверхні кремнезему, а також можливості міграції вздовж поверхні молекул модифікатора, які зв'язані з активними групами поверхні слабкими взаємодіями (електростатичними, Ван дер Ваальсовськими тощо).

### 3.1.3. Взаємодія на межі розділу фаз «адсорбований на кремнеземі комплекс Zr(IV) з Арсеназо I - водний розчин флуориду»

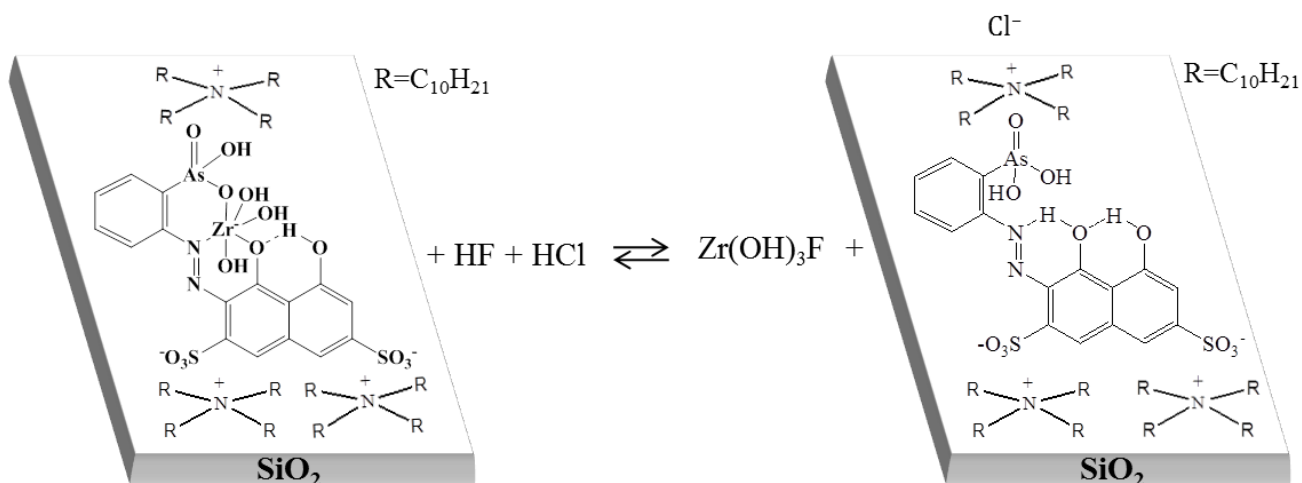
При обробці сорбенту з іммобілізованим на поверхні  $Zr(OH)_3H_2X^{3-}$  (С8) розчином флуориду спостерігалася зміна забарвлення сорбенту від фіолетового до червоного. Червоне забарвлення сорбенту обумовлене тим, що діаніон Арсеназо I не змивається з поверхні аніоніту завдяки від'ємному заряду (рис. 3.3). З рис. 3.16 видно, що за умов проведення реакції (рН=1,7) ступінь вилучення вільного реагенту становить 93%.



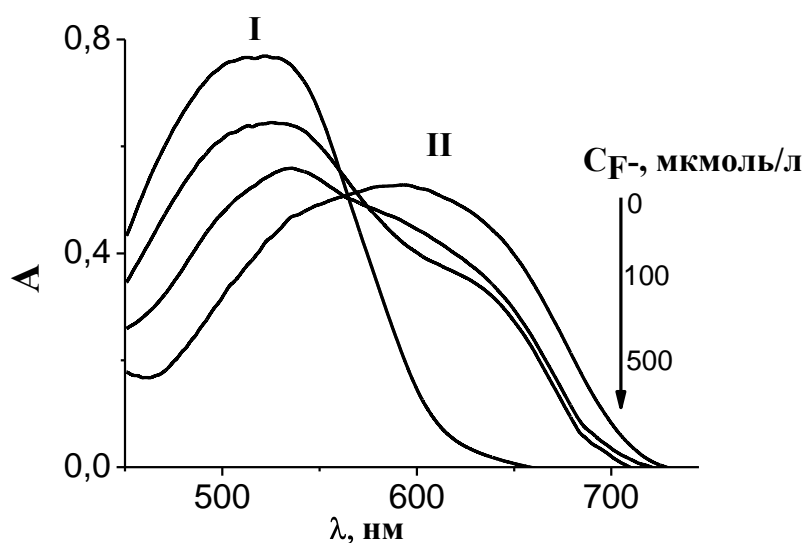
**Рис. 3.16.** Ступінь вилучення Арсеназо I поверхнею С4 залежно від рН розчину.

Концентрація Арсеназо I = 30 мкмоль/л;  $l = 1,0$  см;  $V/m = 100$  мл/г;  $t = 10$  хв

Таким чином можна запропонувати наступну схему взаємодії на межі розділу фаз «розчин флуориду – сорбований на поверхні С4  $Zr(OH)_3H_2X^{3-}$ »:

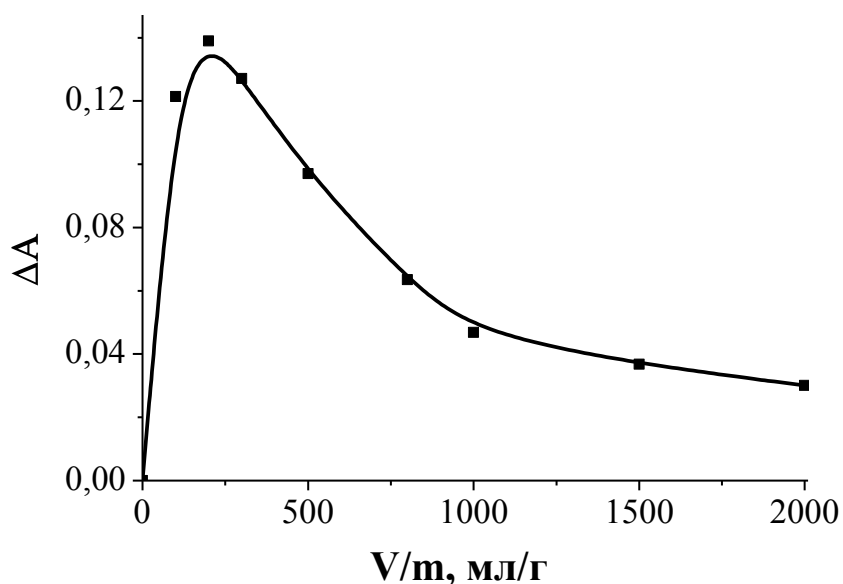


За оптимальної кислотності при збільшенні концентрації флуориду у розчині поглинання сорбенту в максимумі поглинання комплексу зменшується, а у максимумі поглинання реагенту - зростає (рис. 3.17), що було покладено в основу ТСФ методики визначення флуориду.



**Рис. 3.17.** Спектри поглинання сухих зразків Арсеназо I, сорбованого на С4 (I), та комплексу Zr(IV) з Арсеназо I, сорбованого на С4 (II), за відсутності та у присутності флуориду у розчині.  $\text{pH}=1,7\pm 0,1$ ;  $\ell = 1,0$  см; а, мкмоль/г: Ар I – 5; Zr(IV) – 5 (II)

За оптимальних умов максимальний аналітичний відгук досягається при перемішуванні розчину близько 8 хв та співвідношенні  $V/m \approx 200$  мл/г, що відповідає об'єму розчину 10 мл при масі наважки сорбенту 0,050 г (рис.3.18).



**Рис. 3.18.** Величина аналітичного відгуку залежно від співвідношення об'єму розчину до маси наважки сорбенту.  $\ell=0,1$  см;  $\text{pH}=1,7\pm 0,2$ ; концентрація, мкмоль/л: Арсеназо I – 30; Zr(IV) – 30;  $\Delta A=(A_{630}-A_{630}^{\text{хол}})$ , де  $A_{630}$  та  $A_{630}^{\text{хол}}$  – функції поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм

Другий підхід передбачав здійснення сорбційного концентрування на С4 одного з продуктів реакції, а саме комплексу Zr(IV) з Арсеназо I, що не прореагував з флуоридом.

Для цього до розчину комплексу Zr(IV) з Арсеназо I додавали флуорид і наважку С4, перемішували і вимірювали спектри поглинання зразків після їх висушування. Виявилось, що спектри, отримані для однакової концентрації флуориду, співпадають. Водночас застосування готової аналітичної форми (імобілізованого комплексу) є в 4 рази експреснішим, а також простішим у виконанні (не вимагає приготування і зберігання розчинів реагентів). Це робить такий підхід придатним для застосування поза межами лабораторії.

З метою розробки ТСФ методики визначення флуориду було побудовано ГГ. Для цього в хімічних стаканчиках ємністю 50 мл готували серію розчинів об'ємом 10,0 мл з вмістом флуориду: 0,0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0; 5,0; 7,0 10,0; 15,0 20,0; 25,0; 30,0 мкмоль/л. До кожного розчину додавали по 0,050 г

С8 і перемішували впродовж 8 хв. Отриманий сорбент висушували при (333-353)К впродовж 30 хв та вимірювали функцію поглинання сухих зразків. Як зразок порівняння використовували С4, оброблений аналогічно без додавання флуориду.

Як аналітичний відгук при ТСФ визначенні окрім світлопоглинання використовують кольориметричні функції: загальну кольорову відмінність ( $\Delta E$ ), світлоту ( $\Delta L$ ), насиченість ( $\Delta S$ ), кольоровий тон ( $\Delta T$ ) та RGB-параметри. Ці характеристики є інтегральними функціями і враховують внесок усього спектру в колір сорбенту, тому їх використання, як аналітичних відгуків, в ряді випадків [49, 51], сприяє підвищенню чутливості і точності визначення.

З табл. 3.1. видно, що лінійна залежність від концентрації флуориду спостерігається для  $\Delta E$ ,  $\Delta L$ ,  $\Delta S$  та параметру R (табл.3.2). Втім виявилось, що межа виявлення при застосуванні методу кольориметрії значно вища порівняно із ТСФ методикою. Розрахована за 3 $\sigma$ -критерієм МВ у випадку останньої становить 0,03 мг/л, що в 2 рази нижче порівняно з МВ при застосуванні аналогічної гомогенної індикаторної системи.

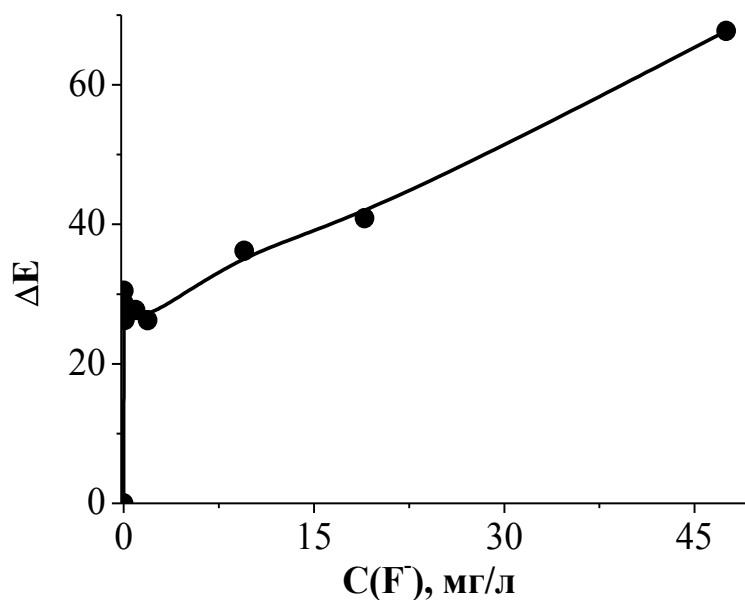
**Таблиця 3.1.**

Параметри рівнянь ГГ  $y=(a\pm\Delta a)+(b\pm\Delta b)\cdot C$ , мг/л  
для ТСФ визначення флуориду

Метод детектування	№ пп	Аналітичний відгук	$a\pm\Delta a$	$b\pm\Delta b$	$R^2$	МВ, мг/л	Діапазон лінійності, мг/л
ТСФ	1	$A'$	$(48,2\pm 0,5)\cdot 10^{-2}$	$-(5,2\pm 0,3)\cdot 10^{-1}$	0,998	0,03	0,09–0,95
Кольориметрія	2	$\Delta E$	$26\pm 2$	$0,88\pm 0,06$	0,9867	7,0	8,0 – 50
	3	$\Delta L$	$-20\pm 1$	$-0,8\pm 0,2$	0,9701	4,0	5,0 – 50
	4	$\Delta S$	$-5\pm 2$	$-1,1\pm 0,1$	0,9633	6,0	7,0 – 50
	5	R	$112\pm 3$	$4,1\pm 0,3$	0,9870	2,0	3,0-20

При розробці кольорової тест-шкали для візуального тест-визначення флуориду як крок шкали приймали концентрації флуориду, при яких  $\Delta E=10$  [149]. З рис. 3.19 видно, що це відповідає концентраціям флуориду 0,0; 2,0; 9,0; 23,0; 35,0; 45,0 мг/л. Похибка оцінки вмісту флуориду за розробленою тест шкалою є

більшою 12% і досягає 100% на початку діапазону визначення. Така похибка є неприпустимою для тест-визначення аналіту. Допустима похибка оцінки вмісту флуориду (не більше 30%) спостерігалась у діапазоні концентрацій 23,0; 35,0; 45,0 мг/л, що є занадто вузьким для аналітичних цілей.



**Рис. 3.19.** Загальна кольорова відмінність сухих зразків з сорбованим на С4 комплексом Zr(IV) з Арсеназо I залежно від концентрації флуориду у розчині. Концентрація, мкмоль/л: Арсеназо I – 30; Zr(IV) – 30; pH=1,7±0,1;  $\ell = 1,0$  см; V/m = 100 мл/г (2)

Метрологічні характеристики ТСФ методики перевірені при визначенні флуориду у робочих розчинах. Визначення флуориду проводили за ГТ, результати наведено у табл.3.2. Видно, що методика характеризується задовільними правильністю і повторюваністю.

**Таблиця 3.2.**

Результати визначення флуориду методом введено-знайдено у робочих розчинах (n=3, P=0,95)

№	C(F <sup>-</sup> ), мг/л		S <sub>r</sub>
	Введено	Знайдено	
1	0,095	0,092±0,014	0,12

2	0,140	0,135±0,020	0,14
3	0,190	0,196±0,027	0,11

Дослідження стабільності готової аналітичної форми (С8) показало, що вона не змінює своїх властивостей впродовж 2-ох років при зберіганні на повітрі у звичайній тарі при температурі нижче (350±5)К, і може бути рекомендована для проведення рутинного аналізу поза межами лабораторії.

Оскільки визначенню флуориду із використанням С8 можуть заважати аніони, що утворюють стійкі або нерозчинні сполуки з Zr(IV), а саме оксалати ( $\lg\beta_1=11,13$  [116]), тартрати ( $\lg\beta_1=10,13$  [116]), цитрати ( $\lg\beta_1=7,6$  [116]), сульфати ( $\lg\beta_1=3,79$  [73]), фосфати ( $pK_s=132$  [73]), а також катіони, що утворюють стійкі сполуки з флуоридом, а саме Fe(III) ( $\lg\beta_1=6,04$  [73]), Al(III) ( $\lg\beta_1=7,1$  [73]), хром(III) ( $\lg\beta_1=5,2$  [73]), було досліджено вплив макро- і мікрокомпонентів питних вод, зубних паст, ополіскувачів для ротової порожнини та біологічно-активних добавок. Заважаючий вплив фосфатів в еквімолярних відношеннях та сульфатів при десятикратному надлишку усували додаванням розчину барію хлориду, як вказано у пунктах 5.1.1 та 5.1.3.

### **3.2. ІНДИКАТОРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСІВ La(III) і Ce(III) з АЛІЗАРИН КОМПЛЕКСОНОМ**

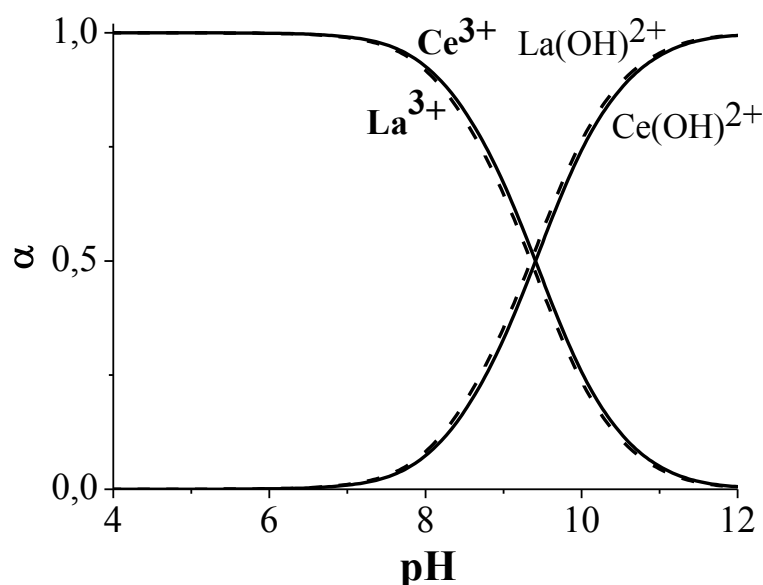
Для визначення флуориду у розчині використовуються, як індикаторні, реакції утворення РЛК La(III) і Ce(III) з Алізарин комплексом і флуоридом [41-45]. Основним з недоліків таких методик є повільне утворення РЛК (впродовж 2-х год) [42]. Додавання органічних розчинників (ацетону, ДМСО, ацетонітрилу тощо) пришвидшує реакцію майже у 10 разів. При цьому також спостерігається двократне підвищення чутливості ( $MV=0,02$  мг/л) [42, 44]. Для визначення флуориду в біологічних рідинах використовують екстракцію РЛК ізобутанолом, що містить солянокислий гідроксиламін, з подальшим СФ детектуванням [150-152]. Авторами [153] запропонована методика, що базується на екстракції РЛК н-пентанолом, що містить триетиламін. Використання екстракції дає можливість підвищити чутливість та селективність визначення флуориду, однак такі

методики є трудоємними, довготривалими і не відповідають принципам «зеленої» хімії.

Більш перспективним в цьому відношенні вбачається твердофазна екстракція аналітичної форми.

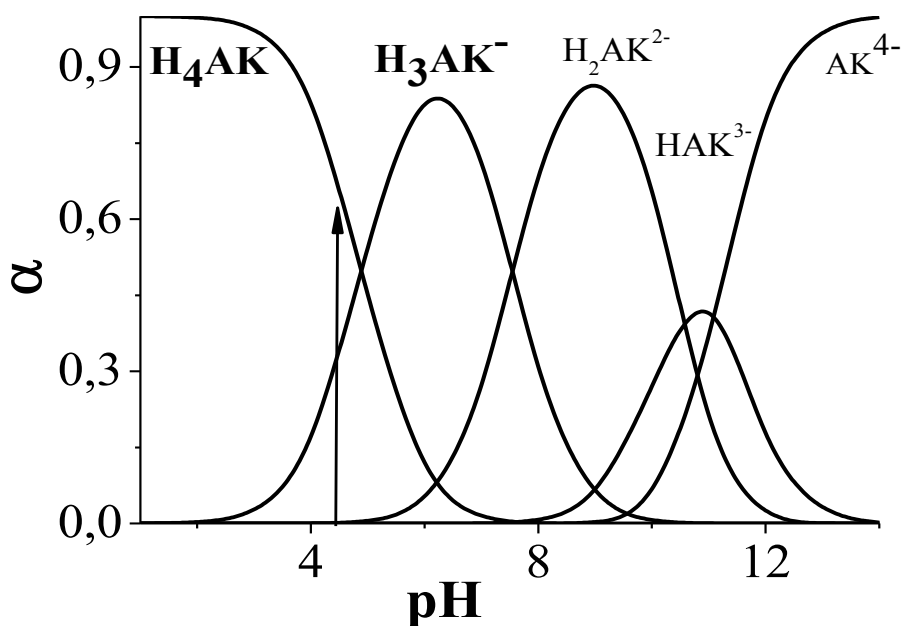
### 3.2.1. Взаємодія La(III) та Ce(III) з Алізарин комплексом та флуоридом у розчині

У водних розчинах солі La(III) та Ce(III) гідролізують слабо [155]. Константи стійкості гідросокомплексів  $Ce(OH)^{2+}$  та  $La(OH)^{2+}$  дорівнюють  $4,6 \cdot 10^4$  та  $3,9 \cdot 10^4$  відповідно [73]. На рис. 3.20 наведено діаграми розподілу гідроксоформ La(III) та Ce(III).



**Рис. 3.20.** Діаграми розподілу гідроксо-форм La(III) та Ce(III), побудовані на підставі даних [73]

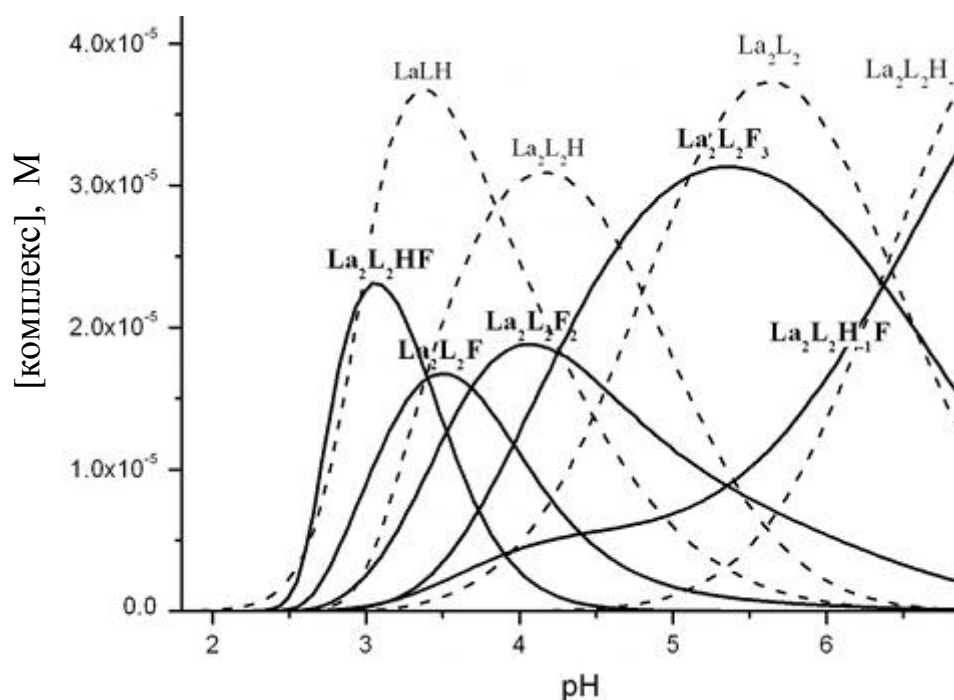
Алізарин комплексон (АК) належить до ряду антрахінонових барвників. Залежно від рН розчину АК може існувати в 5 формах. На рис. 3.21 наведено діаграму розподілу протолітичних форм АК [139]. Протолітичні форми реагенту мають різне забарвлення: молекулярна форма – жовте, моно- і діаніони від червоного до малинового, три- і тетрааніони – синє.



**Рис. 3.21.** Діаграма розподілу протолітичних форм АК, побудована на підставі даних [139]

АК утворює забарвлені у червоний та рожевий кольори комплексні сполуки з іонами таких металів, як Ce, La, Pr, Sc, Sm, Y, Gd, Er [155, 156]. Координаційне число La(III) та Ce(III), як і інших лантаноїдів у цьому ступені окиснення, становить 6 [153]. Тому координаційну сферу металу можуть доповнювати також кілька молекул води, одна з яких може заміщуватися на флуорид, що характерно лише для La(III) та Ce(III). Причиною цього вважають збільшення радіуса металу та послаблення зв'язку лантаноїд-флуорид у лантаноїдному ряді [157].

Відомо, що залежно від pH розчину La(III) взаємодіє з АК та флуоридом з утворенням комплексів різного складу [157]. На рис. 3.22 наведено діаграму розподілу цих комплексів у 50% розчині ДМСО при еквімолярному співвідношенні АК і металу та двохкратному надлишку флуориду.



**Рис. 3.22.** Діаграма розподілу суміші 0,1 ммоль/л АК, 0,1 ммоль/л La(III) за відсутності (пунктирні лінії) та у присутності (суцільні лінії) 0,2 ммоль/л F<sup>-</sup> у розчині вода-ДМСО 1:1 [157]

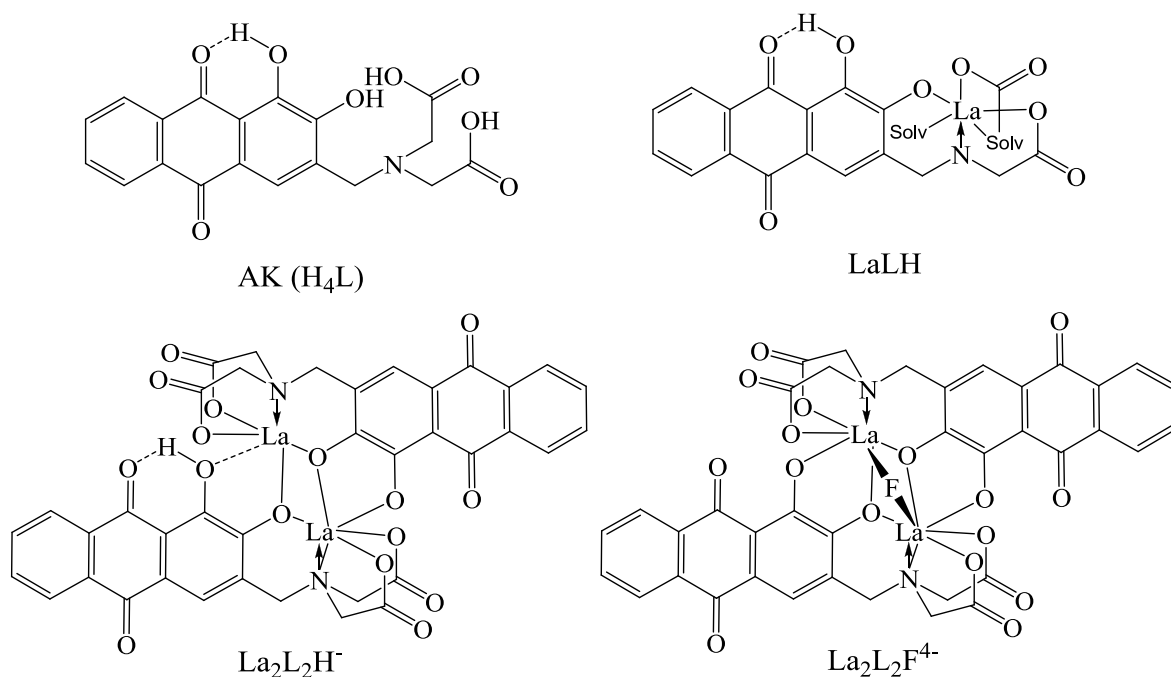
У більш полярному водному розчині діаграми розподілу комплексів зміщені вліво на  $\sim 0,5$  одиниць pH [157]. Згідно [44] оптимальним для визначення F<sup>-</sup> за цією індикаторною системою є pH=4,3–4,7, тобто за умов домінування в розчині стійких моно- і біядерних одноріднолігандних комплексів (ОЛК) [157] – LaLH ( $\lg\beta_{1110} = 26,0$ ), La<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sup>-</sup> ( $\lg\beta_{2210} = 52,7$ ), La<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>2-</sup> ( $\lg\beta_{2200} = 47,9$ ) (рис. 3.23).

Моноядерний комплекс LaLH утворюється при координації La(III) до імінодіацетатного фрагменту та депротонованої 2-ОН групи ліганду (рис. 3.23). Утворення біядерного комплексу відбувається за рахунок координації фенольного оксигену у складі ліганду одного комплексу до вакантного місця на металі іншого комплексу з депротонізацією 1-ОН групи одного чи обох АК. Міжмолекулярний водневий зв'язок між 1-ОН групою та центральною карбонільною групою є типовим для дигідроксоантрахінонів [158], це збільшує частковий від'ємний заряд на гідроксильній групі, що підвищує спорідненість ліганду до металу. В запропонованих структурах біядерних комплексів (рис. 3.23) міститься фрагмент діамантової форми, яку часто знаходять в кристалічних структурах поліядерних

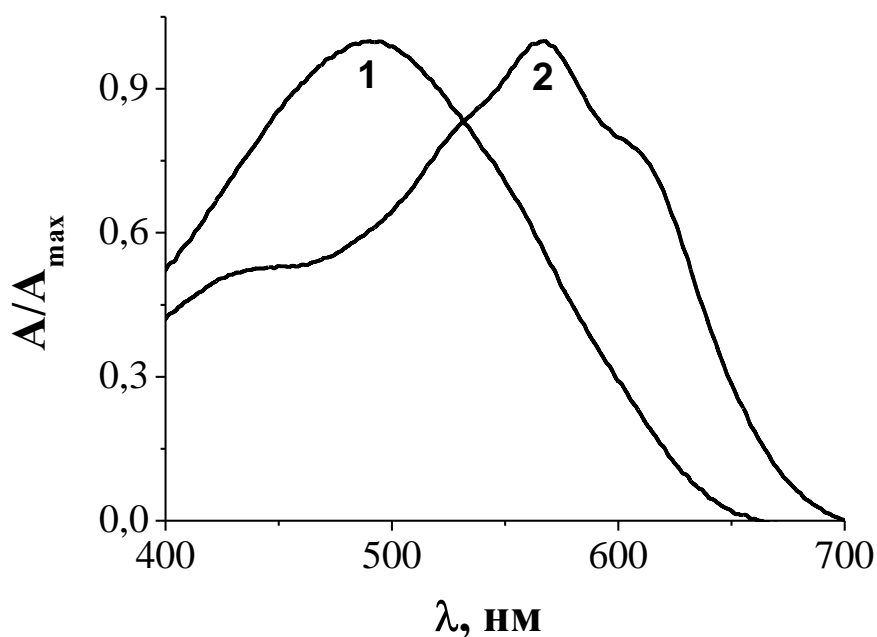
комплексів лантанідів з оксо- або гідроксолігандами, зокрема у поліднерних комплексах лантанідів з N,N-(2-гідрокси-5-метил-1,3-ксилілен)-біс-(N-(карбоксиметил)гліцином), лігандом, що є структурно схожим на АК [159].

З рис. 3.24 (крива 1) видно, що максимум поглинання водного розчину суміші ОЛК при рН=4,5 спостерігається при 490 нм. При збільшенні рН розчину максимум поглинання ОЛК зміщується в довгохвильову ділянку.

При взаємодії  $\text{LaLH}$ ,  $\text{La}_2\text{L}_2\text{H}^-$ ,  $\text{La}_2\text{L}_2^{2-}$  з  $\text{F}^-$  утворюються лише біядерні комплекси трьох типів (рис. 3.22) за рахунок того, що флуорид виступає містковим лігандом, що сприяє депротонізації 1-ОН групи, яка координується до металу (рис. 3.23). Утворення РЛК при рН=4,5 супроводжується батохромним зсувом максимуму поглинання до 570 нм та появою плеча при 630 нм (рис. 3.24, крива 2). Максимальна різниця між інтенсивністю поглинання РЛК та ОЛК у розчині спостерігається при 610 нм, контрастність реакції у розчині становить 120 нм. При збільшенні рН розчину максимум поглинання РЛК не змінюється, однак зменшується інтенсивність поглинання комплексів [157]. Залежно від рН розчину та концентрації  $\text{F}^-$  до ОЛК може координуватися 1, 2 або 3 іони  $\text{F}^-$ . За оптимальних умов визначення флуориду (рН=4,5) у розчині домінує РЛК складу  $\text{La}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$  ( $\lg\beta_{2202} = 62,8$  [157]).



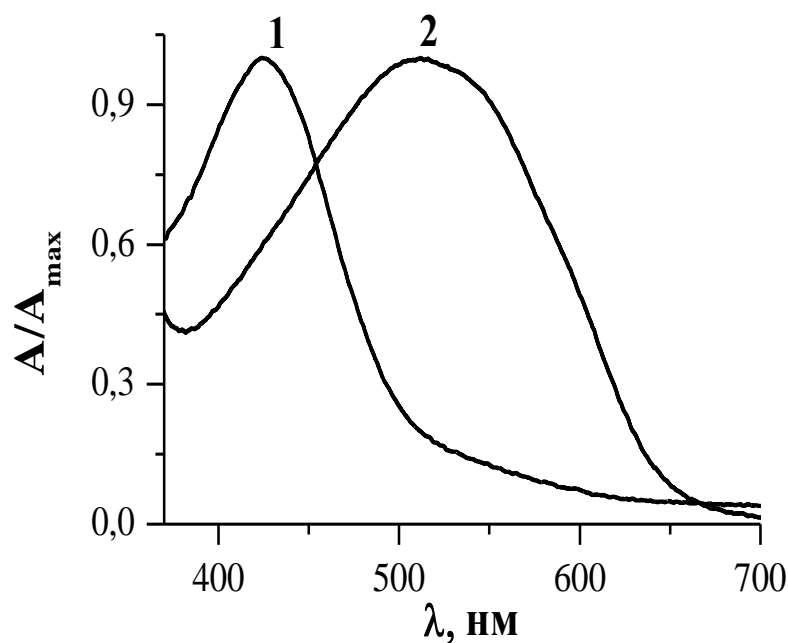
**Рис. 3.23.** Структурні формули АК та його комплексів з La(III) та  $\text{F}^-$  [157]



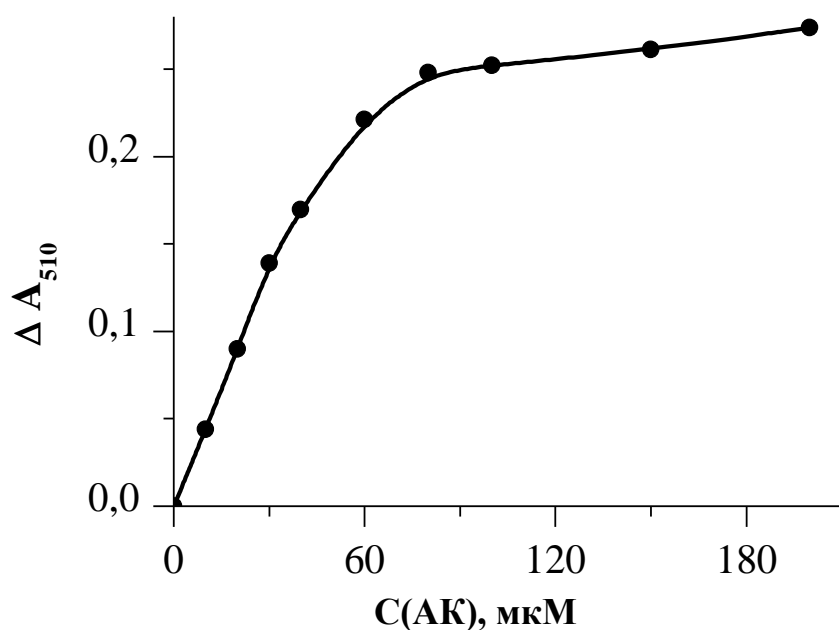
**Рис. 3.24.** Нормовані спектри поглинання розчинів комплексів La(III) з АК (1) та La(III) з АК і F<sup>-</sup> (2). Концентрація, мкмоль/л: АК=La(III)=50; F<sup>-</sup>– 60 (2);  $l=1,0$  см; рН =  $4,5\pm 0,2$

Відомо [41, 45, 157], що комплексоутворення Ce(III) з АК відбувається аналогічно. Оптимальним для визначення F<sup>-</sup> у розчині з використанням комплексу Ce(III) з АК є діапазон рН 4,1–4,6 [42]. Можна припустити, що за тих самих умов в розчині утворюються комплекси аналогічного складу і заряду, а саме CeLH, Ce<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sup>-</sup> і Ce<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Однак кількісні характеристики комплексоутворення Ce(III) з АК в літературі відсутні.

На рис. 3.25 наведено спектри поглинання розчинів АК за відсутності та у присутності Ce(III) при рН=4,5. Видно, що утворення ОЛК супроводжується батохромним зсувом максимуму в спектрі поглинання ( $\Delta\lambda=85$  нм). Для встановлення співвідношення компонентів у комплексі Ce(III) з АК було застосовано обмежено логарифмічний метод зсуву рівноваги. Результати наведено на рис. 3.26. Форма кривої насичення свідчить про утворення комплексу середньої стійкості.



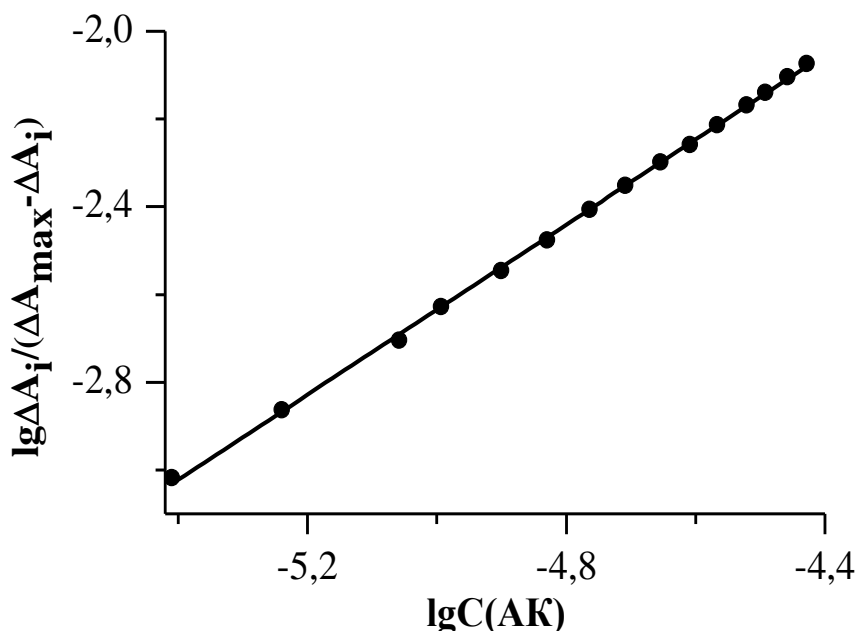
**Рис. 3.25.** Нормовані спектри поглинання розчинів АК за відсутності (1) та у присутності  $\text{Ce(III)}$  (2). Концентрація, мкмоль/л:  $\text{Ce(III)=AK} = 50$ ;  $\ell = 1,0$  см;  $\varphi(\text{ацетону})=2,0\%$ ;  $\text{pH} = 4,5$ .



**Рис. 3.26.** Діаграма зсуву рівноваги для системи  $\text{Ce(III)-AK}$ . Концентрація, мкмоль/л:  $\text{Ce(III)} = 50$ ;  $\ell = 2,0$  см;  $\text{pH}=4,5\pm 0,2$ ;  $\Delta A_{510}=A_{510}-A_{510}^{\text{хол}}$ , де ( $A_{510}$ ,  $A_{510}^{\text{хол}}$ ) – поглинання різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 510 нм, відповідно

На рис. 3.27 наведено результати обробки кривої рис. 3.26 за методом Бента і Френча [146]. Рівняння прямої має вигляд:

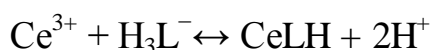
$$\lg \Delta A_i / (\Delta A_{\max} - \Delta A_i) = (2,21 \pm 0,03) + (0,970 \pm 0,006) \cdot \lg C_{\text{AK}}.$$



**Рис. 3.27.** Результати обробки даних рис. 3.26 в координатах Бента і Френча.

Видно, що тангенс кута нахилу становить 0,970, що свідчить про співвідношення компонентів у складі комплексу  $\text{Ce(III):AK} - 1:1$ . Однак, відомо, що за цих умов буде утворюватися переважно біядерний комплекс [41]. Враховуючи, що протолітичні форми ліганду у складі комплексу з  $\text{Ce(III)}$  та заряд комплексів є ідентичними до таких з  $\text{La(III)}$ , домінуючим у розчині будуть моно- і біядерні комплекси з еквімолярним співвідношенням компонентів:  $\text{CeLH}$ ,  $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{H}^-$  і  $\text{Ce}_2\text{L}_2^{2-}$ . За отриманими даними було розраховано константи стійкості цих комплексів.

За оптимальних умов утворення комплексу  $\text{AK}$  існує у розчині у протолітичній формі  $\text{H}_3\text{L}^-$  (рис. 3.22), а  $\text{Ce(III)}$  у формі акваіону  $\text{Ce}^{3+}$  (рис. 3.21). Утворення моноядерного комплексу  $\text{CeLH}$  можна представити наступним рівнянням:



Константу утворення комплексу  $\text{CeLH}$  розраховували за формулою:

$$\beta_{111} = \frac{[\text{CeLH}]}{[\text{Ce}^{3+}] \times [\text{L}^{3-}] \times [\text{H}^+]}. \quad (3.1)$$

Враховуючи, що  $C_{\text{Ce(III)}} = \frac{\Delta A_{\text{нас}}}{\varepsilon l}$ , а  $[\text{CeLH}] = \frac{\Delta A_i}{\varepsilon l}$ , рівноважну концентрацію комплексу розраховували за формулою:

$$[\text{CeLH}] = C_{\text{Ce(III)}} \times \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}} \quad (3.2)$$

Рівняння матеріального балансу для Ce(III) і АК має вигляд:

$$C_{\text{Ce(III)}} = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{CeLH}] \Rightarrow [\text{Ce}^{3+}] = C_{\text{Ce(III)}} \times \frac{\Delta A_{\text{нас}} - \Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}} \quad (3.3)$$

$$C_L = [\text{H}_4\text{L}] + [\text{H}_3\text{L}^-] + [\text{CeLH}] \Rightarrow$$

$$[\text{L}] = (C_L - C_{\text{Ce(III)}} \times \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}}) \times \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4}}{[\text{H}^+]^4 + K_{a1} \times [\text{H}^+]^3}, \quad (3.4)$$

де  $K_{a1}^{\text{AK}}$ ,  $K_{a2}^{\text{AK}}$ ,  $K_{a3}^{\text{AK}}$  – константи дисоціації АК [141].

Підставивши отримані формули (3.2 – 3.4) у рівняння (3.1), отримуємо вираз для розрахунку константи утворення комплексу CeLH:

$$\beta_{111} = \frac{\Delta A_i \times [\text{H}^+]^2 \times ([\text{H}^+] + K_{a1})}{(\Delta A_{\text{нас}} - \Delta A_i) \times (C_L - C_{\text{Ce(III)}} \times \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}}) \times K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4}} \quad (3.5)$$

Аналогічно розглянувши рівняння утворення поліядерних комплексів  $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{H}^-$ ,  $\text{Ce}_2\text{L}_2^{2-}$  (додаток 2), отримуємо формули для обчислення константи стійкості комплексу  $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{H}^-$ :

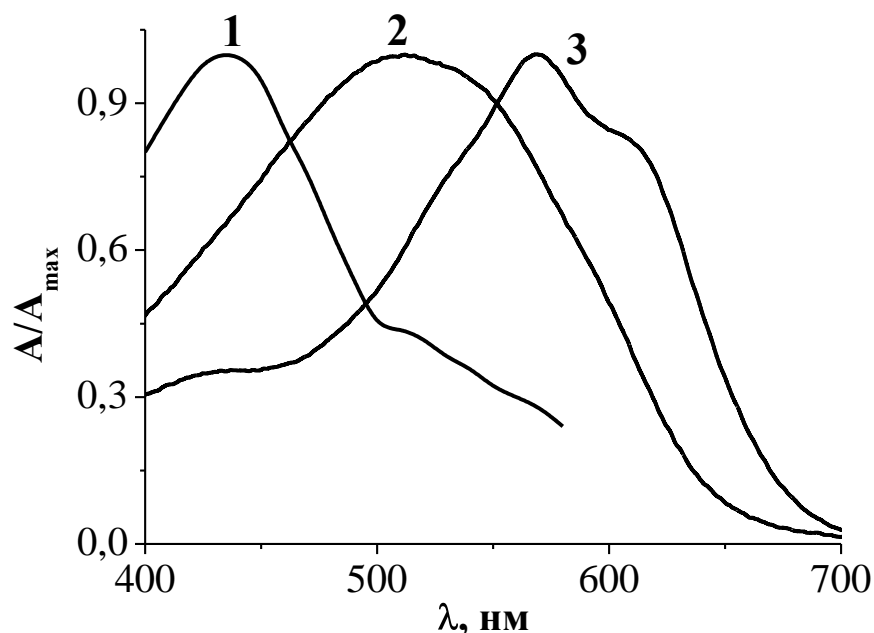
$$\beta_{221} = \frac{\Delta A_i \times \Delta A_{\text{нас}} \times [\text{H}^+]^5 \times ([\text{H}^+] + K_{a1})^2}{C_{\text{Ce(III)}} \times (\Delta A_{\text{нас}} - 2\Delta A_i)^2 \times (C_L - 2C_{\text{Ce(III)}} \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}})^2 \times (K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4})^2}$$

та  $\text{Ce}_2\text{L}_2^{2-}$ :

$$\beta_{220} = \frac{\Delta A_i \times \Delta A_{\text{нас}} \times [\text{H}^+]^6 \times ([\text{H}^+] + K_{a1})^2}{C_{\text{Ce(III)}} \times (\Delta A_{\text{нас}} - 2\Delta A_i)^2 \times (C_L - 2C_{\text{Ce(III)}} \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}})^2 \times (K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4})^2}$$

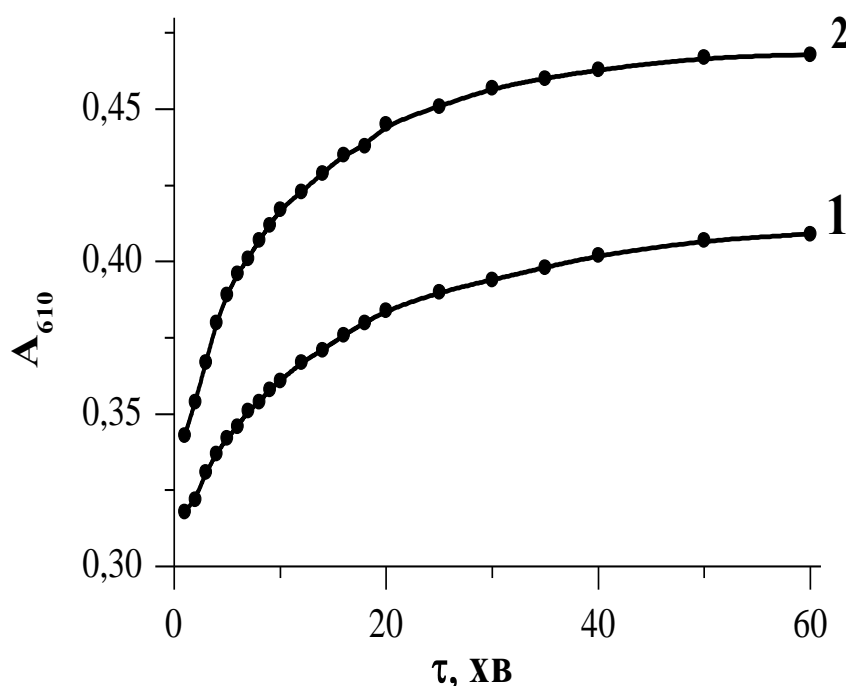
На підставі обробки даних рис. 3.27 (додаток Д, табл. Д.1) отримали значення констант утворення комплексів Ce(III) з АК: CeLH ( $\lg\beta_{111}=26,39\pm 0,03$ );  $Ce_2L_2H^-$  ( $\lg\beta_{221}=51,0\pm 0,3$ );  $Ce_2L_2^{2-}$  ( $\lg\beta_{220}=46,5\pm 0,3$ ). Отримані значення корелюють зі значеннями логарифмів констант утворення комплексів La(III) з АК у 50% розчині ДМСО [157]. Найбільшою стійкістю характеризується комплекс  $Ce_2L_2H^-$ , тому очевидно, що саме така комплексна форма буде домінуючою в розчині за цих значень рН розчину.

Аналогічно до La(III) при взаємодії CeLH,  $Ce_2L_2H^-$ ,  $Ce_2L_2^{2-}$  з  $F^-$  утворюються РЛК (рис 3.28). Максимум поглинання комплексу (комплексів) знаходиться при 570 нм (рис. 3.28, крива 3) і зміщений батохромно відносно максимуму поглинання ОЛК. З рис. 3.28 видно, що реакція утворення РЛК Ce(III) характеризується меншою контрастністю ( $\Delta\lambda=110$  нм), порівняно з La(III) ( $\Delta\lambda=120$  нм). Втім чутливість визначення флуориду в обох випадках практично однакова. Це, очевидно, обумовлено дещо більшою константою стійкості комплексу Ce(III) з  $F^-$  ( $\lg\beta_1=3,99$  [13]) порівняно із комплексом La(III) з  $F^-$  ( $\lg\beta_1=3,56$ [13]).



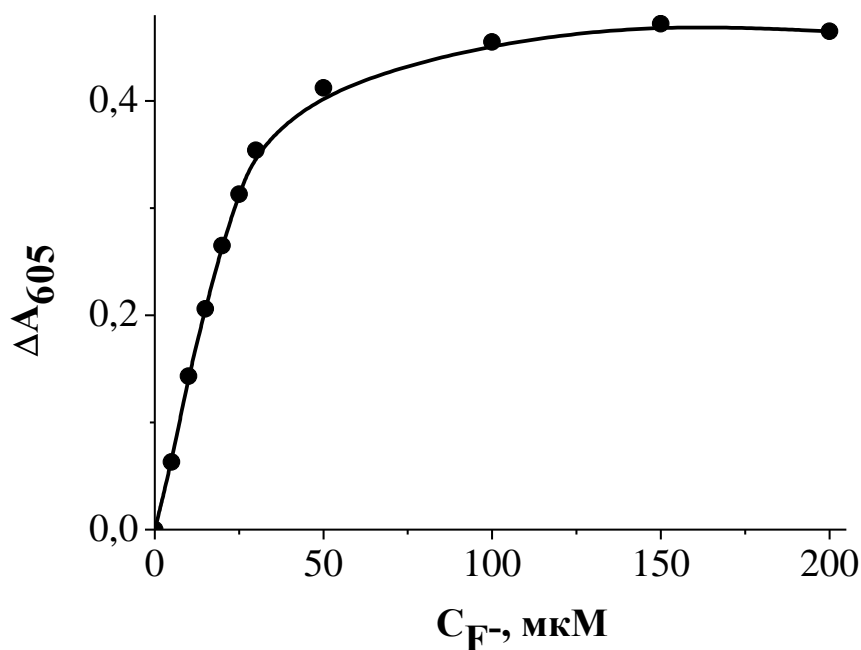
**Рис. 3.28.** Нормовані спектри поглинання розчинів АК (1), комплексу Ce(III) з АК за відсутності (2) та у присутності  $F^-$  (3).  $l=1,0$  см;  $\phi(\text{ацетону})=2,0\%$ ; концентрація, мкмоль/л: Ce(III)–50 (2, 3); АК – 50;  $F^-$  –100 (3) при  $pH=4,5\pm 0,2$

Відомо [42], що ацетон прискорює утворення РЛК  $\text{Ce(III)}$  з АК і  $\text{F}^-$ , а також призводить до поглиблення його забарвлення. Тому було досліджено оптимальний час комплексоутворення за відсутності та у присутності ацетону. Показано, що у обох випадках рівновага встановлюється після змішування компонентів через  $\sim 20$  хв, однак у присутності ацетону ступінь перетворення збільшується на 40 % (рис. 3.29). Візуально спостерігається більш глибокий синій колір розчину, що є позитивним для розробки тест-шкали. Подальші дослідження проводили у присутності 4,0 % ацетону.



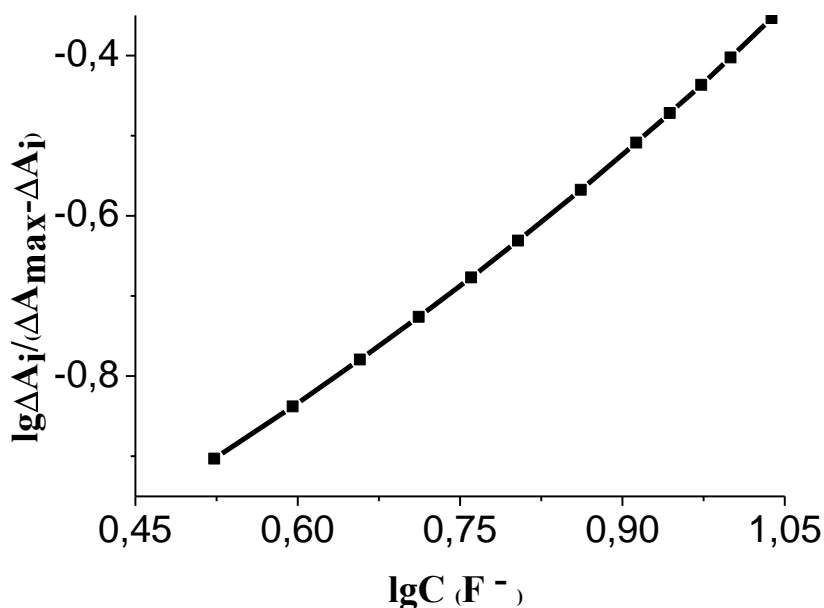
**Рис. 3.29.** Кінетичні криві утворення різнолігандного комплексу  $\text{Ce(III)}$  з АК та  $\text{F}^-$  за відсутності (1) та у присутності (2) 4,0 % ацетону.  $l=2,0$  см; концентрація, мкмоль/л:  $\text{Ce(III)}=\text{АК} - 50$ ;  $\text{F}^- - 20$ ;  $\text{pH}=4,5\pm 0,2$ ;  $T=293\pm 1$  К

Для встановлення складу РЛК було застосовано обмежено логарифмічний метод зсуву рівноваги, як описано вище. Дослідження проводились за умов, коли концентрація флуориду змінювалась при сталих концентраціях  $\text{Ce(III)}$  і АК. Результати наведено на рис. 3.30. Форма кривої насичення свідчить про утворення РЛК середньої стійкості.



**Рис. 3.30.** Крива зсуву рівноваги для системи  $\text{CeLH}-\text{F}^-$ .  $l = 2,0$  см;  $\text{pH} = 4,5 \pm 0,2$ ;  $\varphi(\text{ацетону}) = 4,0\%$ ; концентрація,  $\mu\text{моль/л}$ : комплексу  $\text{Ce(III)}$  з АК – 50;  $T = 298 \pm 1$  К

Склад різнолігандного комплексу встановлювали, використовуючи результати, наведені на рис. 3.30, обробляючи початкову ділянку кривої. В білогарифмічних координатах отримано лінійну залежність (рис. 3.31), рівняння прямої має вигляд:  $\lg \Delta A_i / (\Delta A_{\text{max}} - \Delta A_i) = -(4,47 \pm 0,01) + (1,06 \pm 0,01) \cdot \lg C_{F^-}$ .

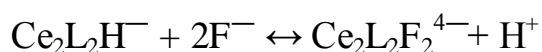


**Рис. 3.31.** Результати обробки кривої насичення (рис. 3.30) за методом Бенга та Френча

Тангенс кута нахилу становить 1,06, що свідчить про утворення комплексу зі співвідношенням компонентів комплекс Ce(III) з АК: F<sup>-</sup> – 1:1.

Враховуючи, що комплексоутворення за участю Ce(III) є аналогічним до такого за участю La(III), за цих умов варто очікувати утворення біядерного комплексу з таким співвідношенням компонентів Ce<sub>2</sub>L<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>4-</sup> [41]. Дані щодо стійкості комплексу у літературі відсутні, тому на підставі отриманих експериментальних даних було розраховано константу співпропорціонування.

Враховуючи, що за оптимальних умов утворення комплексу, а саме рН=4,5, флуорид існує у рочині у депротонованій формі F<sup>-</sup> [73, 146], а ОЛК у формі Ce<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sup>-</sup> їх взаємодію можна представити схемою:



$$K_{\dot{\alpha}} = \frac{[\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}]}{[\text{Ce}_2\text{L}_2\text{H}^-] \times [\text{F}^-]^2}$$

Враховуючи, що  $C_{\text{Ce(III)}} = \frac{\Delta A_{\text{нас}}}{\varepsilon l}$ , а  $[\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}] = \frac{\Delta A_i}{\varepsilon l}$ , рівноважну концентрацію комплексу можна обчислити, використовуючи вираз:

$$[\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}] = C_{\text{Ce(III)}} \times \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}}$$

Рівняння матеріального балансу для Ce(III) і флуориду можна представити наступним чином:

$$C_{\text{Ce(III)}} = 2[\text{Ce}_2\text{L}_2\text{H}^-] + 2[\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}] \Rightarrow [\text{Ce}_2\text{L}_2\text{H}^-] = C_{\text{Ce(III)}} - 2 \times C_{\text{Ce(III)}} \times \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}}$$

$$C_{\text{F}^-} = [\text{F}^-] + 2[\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}] \Rightarrow [\text{F}^-] = C_{\text{F}^-} - 2C_{\text{Ce(III)}} \times \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}}$$

Формула для розрахунку константи співпропорціонування РЛК має вигляд:

$$K_{\dot{\alpha}} = \frac{2 \times \Delta A_i}{(\Delta A_{\text{нас}} - 2 \times \Delta A_i) \times (C_{\text{F}^-} - 2 \times C_{\text{Ce(III)}} \times \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}})^2}$$

На підставі обробки даних рис. 3.30 отримали значення константи співпропорціонування РЛК (табл. 3.3), що становить  $\lg K_{\dot{\alpha}} = 14,01 \pm 0,07$  і свідчить про сумісність лігандів у координаційній сфері металу.

Таблиця 3.3.

Результати обчислення константи співпропорціонування комплексу  $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$ .  $\Delta A_{\text{нас}}=0,465$ ;  $\text{pH}=4,5\pm 0,2$ ;  $C_{\text{Ce(III)}}=50,0$  мкМ

№	$C_F, \text{мкМ}$	$\Delta A_i$	$\lg K$	№	$C_F, \text{мкМ}$	$\Delta A_i$	$\lg K$
1	1,5	0,030	14,09	8	10,0	0,132	13,89
2	2,7	0,044	14,01	9	11,2	0,146	13,92
3	3,9	0,059	13,95	10	12,4	0,161	13,96
4	5,2	0,074	13,91	11	13,6	0,176	14,03
5	6,4	0,088	13,89	12	14,8	0,190	14,12
6	7,6	0,103	13,88	13	15,8	0,201	14,23
7	8,8	0,117	13,88	14	16,4	0,208	14,33
<b>S</b>		<b><math>\lg K_{\text{сеп}}</math></b>		<b><math>\Delta \lg K_{\text{сеп}}</math></b>			
0,14		14,01		0,07			

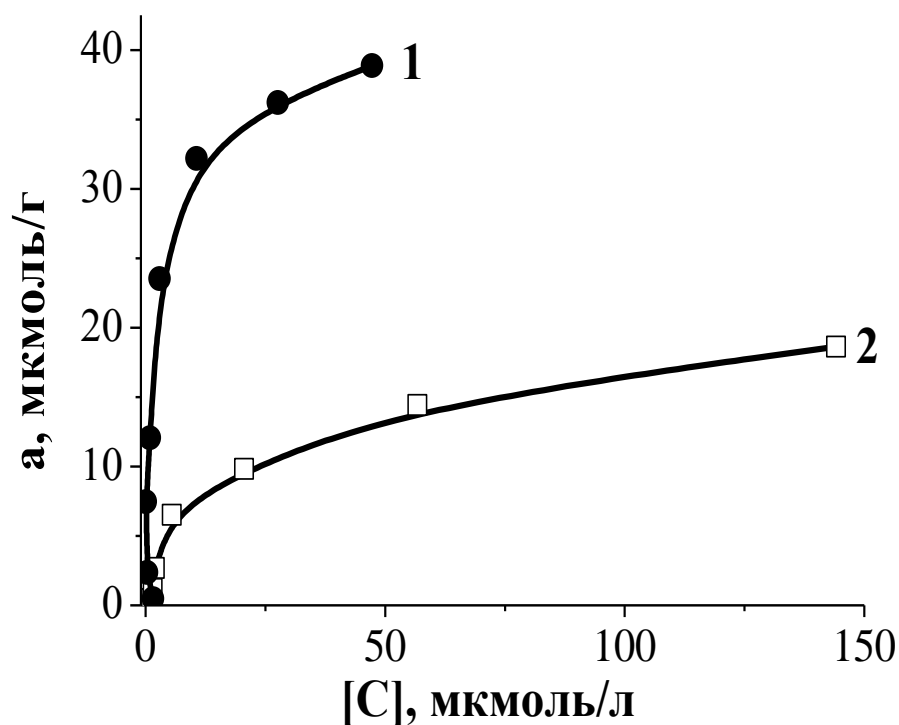
На підставі значення  $K_a$  ( $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$ ) та  $\beta_{220}$  ( $\text{Ce}_2\text{L}_2^{2-}$ ) було розраховано логарифм константи утворення РЛК  $\lg \beta_{222}(\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-})=60,5$ , що корелює зі значенням логарифму константи утворення комплексу  $\text{La}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$  у 50% розчині ДМСО ( $\lg \beta_{222}=62,8$ ).

### 3.2.2. Адсорбційне закріплення на кремнеземі різнолігандних комплексів $\text{Ce(III)}$ з Алізаринкомплексом та флуоридом

Для іммобілізації РЛК  $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$  як матрицю було обрано непоруватий малополярний ( $\text{pH}_{\text{вод.сусп.}}=5,0$ ) аеросил С1 з огляду на запобігання поляризуючої дії поверхні на АК. Не модифікованим аеросилом аніонний РЛК  $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$  не вилучається. Аніонообмінними властивостями, як було показано раніше, характеризуються модифіковані ЧАС кремнеземи [131-133]. Як модифікатор було обрано ЧАС - цетилтриметиламонію бромід (ЦТМАБ). Ємність сорбенту (С6) за модифікатором а(ЦТМАБ) становила 50 мкмоль/г. Іммобілізацію РЛК на поверхню С6 здійснювали адсорбцією з водно-ацетонового розчину. Поряд з РЛК сорбується також негативно заряджений ОЛК  $\text{Ce}_2\text{L}_2^{2-}$ .

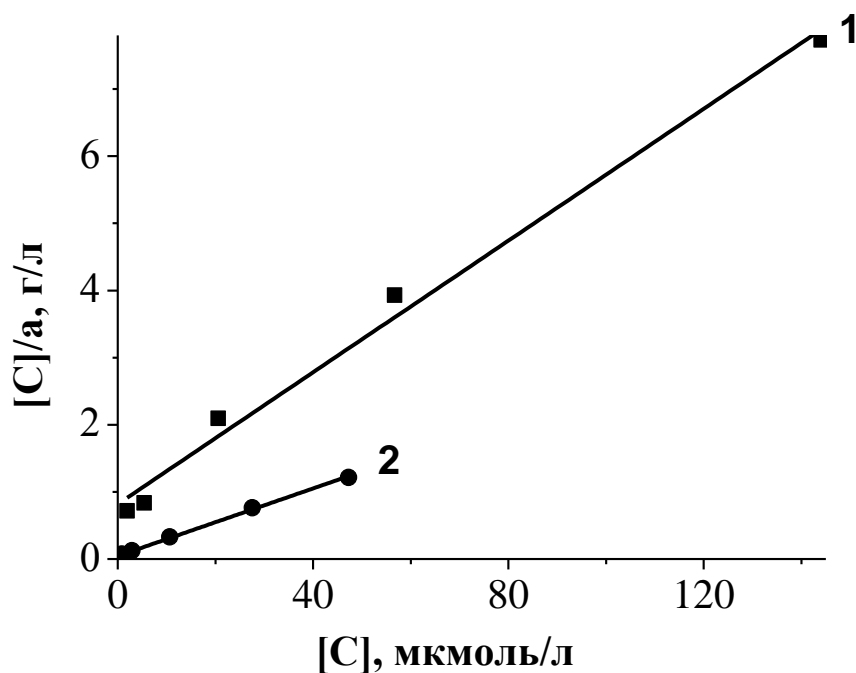
Ізотерми сорбції наведено на рис. 3.32. Видно, що вони належить до L3-типу [148]. Важливо зазначити, що ізотерми не виходять на насичення. Ймовірно,

це пов'язано з сорбцією полімерних форм комплексів, що утворюються у розчині при високих концентраціях реагентів [157].



**Рис. 3.32.** Ізотерми сорбції комплексів  $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$  (1) та  $\text{Ce}_2\text{L}_2^{2-}$  (2) на поверхні С6.  $a(\text{ЧАС})=50$  мкмоль/г;  $\phi(\text{ацетон})=4,0\%$ ;  $V/m = 500$  мл/г;  $T=298\pm 1$  К

Результати лінеаризації ізотерм в координатах Ленгмюра [147] наведено на рис. 3.33. Рівняння прямих мають вигляд:  $C/a=(4\pm 1)\cdot 10^{-2}+(2,5\pm 0,1)\cdot 10^{-2}\cdot C$ , мкМ та  $C/a=(8\pm 2)\cdot 10^{-1}+(4,9\pm 0,3)\cdot 10^{-2}\cdot C$ , мкМ, для РЛК та ОЛК відповідно. Співвідношення максимальних ємностей С6 відносно комплексів  $\text{Ce}_2\text{L}_2^{2-}$  (20 мкмоль/г) та  $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$  (40 мкмоль/г) при формуванні моношару свідчать про краще закріплення РЛК. Константа сорбції РЛК  $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$  є на порядок вищою ( $6,2\cdot 10^5$  г/моль), ніж відповідна константа сорбції ОЛК  $\text{Ce}_2\text{L}_2^{2-}$  ( $6,2\cdot 10^4$  г/моль), що свідчить про більшу спорідненість РЛК до поверхні сорбенту. Такий ефект може бути пояснений збільшенням гідрофобності молекули РЛК [160].

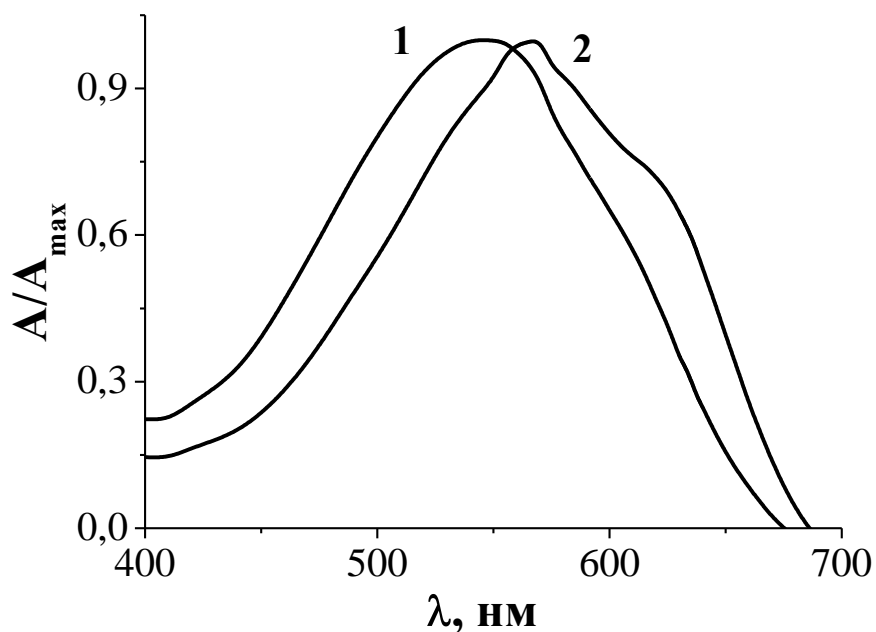


**Рис. 3.33.** Результати лінеаризації ізотерм сорбції комплексів  $Ce_2L_2^{2-}$  (1) та  $Ce_2L_2F_2^{4-}$  (2) на поверхні С6 у координатах Ленгмюра. Дані з рис. 3.33

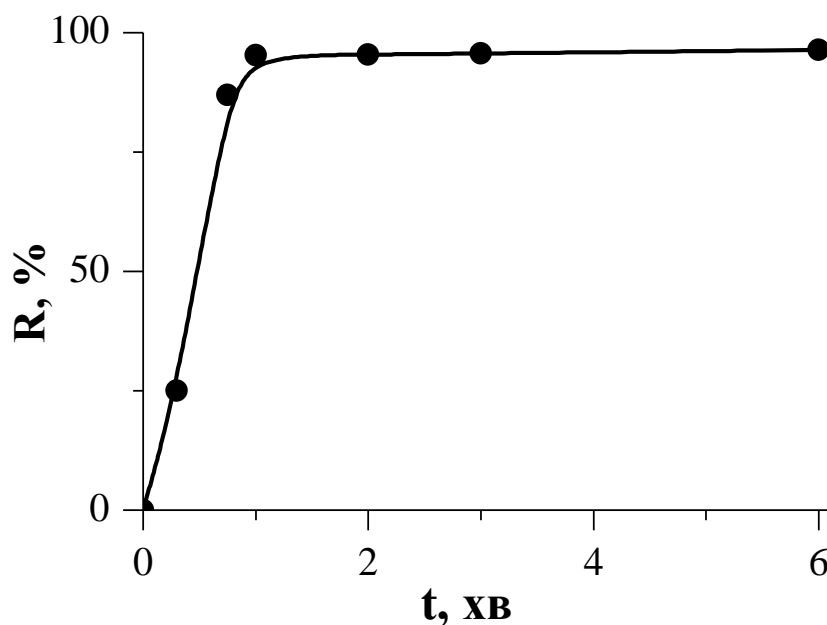
На рис. 3.34 наведено нормовані спектри поглинання вологих сорбентів С6, оброблених розчином комплексу  $Ce(III)$  з АК за відсутності (крива 1) та у присутності флуориду (крива 2). Спектр адсорбованого РЛК аналогічний спектру розчину комплексу (рис. 3.34; 3.28). Максимум у спектрі поглинання ОЛК знаходиться при 540 нм, батохромний зсув порівняно з розчином становить 30 нм. Такий ефект, ймовірно, пояснюється закріпленням негативно зарядженого димеру  $Ce_2L_2^{2-}$ , що поглинає у більш довгохвильовій ділянці, ніж суміш мономерів і димерів у розчині [157], а також незначною поляризуючою дією ( $pH_{вод.суп.}(C2)=5,0$ ) поверхні.

Контрастність аналітичної реакції на поверхні зменшується до 90 нм порівняно з контрастністю реакції (110 нм) у розчині. Максимальна різниця між інтенсивністю поглинання РЛК та ОЛК на поверхні спостерігається при 630 нм.

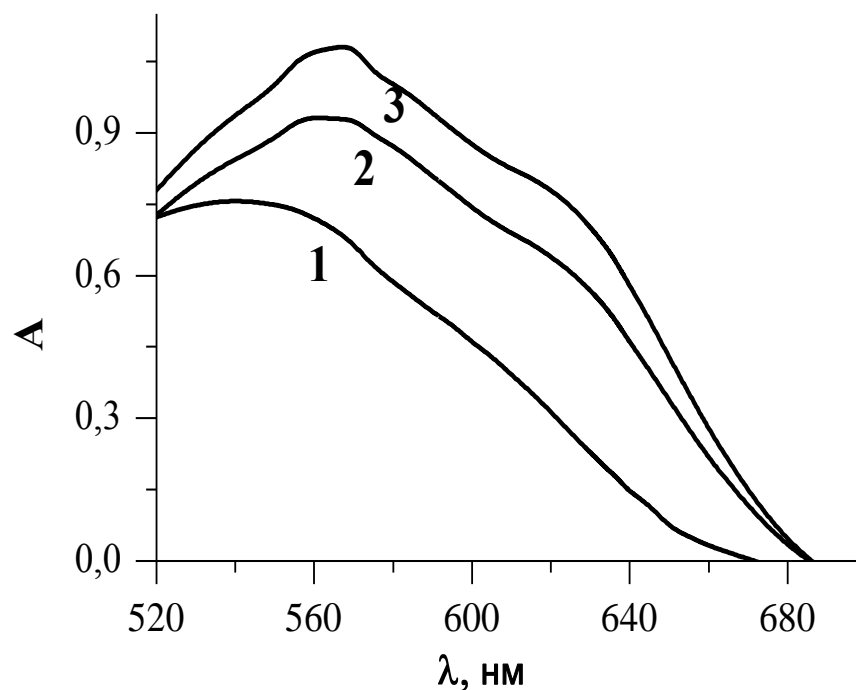
Кількісне (95%) вилучення РЛК на С6 досягається за 1-2 хв (рис. 3.35). За оптимальних умов світлопоглинання вологого сорбенту, обробленого розчином ОЛК, зростає пропорційно збільшенню концентрації флуориду у розчині (рис. 3.36), що покладено в основу розробки ТСФ та ВТ методик визначення  $F^-$ .



**Рис. 3.34.** Нормовані спектри поглинання вологих зразків С6, оброблених розчином ОЛК за відсутності (1) та у присутності флуориду (2) при рН  $4,5 \pm 0,2$ .  $\ell = 0,1$  см;  $V/m = 500$  мл/г;  $\varphi(\text{ацетону}) = 4,0$  %; концентрація, мкмоль/л: Се(III) – 50 (1, 2); АК – 50 (1, 2);  $F^-$  – 50 (2).



**Рис. 3.35.** Вилучення різнолігандного комплексу на поверхню С6 залежно від тривалості контакту фаз.  $\ell = 2,0$  см;  $\varphi(\text{ацетону}) = 4,0$  %; рН =  $4,5 \pm 0,2$ ;  $V/m = 500$  мл/г;  $T = 293 \pm 1$  К; концентрація, мкмоль/л: Се(III) = АК =  $F^-$  – 50



**Рис. 3.36.** Спектри поглинання вологих зразків С6, оброблених розчином ОЛК за відсутності (1) та у присутності флуориду (2,3) при рН  $4,5 \pm 0,2$ .  $\ell = 0,1$  см;  $V/m = 500$  мл/г;  $\phi(\text{ацетону}) = 4,0\%$ ; концентрація, мкмоль/л:  $\text{Ce(III)=AK} - 50$ ;  $\text{F}^- - 0,0$  (1);  $50,0$  (2);  $100,0$  (3)

За оптимальних умов (рН  $4,5 \pm 0,2$ ;  $V/m = 500$  мл/г;  $\phi(\text{ацетону}) = 4,0\%$ ; концентрація, мкмоль/л:  $\text{Ce(III)=AK} - 50$ ) було отримано рівняння ГГ для ТСФ визначення флуориду. Для цього у колби ємністю 25,0 мл додавали по 3,00 мл 0,2 моль/л аміачно-ацетатного буферу, по 2,50 мл розчинів АК ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л) та  $\text{Ce(III)}$  ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л); по 1,00 мл ацетону та аліквотні частини розчину флуориду з концентрацією 10 мг/л ( 0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 мл) або 100 мг/л (0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 мл). Розчини доводили до мітки дистильованою водою, перемішували, залишали на 20 хв при 293 К, потім додавали 0,0200 г С6, перемішували магнітною мішалкою впродовж 3 хв та декантували розчин над сорбентом. Для ТСФ визначення отриману суспензію переносили у кювету ( $\ell = 0,1$  см) та вимірювали поглинання при довжині хвилі 630 нм. Як зразок порівняння використовували С6, оброблений аналогічно без додавання розчину флуориду. Аналітичний відгук розраховували методом гетерохроматичної

екстраполяції за формулою:  $\Delta A_{630} = (A_{630} - A_{800}) - (A_{630}^{\text{хол}} - A_{800}^{\text{хол}})$ , де  $(A_{630}, A_{800})$  та  $(A_{630}^{\text{хол}}, A_{800}^{\text{хол}})$  – поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм і 800 нм, відповідно.

Також було розраховано RGB-параметри та кольориметричні характеристики: загальну кольорову відмінність ( $\Delta E$ ), світлоту ( $\Delta L$ ), насиченість ( $\Delta S$ ), кольоровий тон ( $\Delta T$ ). Придатними для визначення флуориду у випадку використання сорбованого на С6 комплексу РЛК виявилися параметр R та усі кольориметричні функції. Параметри отриманих градувальних залежностей наведено у табл. 3.4. Найвища чутливість спостерігається при ТСФ детектуванні аналітичного сигналу. Розрахована за  $3\sigma$ -критерієм МВ становить 0,02 мг/л і є вдвічі нижчою за МВ при проведенні реакції у розчині [42]. Серед кольориметричних характеристик більша чутливість і ширший лінійний діапазон спостерігається при використанні кольорового тону –  $\Delta T$ .

**Таблиця 3.4.**

Параметри рівнянь ГГ  $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C$ , мг/л для сорбційно-спектроскопічного визначення флуориду

Метод детектування	№ пп	Аналітичний відгук	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	$R^2$	МВ, мг/л	Діапазон лінійності, мг/л
ТСФ	1	$\Delta A_{630}$	$(6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(28,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	0,9968	0,02	0,04 – 1,0
Кольориметрія	2	$\Delta E$	$8 \pm 1$	$10 \pm 1$	0,9717	0,3	0,4 – 2,0
	3	$\Delta L$	$9 \pm 1$	$15 \pm 1$	0,9840	0,2	0,3 – 2,0
	4	$\Delta S$	$2,4 \pm 0,8$	$6,6 \pm 0,8$	0,9593	0,4	0,5 – 2,0
	5	$\Delta T$	$6,7 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,4$	0,9924	0,1	0,2 – 2,0
	6	R	$78,2 \pm 0,5$	$-15,7 \pm 0,3$	0,9994	0,5	0,7 – 3,0

Кольори отриманих сорбентів змінюються від рожевого до синього, що було використано для розробки кольорової тест-шкали для визначення флуориду. За крок шкали приймали концентрації, при яких  $\Delta E = 10$  [149]. Користуючись цим правилом як точки шкали обрали такі концентрації флуориду: 0; 0,25; 0,7; 1,5; 3,0 мг/л (Додаток Е, рис. Е.1). Отже, за даною шкалою можна проводити

напівкількісне експрес-визначення флуориду у воді на рівні вище та нижче ГДК, що становить 1,5 мг/л [1].

Метрологічні характеристики ТСФ та тест-методик перевірені при визначенні флуориду у робочих розчинах. Визначення флуориду у робочих розчинах проводили за ГГ та з використанням кольорової тест-шкали. Результати визначення флуориду наведено у табл. 3.5.

**Таблиця 3.5.**

Перевірка правильності ТСФ (I) та ВГ методик (II) методом введено-знайдено.  $V_{p-ny}=25$  мл;  $m_{корб}=0,0200$  г ( $n=5$ ;  $P=0,95$ )

Введено $F^-$ , мкМ	Знайдено $F^-$ , мкМ			
	I	$s_r$	II	$s_r$
10	$8 \pm 1$	0,14	$12 \pm 3$	0,24
25	$26 \pm 2$	0,09	$25 \pm 6$	0,16
45	$45 \pm 3$	0,09	$45 \pm 19$	0,26

Отримані результати свідчать про задовільні метрологічні характеристики методик. Допустима похибка для ТСФ визначення аналіту є 20 %, для візуально-тестового – 30%.

Відомо [42], що при використанні індикаторного комплексу  $Ce(III)$  з АК у розчині визначенню флуориду заважають фосфати ( $\lg\beta_1=18,53$  [73]), сульфати ( $\lg\beta_1=3,72$  [73]) і сульфіти ( $\lg\beta_1=8,04$  [73]), які утворюють стійкі сполуки з  $Ce(III)$ ;  $Zr(IV)$  ( $\lg\beta_1=9,8$  [73]),  $Al(III)$  ( $\lg\beta_1=7,1$  [73]) та  $Be(II)$  ( $\lg\beta_1=4,71$  [73]), які утворюють стійкі сполуки з флуоридом. Заважаючий вплив аніонів при їх не більш як чотирикратному надлишку щодо флуориду запропоновано усувати додаванням АК до співвідношення  $Ce(III):AK$  1:2,5. Заважаючий вплив іонів металів запропоновано усувати піролізом [161] або піргідролізом [162]. Також відомо [42], що визначенню флуориду при проведенні реакції у розчині не заважають тисячкратні щодо флуориду надлишки броміду, хлориду, перхлорату, нітриту, нітрату; стократні – борату, силікату, барію, кальцію, магнію; еквімолярні кількості феруму(III).

У питній воді у великих концентраціях найчастіше містяться йони  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  [165] тому було перевірено їх вплив на визначення флуориду за розробленою методикою на рівні їх вмісту в об'єкті. Фактори селективності для цих іонів наведено у таблиці 3.6. Видно, що при вказаних концентраціях згадані йони не будуть заважати визначенню флуориду у воді (похибка < 20%).

**Таблиця 3.6.**

Результати дослідження стороннього впливу іонів, присутніх у воді [165], на результати ТСФ визначення флуориду 50 мкМ (n=3; P=0,95)

№	Іон	$C_{\text{іону}}$ , мМ	Похибка, %	f ( $C_{\text{іону}}/C_{\text{F}^-}$ )
1	$\text{Ca}^{2+}$	0,2	-6,6	1000
2	$\text{Mg}^{2+}$	2,0	-5,2	100
3	$\text{SO}_4^{2-}$	1,0	-13,7	100

Шляхом концентрування аналітичної форми РЛК  $\text{Ce}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$  на С6 вдалося порівняно з проведенням аналітичної реакції у розчині збільшити у 2 рази чутливість визначення, скоротити у 3 рази час елементовизначення та розробити ВТ шкалу для тест-контролю вмісту флуориду, в тому числі і поза межами лабораторії. До недоліків розробленої методики слід віднести відносно тривалий, як для ТСФ методики, час елементовизначення, що зумовлено невисокою швидкістю гетерогенної реакції та повільною декантацією сорбенту з малим розміром частинок (7-40 нм), а також зменшення контрастності аналітичної реакції на межі розділу фаз ( $\Delta\lambda_{\text{р-н}}=110$  нм;  $\Delta\lambda_{\text{пов-ня}}=90$  нм), що обмежує можливість збільшення чутливості гетерофазної реакції навіть у випадку концентрування продукту реакції на поверхні сорбенту.

З метою поліпшення метрологічних характеристик було вивчено можливість застосування для визначення флуориду мезопоруватого кремнезему з більшою площею поверхні та розміром частинок – (63-200) мкм, а саме – модифікованого ЦТМАБ силікагелю (С7) та більш контрастної індикаторної системи на основі комплексу La(III) з АК. Контрастність аналітичної реакції

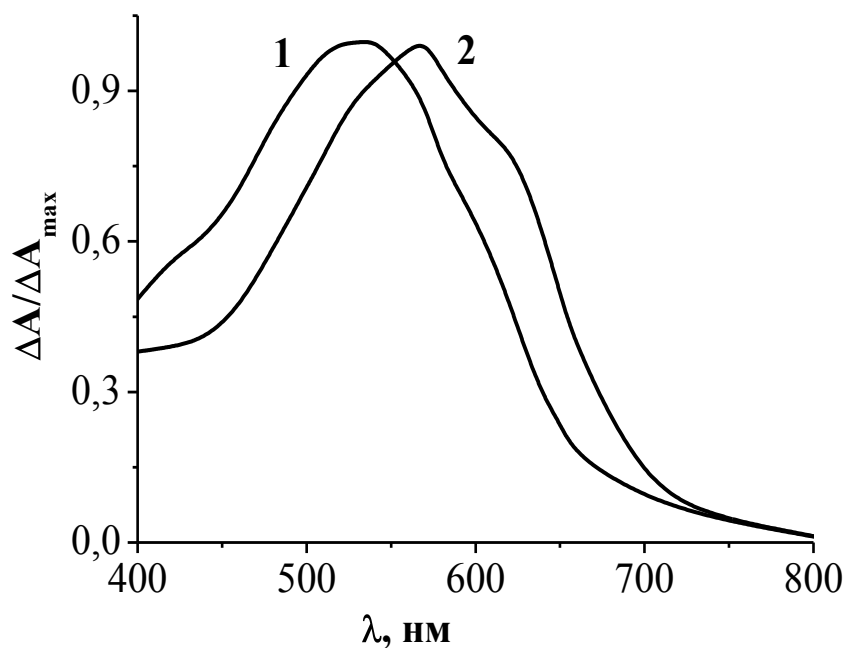
утворення РЛК у розчині за участю La(III) є на 10 нм більшою, ніж за участю Ce(III).

### 3.2.3. Адсорбційне закріплення на кремнеземі різнолігандних комплексів La(III) з Алізаринкомплексом та флуоридом

З метою поліпшення чутливості визначення флуориду було досліджено концентрування комплексу  $\text{La}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$  на поверхні С7. Ємність сорбенту за модифікатором становила  $a(\text{ЦТМАБ})=0,050$  ммоль/г. Імобілізацію РЛК на поверхні С7 здійснювали адсорбцією з водно-ацетонового розчину.

На рис. 3.38 наведено отримані за методом гетерохроматичної екстраполяції нормовані спектри вологих сорбентів С7, оброблених розчином комплексу La(III) з АК за відсутності (крива 1) та у присутності флуориду (крива 2). Спектр адсорбованого РЛК аналогічний спектру розчину комплексу (рис. 3.36; 3.23). У спектрі поглинання адсорбованого ОЛК порівняно зі спектром поглинання комплексу у розчині спостерігається батохромний зсув на 40 нм (рис. 3.36; 3.23), що пояснюється закріпленням ОЛК на поверхні у вигляді біядерного комплексу  $\text{La}_2\text{L}_2^{2-}$ , що поглинає у більш довгохвильовій області, ніж суміш моно- та біядерних комплексів [157] та поляризуючою дією поверхні ( $\text{pH}_{\text{вод.сусп.}}(\text{C}2)=7,5$ ). Таким чином закріплення комплексів La(III) на поверхні С7 відбувається аналогічно до закріплення комплексів Ce(III) на поверхні С6.

Контрастність аналітичної реакції на поверхні за участю La(III) є на 10 нм більшою, ніж за участю Ce(III). Максимальна різниця між інтенсивністю поглинання РЛК та ОЛК на поверхні спостерігається при 630 нм, тобто в більш довгохвильовій області порівняно з максимальною різницею поглинання комплексів у розчині при 610 нм.

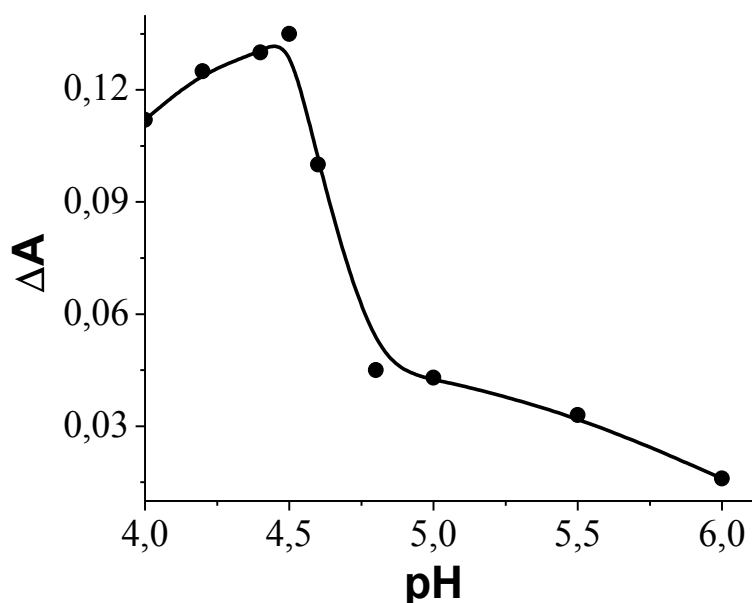


**Рис. 3.38.** Нормовані спектри поглинання вологих зразків С7, оброблених розчином ОЛК за відсутності (1) та у присутності флуориду (2) при рН  $4,5 \pm 0,2$ .  $\ell = 0,1$  см;  $V/m = 333$  мл/г;  $t = 5$  хв; концентрація, мкмоль/л: La(III)=АК –40 (1, 2);  $F^-$  – 30 (2);  $\Delta A = A - A_{800}$ , де  $A$  та  $A_{800}$  – поглинання в кожній точці та при 800 нм, відповідно

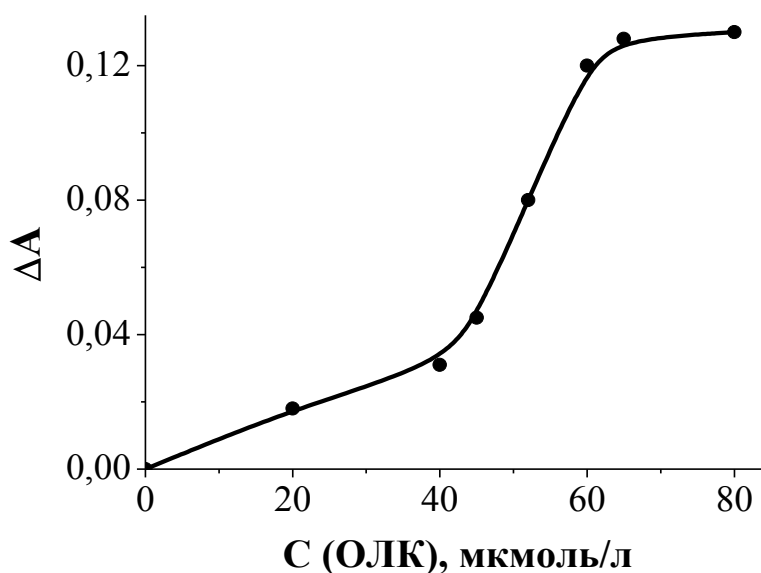
З метою оптимізації умов сорбційного вилучення РЛК було вивчено вплив таких параметрів, як кислотність розчину, співвідношення у розчині компонентів індикаторного комплексу та співвідношення об'єму розчину до маси наважки С7.

Результати впливу рН на величину аналітичного відгуку наведено на рис. 3.39. Видно, що оптимальним є діапазон рН 4,0–4,7, що корелює з оптимальним діапазоном рН при визначенні флуориду у розчині і обумовлюється зсувом максимуму поглинання ОЛК в довгохвильову ділянку внаслідок зростання мольної частки  $La_2L_2^{2-}$  та зменшення інтенсивності поглинання РЛК внаслідок зростання мольної частки  $La_2L_2F_3^{5-}$  та  $La_2(OH)L_2F^{4-}$  при збільшенні рН розчину [157].

Результати впливу концентрації ОЛК при сталій концентрації  $F^-$  на величину аналітичного відгуку представлено на рис. 3.40. Видно, що оптимальна концентрація становить  $\geq 60$   $\mu M$ .

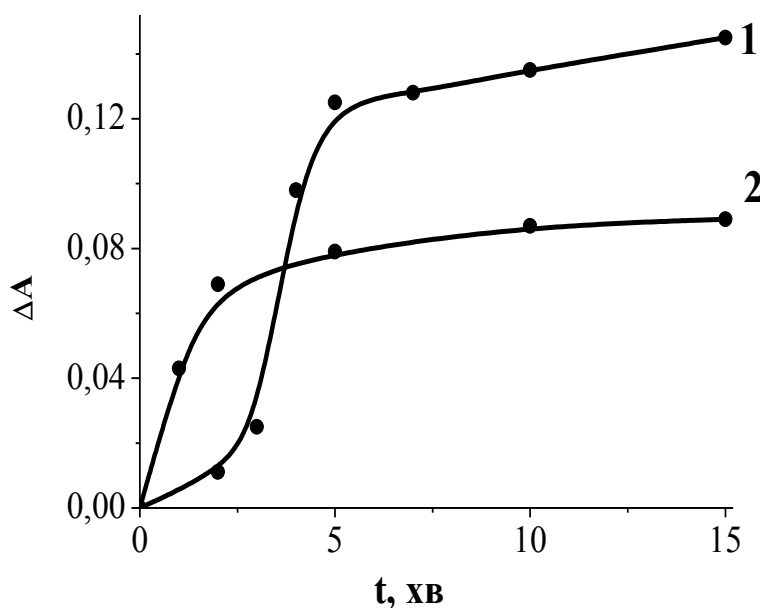


**Рис. 3.39.** Величина аналітичного відгуку залежно від рН розчину.  $\ell=0,1$  см;  $V/m=333$  мл/г;  $t=15$  хв; концентрація, мкмоль/л:  $\text{La(III)}=\text{AK-60}$ ,  $\text{F}^- - 2,0$ ;  $\Delta A=(A_{630}-A_{800})-(A_{630}^{\text{хол}}-A_{800}^{\text{хол}})$ , де  $(A_{630}, A_{800})$  та  $(A_{630}^{\text{хол}}, A_{800}^{\text{хол}})$  – поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм і 800 нм, відповідно



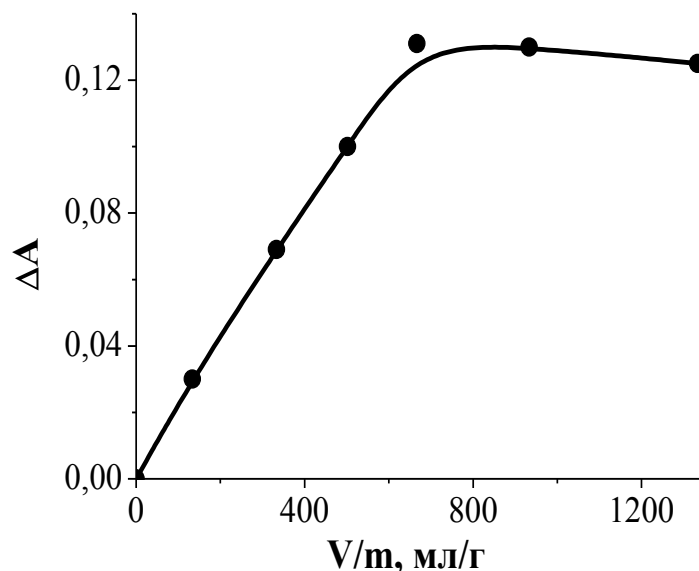
**Рис. 3.40.** Величина аналітичного відгуку залежно від концентрації одноріднолігандного комплексу.  $\ell=0,1$  см;  $V/m=333$  мл/г;  $t=15$  хв; рН  $4,5\pm 0,2$ ;  $C(\text{F}^-)=2,0$  мкМ;  $\Delta A=(A_{630}-A_{800})-(A_{630}^{\text{хол}}-A_{800}^{\text{хол}})$ , де  $(A_{630}, A_{800})$  та  $(A_{630}^{\text{хол}}, A_{800}^{\text{хол}})$  – поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм і 800 нм, відповідно

До недоліків системи можна віднести повільне встановлення рівноваги впродовж 120 хв. Оскільки присутність органічного розчинника, зокрема ацетону, пришвидшує утворення РЛК [41-44], його сорбцію з розчину проводили у присутності ацетону (2,0%). Подальше збільшення вмісту ацетону негативно впливає на сорбцію, з огляду на зростання конкуренції розчинника і адсорбату за адсорбційні центри на поверхні полярного сорбенту. Результати дослідження кінетики утворення та сорбції РЛК на С7 наведено на рис. 3.40. Видно, що рівновага реакції утворення РЛК та сорбційна рівновага встановлюються впродовж 5 хв та 3 хв, відповідно (криві 1 і 2 відповідно). Загальний час протікання гетерогенної реакції становить 8 хв і є втричі меншим, ніж при використанні непористого сорбенту С6 з меншими площею поверхні та розміром частинок.



**Рис. 3.40.** Кінетичні криві утворення РЛК у розчині (1) та сорбції РЛК (2).  $\ell=0,1$  см;  $V/m=333$  мл/г;  $pH=4,5\pm 0,2$ ;  $T=298\pm 2$  К; концентрація, мкмоль/л:  $La(III)=AK-60(1;2)$ ;  $F^-$  – 2,0(1), 1,0(2);  $\phi$ (ацетону)=2,0%;  $t_{сорбції}=15$  хв (1);  $t_{виримки}=5$  хв (2);  $\Delta A=(A_{630}-A_{800})-(A_{630}^{хол}-A_{800}^{хол})$ , де  $(A_{630}, A_{800})$  та  $(A_{630}^{хол}, A_{800}^{хол})$  – поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм і 800 нм відповідно

За оптимальних умов максимальний аналітичний відгук досягається при співвідношенні  $V/m \approx 670$  мл/г, що відповідає об'єму розчину 50 мл при масі наважки сорбенту 0,0750 г (рис.3.41).



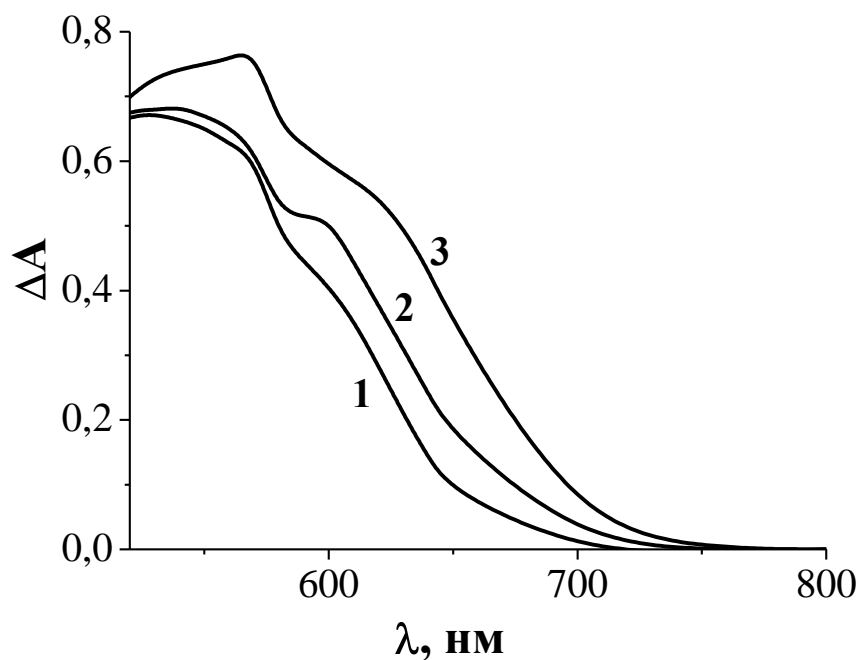
**Рис. 3.41.** Величина аналітичного відгуку залежно від співвідношення об'єму розчину до маси наважки сорбенту.  $\ell=0,1$  см;  $pH=4,5 \pm 0,2$ ; концентрація, мкмоль/л:  $La(III)=AK=60$ ;  $F^- - 2,0$ ;  $\varphi(\text{ацетону})=2,0\%$ ;  $\Delta A=(A_{630}-A_{800})-(A_{630}^{хол}-A_{800}^{хол})$ , де  $(A_{630}, A_{800})$  та  $(A_{630}^{хол}, A_{800}^{хол})$  – поглинання адсорбованих різнолігандного та одноріднолігандного комплексів при 630 нм і 800 нм, відповідно

За оптимальних умов, світлопоглинання сорбентів, оброблених розчином ОЛК, зростає пропорційно збільшенню концентрації  $F^-$  у розчині (рис. 3.42), що покладено в основу розробки ТСФ та ВТ методик прямого визначення флуориду.

Для побудови ГГ у колби ємністю 50,0 мл додавали по 3,00 мл розчинів  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л АК та  $La(III)$ , по 3,00 мл буферного розчину з  $pH=4,5$ ; по 1,0 мл ацетону та аліквотні частини розчину флуориду з концентрацією 10 мг/л (0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 мл) або 100 мг/л (0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 мл), доводили до мітки дистильованою водою, ретельно перемішували, витримували впродовж 5 хв при 293К та перемішували з 0,0750 г С7 впродовж 5 хв. Розчин над осадом декантували та реєстрували спектри поглинання вологих зразків в кюветі з  $\ell=0,1$  см. Як зразок порівняння використовували С7, оброблений аналогічно без

додавання розчину флуориду. Аналітичний відгук розраховували методом гетерохроматичної екстраполяції за формулою:  $\Delta A_{630} = (A_{630} - A_{800}) - (A_{630}^{\text{хол}} - A_{800}^{\text{хол}})$ , де  $(A_{630}, A_{800})$  та  $(A_{630}^{\text{хол}}, A_{800}^{\text{хол}})$  – поглинання адсорбованих РЛК та ОЛК при 630 і 800 нм, відповідно. Параметри рівнянь ГГ наведені в табл. 3.7.

Отримані спектри було оброблено також за методом кольориметрії. Функцію поглинання, деякі кольориметричні характеристики (загальна кольорова відмінність ( $\Delta E$ ), світлота ( $\Delta L$ ), насиченість ( $\Delta S$ ), кольоровий тон ( $\Delta T$ )) та RGB-параметри було використано для побудови ГГ визначення флуориду. Придатними для визначення флуориду у випадку використання сорбованого на С7 комплексу  $\text{La}_2\text{L}_2\text{F}_2^{4-}$  виявилися функції  $\Delta E$ ,  $\Delta T$  та параметр R. Параметр  $\Delta T$  має дві лінійні ділянки, для інших лінійна залежність їхньої зміни від концентрації флуориду не спостерігалась. Параметри отриманих ГГ наведено у табл. 3.7.



**Рис. 3.42.** Спектри поглинання вологих зразків С7, оброблених розчином ОЛК за відсутності (1) та у присутності флуориду (2,3) при рН  $4,5 \pm 0,2$ .  $\ell = 0,1$  см;  $V/m = 333$  мл/г;  $\phi$  (ацетону) = 2,0%;  $t_{\text{сорбції}} = 15$  хв;  $t_{\text{витримки}} = 5$  хв; концентрація, мкмоль/л:  $\text{La(III)} = \text{AK} - 60$ ;  $\text{F}^- - 0$  (1), 8 (2), 40 (3);  $\Delta A = A - A_{800}$ , де  $A$  та  $A_{800}$  – поглинання у кожній точці та при 800 нм, відповідно

Таблиця 3.7.

Параметри рівнянь ГГ  $y=(a\pm\Delta a)+(b\pm\Delta b)\cdot C$ , мг/л для комбінованого сорбційно-спектроскопічного визначення флуориду

Метод детектування	№ пп	Аналітичний відгук	$a\pm\Delta a$	$b\pm\Delta b$	$R^2$	МВ, мг/л	Діапазон лінійності, мг/л
ТСФ	1	$\Delta A_{630}$	$(20,3\pm 0,3)\cdot 10^{-2}$	$-(4,2\pm 0,2)\cdot 10^{-1}$	0,996	0,02	0,04– 0,40
Кольорометрія	2	$\Delta E$	$14,1\pm 0,3$	$13,4\pm 0,3$	0,998	0,1	0,20 – 1,50
	3	$\Delta T$	$-2\pm 2$	$41\pm 9$	0,878	0,1	0,15 – 0,40
	4	$\Delta T$	$11,0\pm 0,4$	$4,7\pm 0,4$	0,985	–	0,40 – 1,6
	5	R	$250\pm 7$	$-530\pm 61$	0,974	0,04	0,05 – 0,2

Найбільша чутливість досягається у випадку детектування поглинання (табл. 3.7, №1). МВ за  $3\sigma$ -критерієм становить 0,02 мг/л. Таким чином, при концентруванні комплексу  $La_2L_2F_2^{4-}$  на поверхні С7, вдалося підвищити чутливість визначення флуориду у два рази порівняно з проведенням індикаторної реакції у розчині [44]. Діапазон лінійної залежності – (0,04-0,40) мг/л є вужчим порівняно з реакцією у розчині (0,05-1,00) мг/л [44] та з реакцією за участю Се(III) на межі розділу фаз (0,04-1,0) мг/л.

Кольори сорбентів змінюються від рожевого до фіолетового, що було використано для розробки кольорової тест-шкали для визначення флуориду. За крок шкали приймали концентрації, при яких  $\Delta E=10$  [149]. Користуючись цим правилом як точки шкали були обрані такі концентрації флуориду: 0; 0,16; 0,5 мг/л (додаток Е, рис. Е.2). Оскільки ГДК флуориду у воді становить 1,5 мг/л [1], а вміст у слині після чищення зубів фторованою зубною пастою – (60-600) мг/л [49; 166], розроблена шкала придатна для візуального тест-контролю  $F^-$  у цих об'єктах, однак шкала містить лише 3 точки, що обмежує її застосування.

Метрологічні характеристики ТСФ та тест-методик перевірені при визначенні флуориду у робочих розчинах. Визначення флуориду у робочих розчинах проводили за ГГ, а також шляхом залучення десятих осіб для порівняння забарвлення одного зразка сорбенту із розробленою візуальною тест-

шкалою і оцінки вмісту флуориду у пробі. Результати визначення флуориду наведено у табл. 3.8.

**Таблиця 3.8.**

Перевірка правильності ТСФ (I) та ВТ (II) методик методом введено-знайдено.  $V_{p-ny}=50$  мл;  $m_{корб}=0,0750$  г ( $n=5$ ;  $P=0,95$ )

Введено F <sup>-</sup> , мг/л	Знайдено F <sup>-</sup> , мг/л			
	I	s <sub>r</sub>	II	s <sub>r</sub>
0,060	0,052±0,007	0,14	0,06±0,02	0,30
0,115	0,11±0,01	0,09	0,13±0,03	0,23
0,250	0,21±0,06	0,19	0,3±0,1	0,31
0,380	0,37±0,01	0,03	0,4±0,1	0,25

Дані, наведені у табл. 3.8, свідчать про задовільні метрологічні характеристики методики.

Відомо [44, 45], що при використанні індикаторного комплексу La(III) з АК у розчині визначенню флуориду заважають Al(III) ( $\lg\beta_1=7,1$  [73]) та Fe(III) ( $\lg\beta_1=6,04$  [73]), які утворюють стійкі сполуки з флуоридом. Сторонній вплив з боку інших компонентів описаний недостатньо. Визначенню флуориду можуть також заважати аніони, що утворюють стійкі комплекси з La(III), а саме – фосфати ( $pK_s=22,43$  [165]), сульфати ( $\lg\beta_1=3,7$  [73]), оксалати ( $\lg\beta_1=4,3$  [73]), тартрати ( $\lg\beta_1=3,68$  [73]), цитрати ( $\lg\beta_1=8,37$  [73]).

Надлишок флуориду потрапляє до слини при споживанні продуктів харчування з високим вмістом F<sup>-</sup> та у разі недостатньо ретельного виполіскування ротової порожнини після чищення зубів флуоровмісними зубними пастами. Слина (змішаний секрет усіх слинних залоз) є в'язкою, злегка змутненою рідиною з вмістом води близько 99,5%. За даними літератури слина має слабко кисле або нейтральне середовище (рН слини коливається в межах 5,8-7,4), а сухий залишок слини складають неорганічні (хлориди і гідрокарбонати, фосфати та солі натрію, калію, кальцію) та органічні (амілолітичні ферменти, білки, вільні амінокислоти, аміак, муцин, креатинін) речовини [166]. Вміст флуориду у слині після чищення зубів флуорованою зубною пастою коливається у межах (60-600) мг/л [49, 164]. З огляду на це, було досліджено вплив основних неорганічних компонентів слини

на рівні їх вмісту в об'єкті на результати визначення флуориду. Наведені у табл. 3.9 результати свідчать, що визначенню флуориду за розробленою ТСФ методикою заважають фосфати, ймовірно, за рахунок зв'язування La(III) у малорозчинні сполуки ( $-\lg DP=22,43$  [165]). Водночас, було встановлено, що трикратний надлишок  $Ba^{2+}$  не впливає на результати визначення флуориду. Тому сторонній вплив фосфату запропоновано усувати додаванням барію хлориду.

**Таблиця 3.9.**

Перевірка стороннього впливу іонів, присутніх у слині [168],  
на результати ТСФ визначення розчину флуориду 20 мг/л

№	Іон	$C_{\text{іону}}$ моль/л	Похибка, %
1	$Cl^-$	0,09	+4
2	$PO_4^{3-}$	0,001	+101
3	$Na^+$	0,09	+4
4	$K^+$	0,02	-3
5	$Ca^{2+}$	0,02	-3
6	$Ba^{2+}$	0,003	+4

Отже, заміна Ce(III) на La(III) сприяє покращенню контрастності гетерогенної аналітичної реакції, а аеросилу на силікагель вдвічі зменшує час елементовизначення. Швидкість сорбції індикаторного комплексу і седиментації модифікованого сорбенту у випадку силікагелю вищі у 3 та 2 рази, відповідно.

Шляхом іммобілізації від'ємно заряджених індикаторних РЛК на поверхні аніонітів з подальшим детектуванням аналітичного відгуку у фазі концентрату було розроблено ряд ТСФ та ВТ методик для визначення флуориду. У табл. 3.10 наведено порівняння запропонованих методик зі стандартними потенціометричною та спектрофотометричною, а також з кращими аналогами з літератури. Розроблені ТСФ та ВТ методики є чутливішими порівняно зі всіма відомими ТСФ [48-52] та ВТ [49, 50] аналогами і не поступаються за чутливістю стандартним ПГ та СФ методикам [12, 44].

Таблиця 3.10.

Порівняння запропонованих методик визначення флуориду з відомими СФ, ТСФ, ВТ аналогами та стандартною ПТ методикою

Метод	Індикаторна система (Сорбент)	Діапазон визначення, мг/л	МВ, мг/л	Час аналізу, хв	Літера тура
ПТ	Фтор селективний електрод	0,1–10	0,02	30	[12]
СФ	Th(IV) – Бромкрезоловий оранжевий– ПАР	0,03–3,0	0,02	20	[38]
	Th(IV) – Ар I	0,5–1,6	0,4	15	[51]
	La(III) – АК	0,05–1,0	0,04	140	[44]
	La(III) – АК, ацетон 23 %	0,04–0,6	0,02	30	[44]
	Ce(III) – АК	0,06–1,0	0,04	140	[42]
	Zr(IV) – Ар I	0,19-1,90	<b>0,07</b>	20	Запропо- нована
ТСФ	La(III) – Алізарин (целюлоза)	2,0–40	1,9	10	[48]
	Zr(IV) – Метилтимоловий синій (ЧАС-С2)	0,2–10	0,1	10	[49]
	Zr(IV) – Алізарин (С2)	0,3–2,0	0,2	15	[50]
	Th(IV) – Ар I (Силохром С-120)	0,3–1,0	0,2	15	[51]
	Th(IV) – Ар I – ПАР (Силохром С-120)	0,1–0,6	0,08	15	[51]
	Zr(IV) – Ксиленоловий оранжевий (Ксерогель)	0,5–10	0,4	30	[52]
	Zr(IV) – Ар I (С4)	0,09–0,95	<b>0,03</b>	10	Запропо- нована
	Ce(III) – АК ацетон 4,0 % (С6)	0,04-1,0	<b>0,02</b>	35	Запропо- нована
	La(III) – АК, ацетон 2,0 % (С7)	0,04–0,4	<b>0,02</b>	15	Запропо- нована
	Zr(IV) – Метилтимоловий синій (ЧАС-С2)	0,8–3,8	0,4	5	[49]
ВТ	Zr(IV) – Алізарин (целюлоза)	0,4–190	0,2	15-30	[50]
	Zr(IV) – Алізарин (С2)	0,4–3,8	0,2	7	[50]
	Ce(III) – АК, ацетон 4,0 % (С6)	0,25–3,0	<b>0,12</b>	25	Запропо- нована
	La(III) – АК, ацетон 2,0 % (С7)	0,16–0,5	<b>0,08</b>	10	Запропо- нована

Методика визначення флуориду з використанням комплексу  $Zr(IV)$  з Арсеназо I є у 6 разів чутливішою порівняно із методикою при використанні як індикаторного комплексу  $Th(IV)$  з Арсеназо I за рахунок більшої стійкості комплексів  $Zr(IV)$  з флуоридом [73]. За допомогою концентрування індикаторного комплексу вдалося підвищити чутливість визначення флуориду у 2 рази порівняно з реакцією у розчині. Таким чином, чутливість визначення флуориду при сорбції індикаторного від'ємно зарядженого комплексу на додатньо зарядженій поверхні модифікованого непоруватого сорбенту є вищою порівняно із методиками з використанням поруватого [52], модифікованого [49] сорбенту або розчину ПАР [51].

Шляхом сорбційного концентрування індикаторного комплексу  $Ce_2L_2F_2^{4-}$  з подальшим вимірюванням поглинання отриманої суспензії вдалося порівняно з аналітичною реакцією у розчині підвищити чутливість визначення у 2 рази, скоротити у 3 рази час елементовизначення та розробити ВТ шкалу для напівкількісного визначення флуориду, в тому числі і поза межами лабораторії. Однак, час елементовизначення залишався відносно тривалим як для ТСФ методики. При заміні сорбуючої поверхні С6 на пористу С7 з більшою площею поверхні та розміром частинок вдалося скоротити вдвічі час елементовизначення. Заміна  $Ce(III)$  на  $La(III)$  сприяє покращенню контрастності аналітичної реакції.

Отже, застосування іммобілізованих на кремнеземах ОЛК та РЛК для визначення флуориду дало позитивні ефекти, які виражаються у підвищенні чутливості та експресності, а також застосуванні готової аналітичної форми.

## РОЗДІЛ 4

### ВЗАЄМОДІЯ МОРИНУ З Zr(IV) У ПРИСУТНОСТІ ФЛУОРИДУ, ОКСАЛАТУ І ТАРТРАТУ У РОЗЧИНІ

#### 4.1. ВЗАЄМОДІЯ Zr(IV) З МОРИНОМ ЗА ВІДСУТНОСТІ ТА У ПРИСУТНОСТІ ФЛУОРИДУ У РОЗЧИНІ

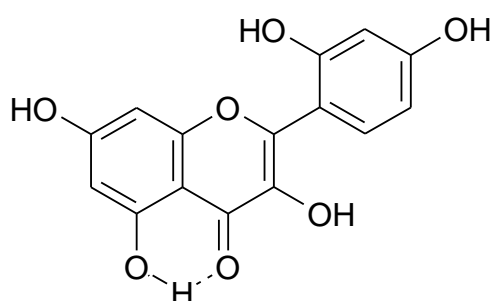
Одні з найчутливіших методик визначення флуориду базуються на руйнуванні флюоресціюючих комплексів Морину з Th(IV) [54; 55] та Al(III) [56]. Основним їх обмеженням є недостатня селективність. Так, визначення флуориду в біологічних рідинах з використанням комплексу Th(IV) з Морином проводять після відділення флуориду від заважаючих компонентів шляхом дифузії. Визначенню флуориду з використанням комплексу Al(III) з Морином заважають: Fe(III), Cu(II), Ca, Zr(IV), Ni, Co(II), Th(IV), РЗЕ, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, цитрати, тартрати та інші іони. Крім того, комплекс Al(III) з Морином недостатньо стійкий, що призводить до незадовільної відтворюваності результатів при визначенні мікрокількостей флуориду. Інші флюоресцентні методики визначення флуориду базуються на використанні комплексів Zr(IV) з гідроксифлавонами [59-61]. Відомо, що Zr(IV), як Th(IV) і Al(III) утворює з Морином стійкий флюоресціюючий комплекс [167]. Водночас комплекс Zr(IV) з флуоридом стійкіший ( $\lg\beta_1=9,8$  [73]), ніж відповідні комплекси Al(III) ( $\lg\beta_1=7,10$  [73]) і Th(IV) ( $\lg\beta_1=7,65$  [73]). Таким чином, можна очікувати підвищення чутливості визначення флуориду при застосуванні як індикаторного саме комплексу Zr(IV) з Морином.

Відомо, що методики, які базуються на утворенні РЛК характеризуються більшою вибірковістю порівняно із методиками, що базуються на руйнуванні флуоридом ОЛК. Беручи до уваги константи стійкості Zr(IV) з флуоридом ( $\lg\beta_1=9,8$  [73]) та Zr(IV) з гідроксифлавонами (залежно від структури флавону  $\lg K_1\sim 10-11$  [74]) можна очікувати утворення такого типу комплексів. Оскільки константа стійкості комплексу Zr(IV) з Морином з літератури не відома, нами

було досліджено взаємодію в системі «Zr(IV) – Морин» за відсутності та у присутності флуориду.

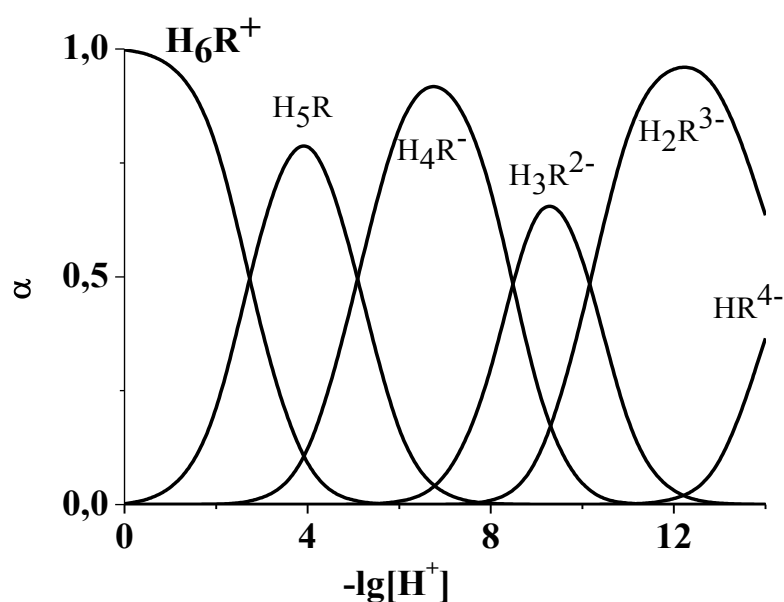
Морин (3,5,7,2',4' пентагідроксифлавоон) належить до класу оксифлавонів. Реагент гарно розчинний в етанолі і лугах, погано – у воді, діетиловому ефірі, оцтовій кислоті. В лужних розчинах може окиснюватися киснем повітря [168].

Морин є слабкою багатоосновною кислотою [169], яка у водних розчинах залежно від рН може існувати в семи формах  $H_6R^+$ ,  $H_5R$ ,  $H_4R^-$ ,  $H_3R^{2-}$ ,  $H_2R^{3-}$ ,  $HR^{4-}$ ,  $R^{5-}$ , де  $H_6R^+$  – протонувана, а  $H_5R$  – молекулярна форми. Порядок дисоціації груп не встановлений. Відомо лише, що внаслідок зміщення  $\pi$ -електронної густини в молекулі Морину на піроновий і карбонільний кисень дисоціація ОН-групи в



**Рис. 4.1.** Структурна формула молекули Морину

положенні 3 відбувається раніше, ніж в положенні 5 (рис. 4.1) [169]. Відомо, що збільшення концентрації етанолу чи ацетону в водному розчині до 75% призводить до збільшення рК на 0,8-1,2 одиниць, внаслідок сольватації реагенту [170]. На рис. 4.2 наведено діаграму розподілу протолітичних форм Морину у водно-етанольному (4,8%) середовищі.



**Рис. 4.2.** Діаграма розподілу протолітичних форм Морину в середовищі етилового спирту (4,8%), побудована на підставі даних [135]

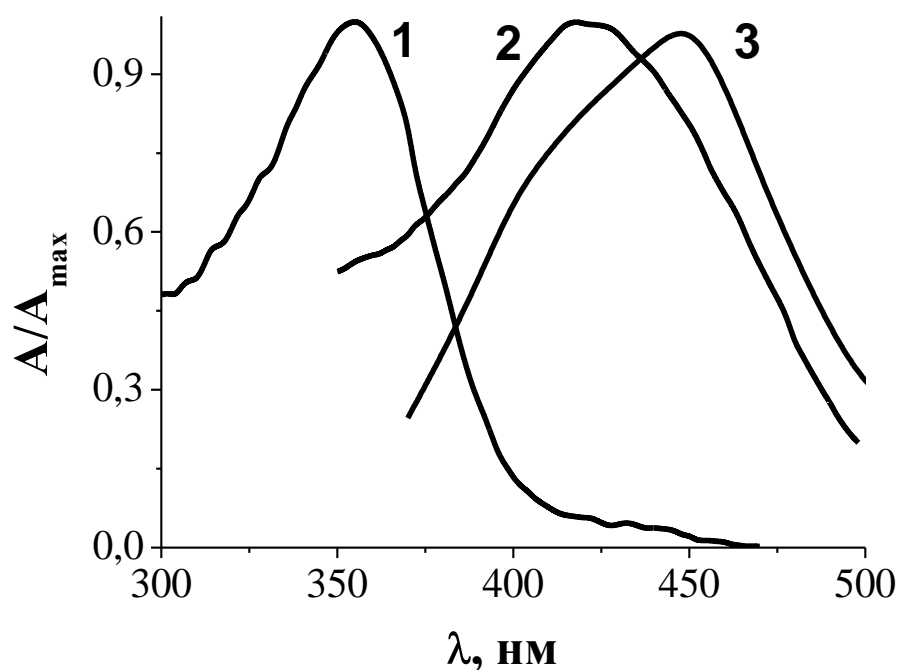
Молекулярна форма реагенту при рН 3,4 характеризується слабкою зеленою флюоресценцією при  $\lambda_{\max}=505$  нм. Аніонні форми Морину  $H_4R^-$ ,  $HR^{4-}$  практично не флюоресціюють; ди- і трианіони  $H_3R^{2-}$ ,  $H_2R^{3-}$  мають яскраву жовто-оранжеву флюоресценцію при  $\lambda_{\max}=540$  нм [170].

В молекулі Морину є кілька функціонально-аналітичних угруповувань: 3,4-ортооксикарбонільне, 5,4-триоксикарбонільне і дифенольне, завдяки чому він утворює комплексні сполуки з металами, що мають спорідненість до кисню [169]. Найбільш характерне утворення комплексів зі співвідношенням металу до реагенту 1:1 чи 1:2. З високочарядними металами, залежно від умов реакції, Морин утворює комплексні сполуки різного складу з різною здатністю до флюоресценції. Показано, що флюоресценція комплексів Морину з високочарядними металами з'являється при координації металу до 3,4-ортооксикарбонільного угруповання [169].

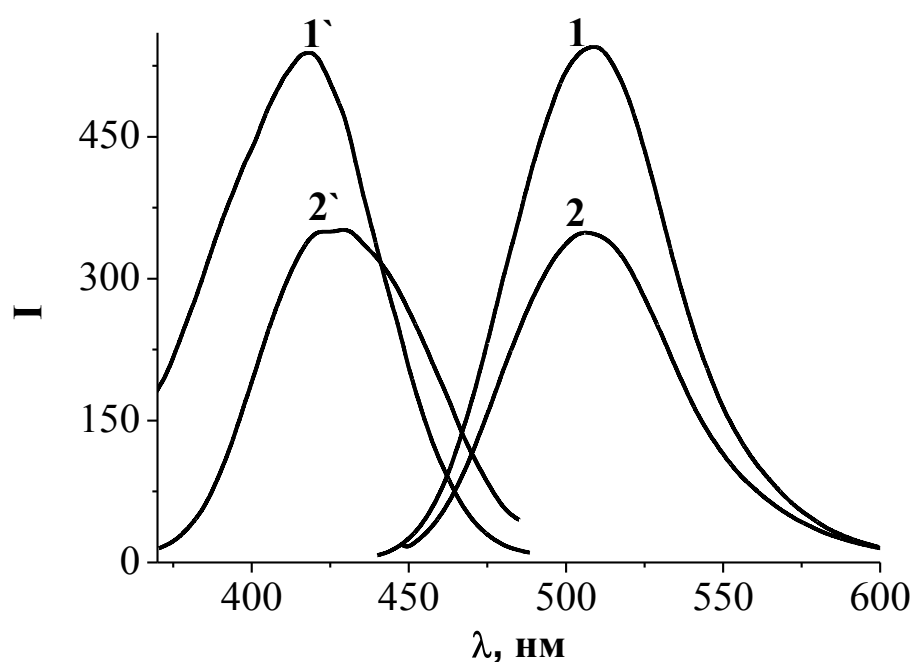
Відомо, що Морин утворює з Zr(IV) комплекси різної стехіометрії, що здатні до флюоресценції [167]. Комплекс складу 1:1 утворюється у водно-етанольному розчині. Більш висококоординований комплекс (1:2) утворюється за умов 50-ти кратного надлишку реагенту у суміші розчинників вода:етанол:ацетон= 3,5:1,5:1,0 [171].

Максимум поглинання Морину знаходиться при 355 нм, при утворенні комплексу з Zr(IV) складу 1:1 батохромний зсув становить 57 нм, складу 1:2 – 87 нм (рис. 4.3). Спектр збудження комплексу 1:2 зсувається батохромно відносно комплексу 1:1 (рис. 4.4). Максимуми випромінення комплексів збігаються, однак у випадку комплексу складу 1:2 спостерігається гіпохромний ефект (рис. 4.4).

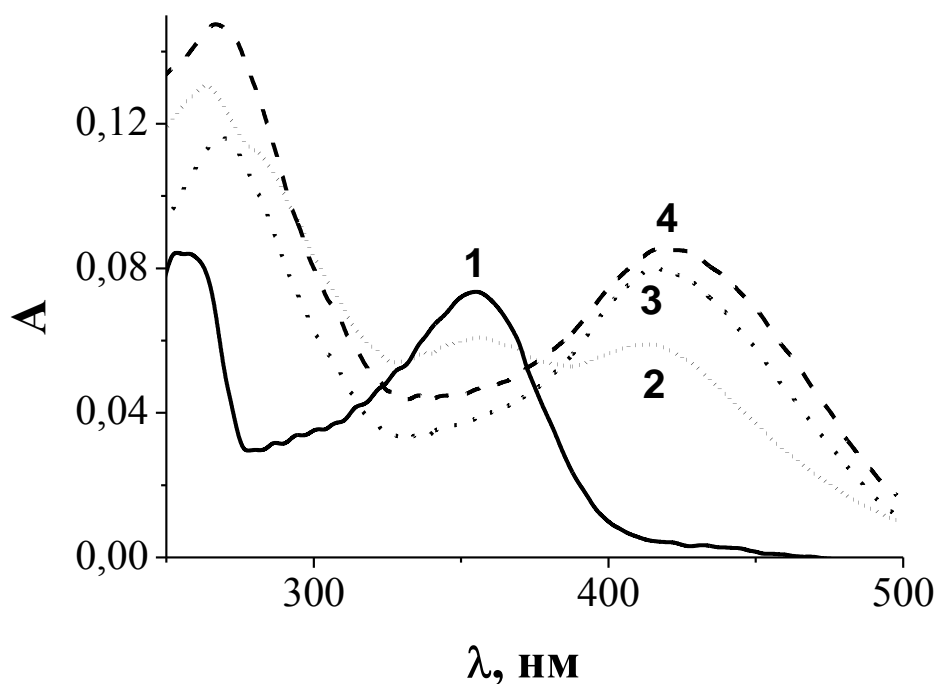
На рис. 4.5 наведено спектри поглинання Морину у водно-етанольному розчині при поступовому збільшенні концентрації Zr(IV). На рис. 4.6 наведено діаграми зсуву рівноваги за умов, коли концентрація Морину стала, концентрація Zr(IV) зростає. Діаграми побудовано при концентраціях Морину 1,6 та 5,0 мкмоль/л. Форма кривих свідчить про утворення у системі комплексу середньої стійкості.



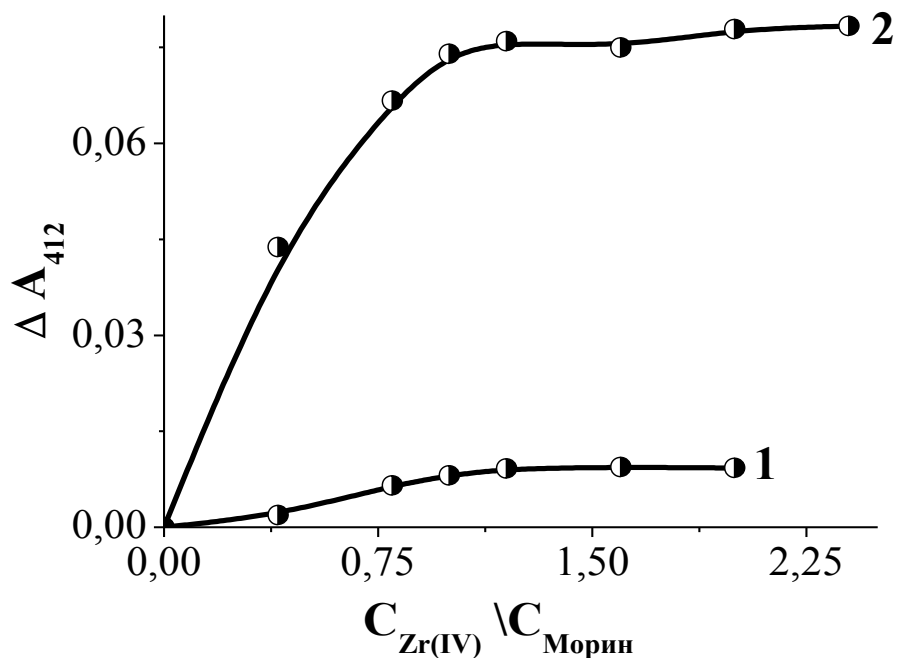
**Рис. 4.3.** Нормовані спектри поглинання Морину (1) та комплексів Морину з Zr(IV) складу 1:1 (2); 1:2 (3).  $\varphi(\text{етанол})=24\%$ ,  $\varphi(\text{ацетон})=17\%$  (3),  $\text{pH}=1,0$ ; концентрація, мкмоль/л: Морин – 2,0 (1, 2); 100 (3); Zr(IV) – 0,0 (1); 2,0 (2, 3)



**Рис. 4.4.** Спектри флюоресценції (1', 2') та збудження (1, 2) комплексів Морину з Zr(IV) складу 1:1 (1, 1') та 1:2 (2, 2').  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм (1', 2'),  $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм (1);  $\lambda_{\text{зб}}=425$  нм (2).  $\varphi(\text{етанол})=24\%$ ,  $\varphi(\text{ацетон})=17\%$  (2, 2'),  $\text{pH}=1,0$ ; концентрація, мкмоль/л: Морин – 2,0 (1, 1'); 100 (2, 2'); Zr(IV) – 2,0

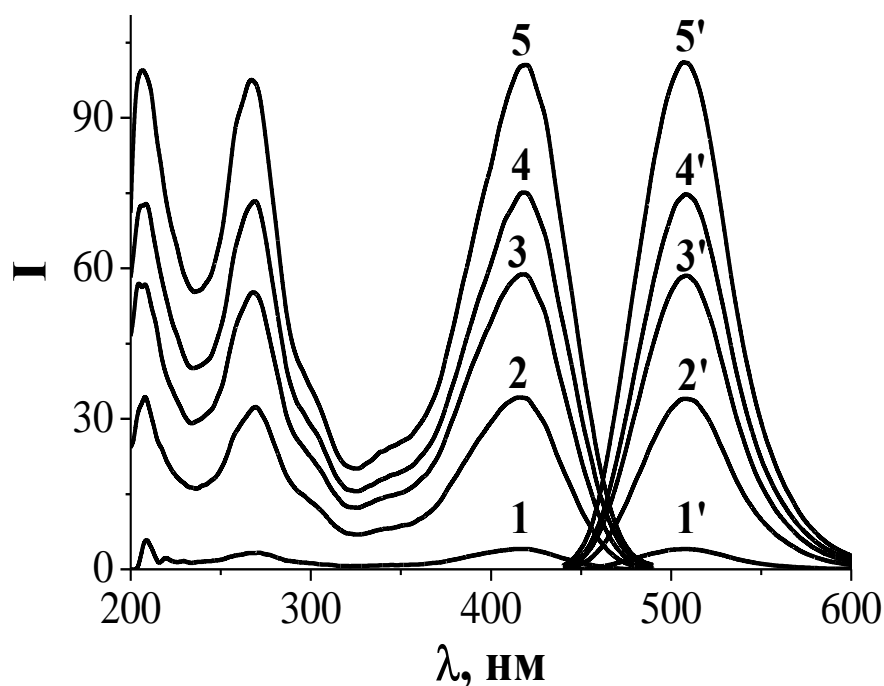


**Рис. 4.5.** Спектри поглинання Морину (1) у водно-етанольному (24%) розчині у присутності Zr(IV) (2-4).  $\ell = 1,0$  см; pH=1,0; концентрація, мкмоль/л: Морин – 5,0; Zr(IV) – 0,0 (1); 2,0 (2); 8,0 (3); 12,0 (4)



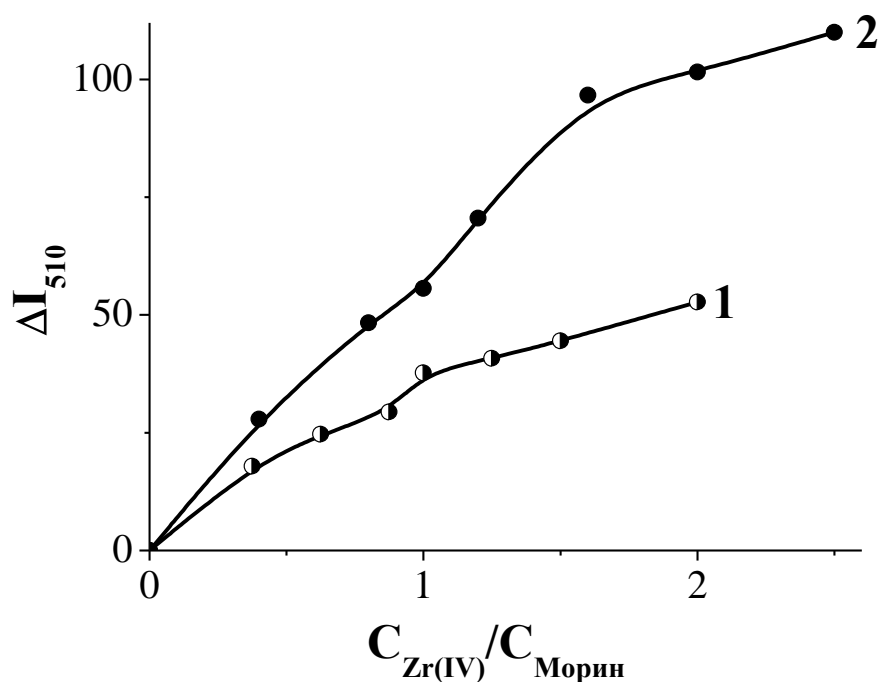
**Рис. 4.6.** Діаграми зсуву рівноваги для системи: Zr(IV) – Морин (в координатах молярних співвідношень).  $\ell = 1,0$  см;  $\varphi(\text{етанол})=24\%$ ; pH=1,0; концентрація, мкмоль/л: Морин – 1,6 (1); 5,0 (2)

На рис. 4.7 наведено спектри збудження і флюоресценції Морину за відсутності та у присутності Zr(IV). Видно, що флюоресценція зростає пропорційно збільшенню концентрації Zr(IV) у розчині, що покладено в основу прямих флюоресцентних методик його визначення [172].



**Рис. 4.7.** Спектри збудження (1-5) і випромінення (1'-5') розчину Морину за відсутності (1; 1') та у присутності Zr(IV) (2-5; 2'-5').  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм;  $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм;  $l=1,0$  см;  $\varphi(\text{етанол})=24\%$ ;  $\text{pH}=1,0$ ; концентрація, мкмоль/л: Морин – 5,0; Zr(IV) – 0,0 (1; 1'); 2,0 (2; 2'); 5,0 (3; 3'); 6,0 (4; 4'); 8,0 (5; 5')

На рис. 4.8 наведено діаграми зсуву рівноваги за умов, коли концентрація Морину не змінюється, а концентрація Zr(IV) зростає при вимірюванні флюоресценції. Діаграми побудовано при концентраціях Морину 1,6 та 5,0 мкмоль/л. На відміну від спектрофотометричного варіанту (рис. 4.6.), спостерігаємо два перегини на діаграмах. Друга ділянка з'являється у надлишку металу і, очевидно, відповідає поліядерній формі комплексу. А відсутність насичення можна пояснити утворенням поліядерних комплексів. У літературі відсутні дані щодо можливості утворення поліядерних комплексів у системі. Однак, відомо, що Zr(IV) може існувати у розчині у вигляді полімерних сполук [140-143].

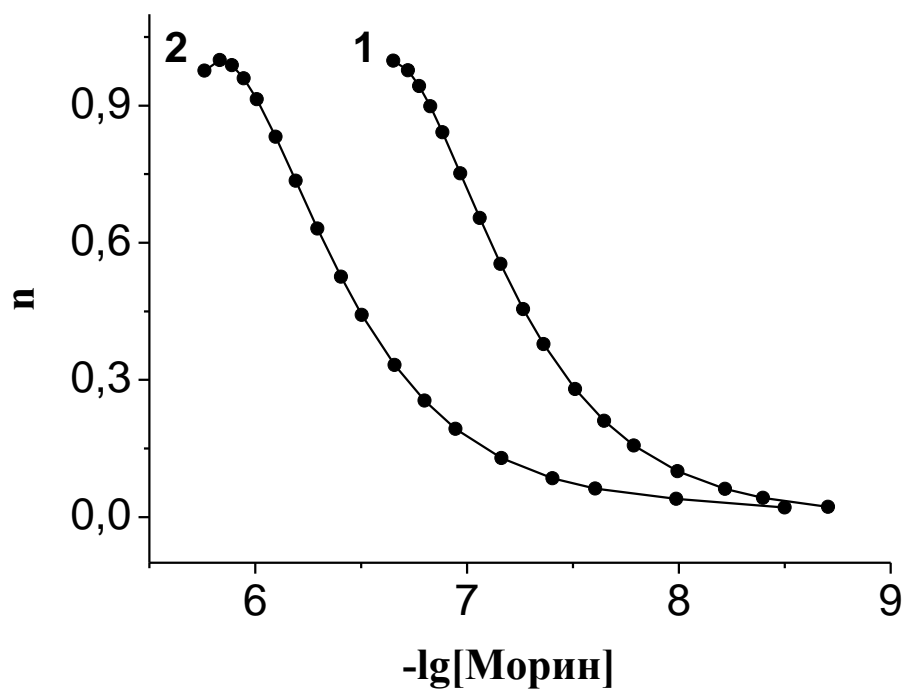


**Рис. 4.8.** Діаграми зсуву рівноваги для системи: Zr(IV) – Морин (в координатах молярних співвідношень).  $\varphi(\text{етанол})=24\%$ ;  $pH=1,0$ ; концентрація, мкмоль/л: Морин – 1,0 (1); 5,0 (2).

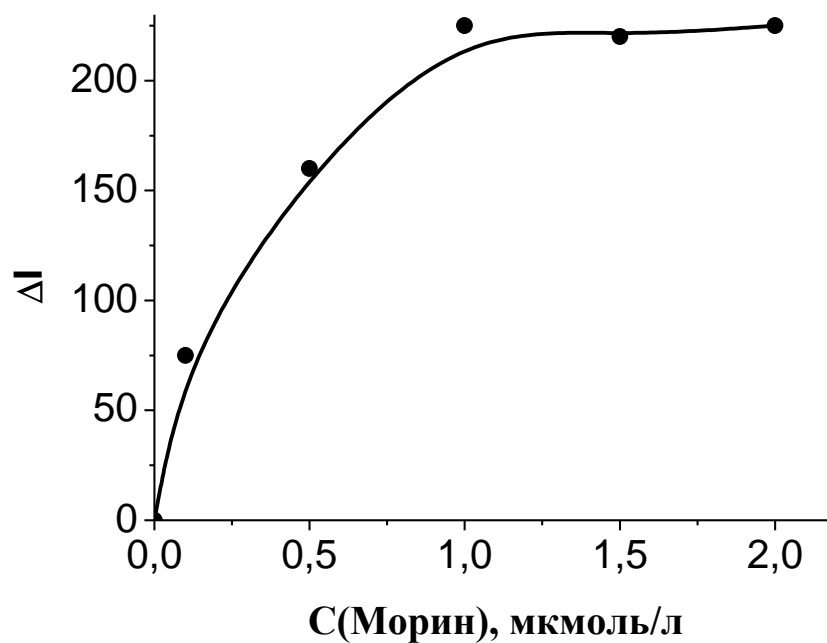
Для перевірки факту утворення поліядерного комплексу було побудовано криві утворення (рис. 4.9) за умов, коли концентрація Zr(IV) відрізнялася у 10 разів. Бачимо, що криві не співпадають, що підтверджує факт утворення поліядерних комплексів у досліджуваній системі. При цьому кількість лігандів, що припадає на координаційний центр (моно чи поліядерний) дорівнює одиниці.

Для визначення аніонів за конкурентними реакціями використовують комплекси найпростішої стехіометрії [10, 173].

Для підтвердження складу та встановлення стійкості комплексу Zr(IV) з Морином застосували метод Бенга та Френча [146]. Дослідження проводились за умов, коли концентрація Морину змінювалась, а концентрація Zr(IV) залишалась сталою. Результати наведено на рис. 4.10. З метою спрощення розрахунків на цьому етапі дослідження припустили, що компоненти, які беруть участь у реакції комплексоутворення існують у розчині у тих самих формах, у яких вони входять до складу комплексу.



**Рис. 4.9.** Криві утворення для системи «Zr(IV) – Морин».  $\varphi(\text{етанол})=24\%$ ;  $\text{pH}=1,0$ ; концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 0,5 (1); 5(2)



**Рис. 4.10.** Крива зсуву рівноваги для системи Zr(IV) – Морин.  $\lambda_{\text{вип}}=510 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\text{зб}}=420 \text{ нм}$ ;  $\varphi(\text{етанол})=24\%$ ;  $\text{pH}=1,0$ ; концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 2,0

В білогарифмічних координатах отримано лінійну залежність (рис. 4.11), рівняння прямої має вигляд:  $\lg(\Delta I_i/(\Delta I_{\max}-\Delta I_i))=(0,61\pm 0,03)+(1,06\pm 0,01)\lg C_R$ . Тангенс кута нахилу становить 1,06, що свідчить про утворення комплексу зі співвідношенням компонентів у складі комплексу Zr(IV):Морин – 1:1. Разом із цим перегином на діаграмі зсуву рівноваги (рис. 4.10) знаходиться при співвідношенні 2 Zr(IV) до 1 Морину, це, ймовірно, означає, що за цих умов Морин координується до димерної частки Zr(IV).

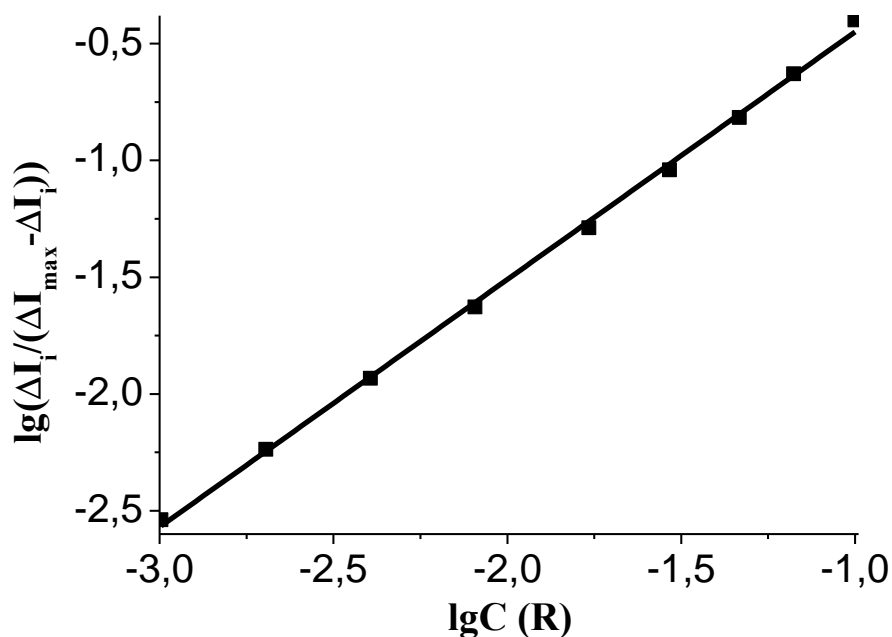
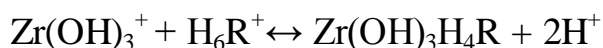


Рис. 4.11. Залежність  $\lg(\Delta I_i/(\Delta I_{\max}-\Delta I_i))$  від  $\lg C_R$ . Дані з рис. 4.10

При  $pH=1,0$  Морин існує у розчині у протоніваній формі  $H_6R^+$  (рис. 4.2). Для встановлення домінуючої гідроксоформи Zr(IV) використовували діаграму розподілу рис. 3.13, оскільки авторами діаграми рис. 3.7 [143] було зазначено, що отримані ними значення констант стійкості  $Zr(OH)_2^{2+}$  та  $Zr(OH)_3^+$  характеризуються значним ступенем невизначеності. При  $pH=1,0$  у розчині переважають три- і тетрагідроксо форми Цирконію ( $DP(Zr(OH)_4)=7,9\cdot 10^{-55}$ , [73]). Враховуючи співвідношення компонентів у комплексі 1:1 та дані про координацію Морину до Zr(IV) [115] схематично утворення комплексу можна представити наступним рівнянням:



Вираз для константи стійкості має вигляд:

$$K = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{H}_4\text{R}]}{[\text{Zr}(\text{OH})_3^+] \times [\text{H}_4\text{R}^-]} \quad (4.1)$$

Враховуючи, що  $C_{\text{Zr(IV)}} = \frac{\Delta I_{\text{max}}}{\text{const}}$ , а  $[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{H}_4\text{R}] = \frac{\Delta I_i}{\text{const}}$ , рівноважну концентрацію комплексу можна обчислити, використовуючи вираз:

$$[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{H}_4\text{R}] = C_{\text{Zr(IV)}} \times \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\text{max}}} \quad (4.2)$$

Рівняння матеріального балансу для Zr(IV) і Морину можна представити наступним чином:  $C_{\text{Zr(IV)}} = [\text{Zr}(\text{OH})_4] + [\text{Zr}(\text{OH})_3^+] + [\text{Zr}(\text{OH})_3\text{H}_4\text{R}] =>$

$$[\text{Zr}(\text{OH})_3] = \frac{C_{\text{Zr(IV)}} \cdot (\Delta I_{\text{max}} - \Delta I_i)}{\Delta I_{\text{max}} \cdot ([\text{OH}] \cdot K_4^{\text{Zr}} + 1)} \quad (4.3)$$

$$C_R = [\text{Zr}(\text{OH})_3\text{H}_4\text{R}] + [\text{H}_6\text{R}^+] = \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\text{max}}} \times C_{\text{Zr(IV)}} + \frac{K_p \times [\text{H}^+]^2 \times [\text{H}_4\text{R}^-]}{K_{a1}} \quad (4.4)$$

де  $K_p$ ,  $K_{a1}$  – константи протонізації та дисоціації Морину [170], а  $K_4^{\text{Zr}}$  – четверта константа стійкості гідроксокомплексів Zr(IV) [144].

Рівноважні концентрації реагентів та продуктів реакції комплексоутворення можна виразити, використовуючи рівняння (4.2-4.4) і підставляючи їх у вираз (4.1). Вираз для обчислення константи стійкості комплексу можна отримати після скорочення:

$$K = \frac{\Delta I_i \times [\text{H}^+]^2 \times K_p \times ([\text{OH}] \cdot K_4^{\text{Zr}} + 1)}{(\Delta I_{\text{max}} - \Delta I_i) \times (C_R - C_{\text{Zr(IV)}}) \times \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\text{max}}}} \times K_{a1} \quad (4.5)$$

Обробляли кінцеву ділянку кривої 4.10, де відбувається утворення лише моноядерного комплексу. Після проведення статистичної обробки даних, що наведені у таблиці 4.1, з двохсторонньою ймовірністю 95%, було отримано значення логарифму константи стійкості комплексу Zr(IV) з Морином, що становить  $\lg K = 14,24 \pm 0,02$ . Однак, значення константи зростають на порядок в межах обраного діапазону концентрацій, що свідчить про існування кількох комплексних форм у системі. Отже, значення константи не є достовірним, оскільки розраховане без урахування поліядерних комплексів, які чітко видно на

кривих утворення. А розрахувати концентрацію димерної форми гідроксокомплексу немає можливості через відсутність в літературі відповідних констант. Також, отримане значення є більшим за значення логарифмів констант стійкості комплексу Zr(IV) з іншими гідроксифлавонами, а саме 10,66 з мурексидом та 10,77 з 3-гідроксифлавоном [74].

**Таблиця 4.1.**

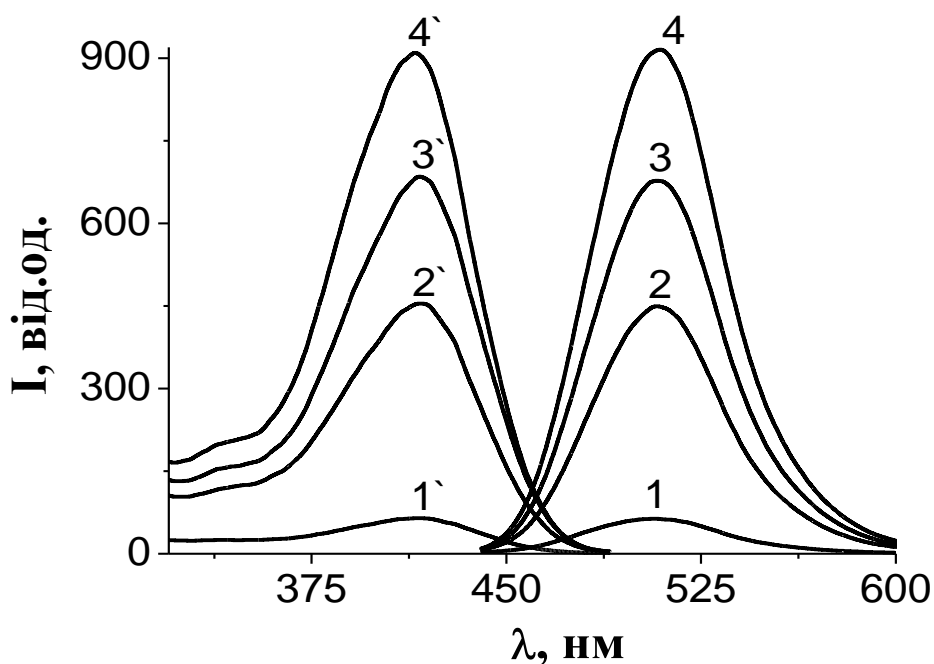
Результати обчислення константи стійкості.  $\Delta I_{\max}=236$ ;  $pH=1,0$ ;

$C_{Zr(IV)}=2,0$  мкмоль/л

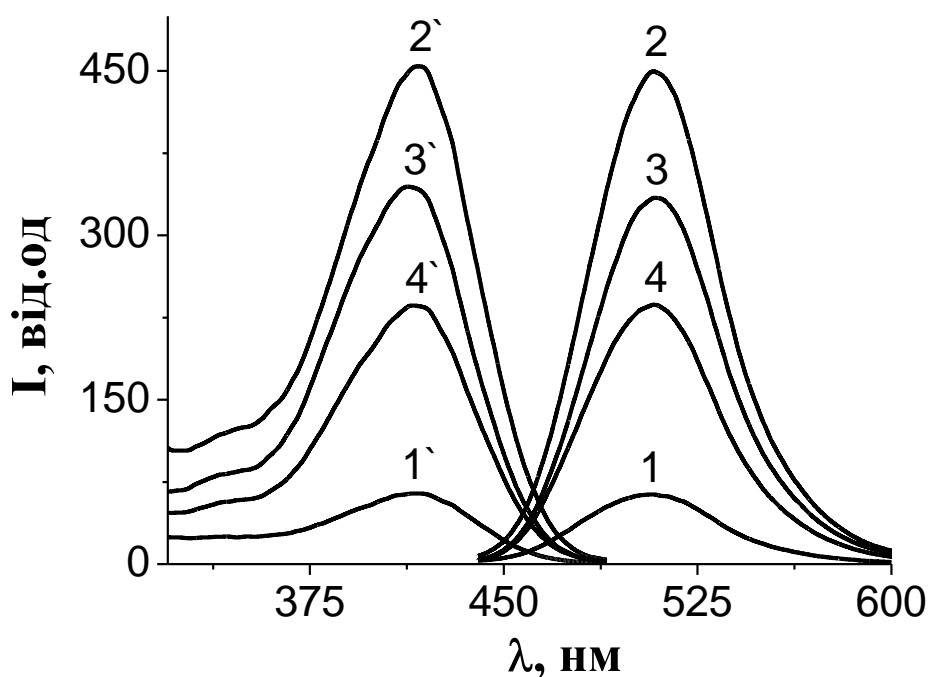
№	$C_R$ , мкМ	$\Delta I_i$	$lgK$	№	$C_R$ , мкМ	$\Delta I_i$	$lgK$
1	0,51	174,4	13,79	11	0,79	219,9	14,27
2	0,54	180,8	13,83	12	0,81	221,9	14,32
3	0,57	186,9	13,87	13	0,84	224,5	14,40
4	0,60	192,6	13,91	14	0,87	226,8	14,48
5	0,63	197,9	13,96	15	0,90	228,7	14,57
6	0,66	202,9	14,01	16	0,91	229,3	14,60
7	0,69	207,4	14,06	17	0,93	230,3	14,66
8	0,72	211,6	14,12	18	0,94	230,7	14,69
9	0,75	215,4	14,18	19	0,96	231,4	14,75
10	0,78	218,8	14,25	20	1,00	235,4	14,83
<b>S</b>		<b><math>lgK_{сер}</math></b>		<b><math>\Delta lgK_{сер}</math></b>			
0,05		14,24		0,02			

При додаванні до комплексу Zr(IV) з Морином флуориду в межах концентрацій до 3 мкмоль/л спостерігали одночасне посилення інтенсивності флюоресценції в спектрах збудження і випромінення, яке включало незначний гіпсохромний зсув 6 нм в спектрах збудження і 1 нм в спектрах випромінення (рис. 4.12). Такі спектральні зміни можуть свідчити про утворення різнолігандного комплексу [141, 174]. Квантовий вихід отриманого РЛК становить 0,13 і є вдвічі вищим, ніж у ОЛК. Обчислення квантового виходу РЛК за хініном наведено у додатку Ж. При подальшому збільшенні концентрації флуориду в межах від 4 до 20 мкмоль/л спостерігається зменшення інтенсивності флюоресценції в максимумах спектрів збудження і випромінення (рис. 4.13). Гасіння в максимумі випромінення (510 нм) при введенні надлишку флуориду

щодо Zr(IV) зумовлене руйнуванням комплексу Zr(IV) з Морином внаслідок утворення Zr(IV) комплексу з флуоридом.



**Рис. 4.12.** Спектри збудження (1'- 4') і випромінення (1- 4) Морину (1', 1), комплексу Zr(IV) з Морином за відсутності (2', 2) та у присутності (3', 3, 4', 4) флуориду. рН=1,0; концентрація, мкмоль/л: Морин – 1,6; Zr(IV) – 0 (1', 1); 1,6 (2', 2, 3', 3, 4', 4); F<sup>-</sup> – 0 (1', 1, 2', 2); 1,5 (3', 3); 3,0 (4', 4)



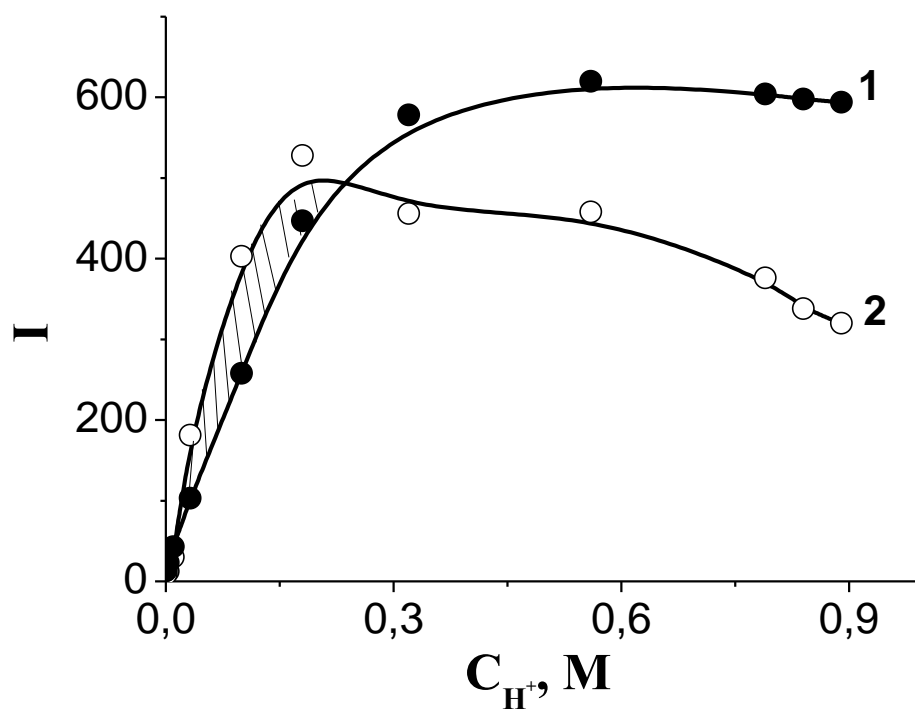
**Рис. 4.13.** Спектри збудження (1'- 4') і випромінення (1- 4) Морину (1', 1), комплексу Zr(IV) з Морином за відсутності (2', 2) та у присутності (3', 3, 4', 4)

флуориду. рН=1,0; концентрація, мкмоль/л: Морин – 1,6; Zr(IV) – 0 (1`, 1); 1,6 (2`, 2, 3`, 3, 4`, 4); F<sup>-</sup> – 0 (1`, 1, 2`, 2); 10 (3`, 3); 20 (4`, 4)

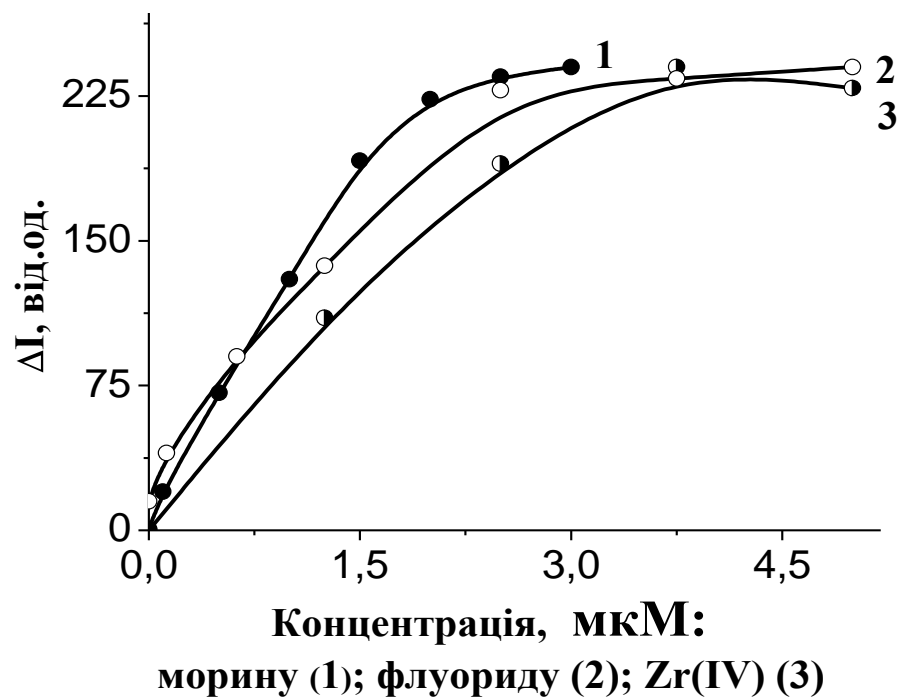
Отже, у системі Zr(IV)-Морин-F<sup>-</sup> в різних концентраційних діапазонах флуориду відбуваються різні процеси. В обох випадках зміна флюоресценції пропорційна збільшенню концентрації F<sup>-</sup> у розчині, що відкриває можливість для розробки методик прямого та непрямого флюоресцентного визначення флуориду в широкому діапазоні концентрацій.

З метою встановлення оптимальних умов утворення РЛК досліджено вплив кислотності середовища на інтенсивність флюоресценції у системі Zr(IV)-Морин-флуорид (рис. 4.14). Зменшення інтенсивності флюоресценції РЛК при C<sub>HCl</sub> < 0,01 моль/л обумовлене утворенням стійкої погано розчинної гідроксоформи Zr(OH)<sub>4</sub> [140-143] (рис. 3.13). Додавання флуориду до кислого (концентрація HCl > 0,25 моль/л) розчину Zr(IV) з Морином також призводить до зменшення інтенсивності флюоресценції, що може бути спричинене руйнуванням РЛК з утворенням більш стійкого за цих умов комплексу Zr(IV) з флуоридом. З рис. 4.14 видно, що оптимальним для утворення різнолігандного комплексу є діапазон кислотності 0,02–0,25 моль/л. Найбільша різниця між флюоресценцією РЛК та ОЛК спостерігається при концентрації HCl 0,10 моль/л, тому подальші дослідження проводили за такої кислотності. За умов утворення різнолігандного комплексу домінуючими у розчині є протонувана форма Морину H<sub>6</sub>R<sup>+</sup> (рис. 4.2) та молекулярна форма флуоридної кислоти (рK<sub>a</sub><sup>HF</sup>=3,17 [73]) .

З метою встановлення складу РЛК було застосовано метод Бента та Френча [146]. Як властивість РЛК використовували:  $\Delta I = I_F - I - I_0$ , де I<sub>F</sub> та I – інтенсивність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином у присутності та за відсутності F<sup>-</sup> у розчині, I<sub>0</sub> – флюоресценція Морину за цих умов. Дослідження проводили, змінюючи концентрацію одного з компонентів за умови сталого вмісту двох інших компонентів. Результати наведено на рис. 4.15. Форми кривих насичення свідчать про те, що у системі утворюється комплекс середньої стійкості.

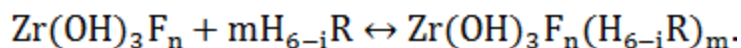


**Рис. 4.14.** Флюоресценція комплексу Zr(IV) з Морином за відсутності (1) та у присутності флуориду (2) залежно від концентрації HCl. Концентрація, мкмоль/л: Zr(IV)– 2,0; Морин – 2,0; F<sup>-</sup> – 0 (1); 4,0 (2)



**Рис. 4.15.** Криві зсуву рівноваги для системи Zr(IV) – Морин – флуорид. рН=1,0; концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 2,0 (1;3); Морин – 2,0 (2;3); HF – 4,0 (1;2)

На підставі даних кривих насичення (рис. 4.15) встановлювали склад РЛК. Враховуючи, що у присутності флуориду у розчині Zr(IV) повністю зв'язаний у комплекс  $Zr(OH)_3F_n$  утворення РЛК можна представити наступним рівнянням (заряди частинок упушені):



Вираз для константи рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{[Zr(OH)_3F_n(H_{6-i}R)_m]}{[Zr(OH)_3F_n][H_{6-i}R]^m}. \quad (4.6)$$

Флюоресценція Морину за цих умов практично відсутня, отже  $\Delta I = I_f - I$  є характеристикою РЛК:  $\Delta I = \text{const} \times [Zr(OH)_3F_n(H_{6-i}R)_m]$ . Тоді концентрація комплексу в будь-якій точці кривої насичення (рис. 4.15 крива 1) дорівнює:

$$[Zr(OH)_3F_n(H_{6-i}R)_m] = \frac{\Delta I_i}{\text{const}}. \quad (4.7)$$

Враховуючи, що

$$C_{Zr(OH)_3F_n} = \frac{\Delta I_{\max}}{\text{const}}, \quad (4.8)$$

де  $\Delta I_{\max}$  – інтенсивність флюоресценції, що відповідає ділянці насичення, коли весь Zr(IV) зв'язаний у комплекс (рис. 4.15 крива 1):

$$[Zr(OH)_3F_n] = C_{Zr(OH)_3F_n} - [Zr(OH)_3F_n(H_{6-i}R)_m] = \frac{\Delta I_{\max} - \Delta I_i}{\text{const}} \quad (4.9)$$

Підставивши отримані вирази у рівняння (4.6), отримаємо:

$$K = \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max} - \Delta I_i} \times \frac{1}{[H_{6-i}R]^m} \quad (4.10)$$

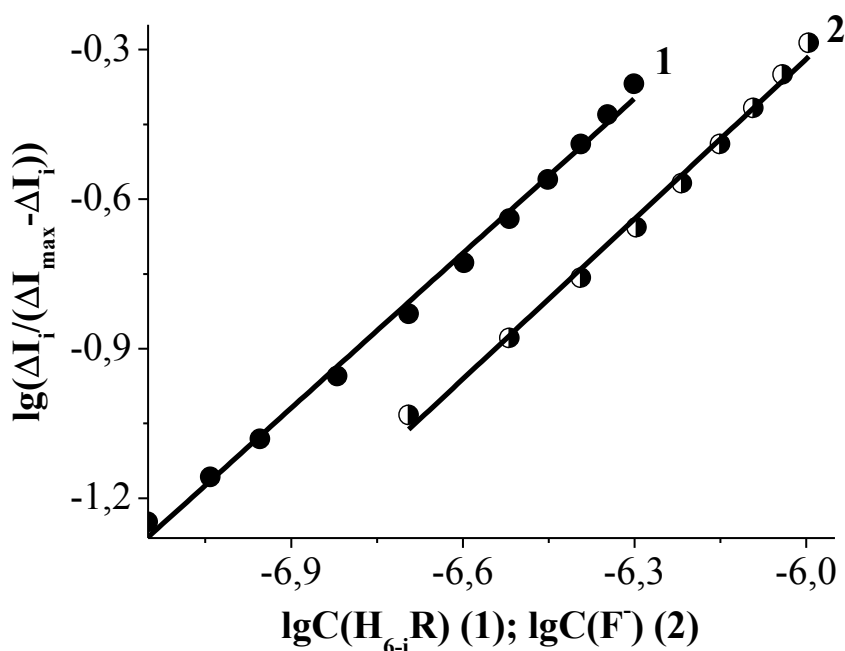
При обробці початкової ділянки кривої насичення (рис. 4.15, крива 1), де ступінь закомплексованості невисокий, можемо прийняти, що  $[H_{6-i}R] \approx C_{H_{6-i}R}$ . Після логарифмування рівняння 4.10 отримуємо:

$$\lg K = \lg \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max} - \Delta I_i} - m \lg C_{H_{6-i}R} \quad (4.11)$$

Одержана функція є рівнянням прямої, тангенс кута нахилу якої у координатах  $\lg \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max} - \Delta I_i} - f(\lg C_{H_{6-i}R})$  дорівнює кількості молекул Морину, що

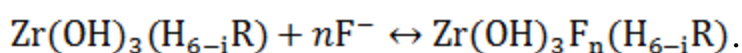
входять до складу РЛК. Результати наведено на рис. 4.16, крива 1. Рівняння отриманої функціональної залежності має вигляд:

$\lg(\Delta I_i / (\Delta I_{\max} - \Delta I_i)) = (6,1 \pm 0,1) + (1,04 \pm 0,02) \lg C_{\text{H}_{6-i}\text{R}}$ , ( $R^2 = 0,996$ ,  $n = 11$ ). Видно, що  $m \approx 1$ .



**Рис. 4.16.** Залежність  $\lg(\Delta I_i / (\Delta I_{\max} - \Delta I_i))$  від  $\lg C_{\text{H}_{6-i}\text{R}}$  (1) та  $\lg C_{\text{F}^-}$  (2). Дані з рис. 4.15, криві 1 (1) та 2 (2)

Аналогічно, розглянувши  $\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{H}_{6-i}\text{R})$  як центральний атом, утворення РЛК можна представити наступним рівнянням (заряди частинок упушені):



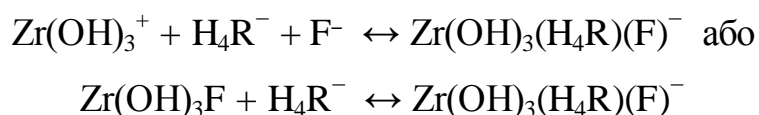
Після проведення перетворень, наведених вище, отримаємо вираз:

$$\lg K = \lg \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max} - \Delta I_i} - n \lg C_{\text{F}} \quad (4.12)$$

Одержана функція є рівнянням прямої, тангенс кута нахилу якої у координатах  $\lg \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max} - \Delta I_i} - f(\lg C_{\text{F}})$  дорівнює кількості іонів флуориду, що входять до складу РЛК (рис. 4.16, крива 2). Рівняння отриманої функціональної залежності має вигляд:  $\lg(\Delta I_i / (\Delta I_{\max} - \Delta I_i)) = (6,1 \pm 0,2) + (1,07 \pm 0,03) \lg C_{\text{F}}$ , ( $R^2 = 0,993$ ,  $n = 9$ ), і свідчить про те, що до складу РЛК входить один іон флуориду.

Інтенсивна флюоресценція комплексу Цирконію з Морином за даними літератури обумовлена координацією  $\text{Zr}(\text{IV})$  до молекули Морину через

3,4-ортодифенольне угруповання [169]. Оскільки за оптимальних умов комплексоутворення Морин переважно існує в розчині у протонованій формі  $H_6R^+$  (рис. 4.2), утворення хелатного циклу внаслідок координації  $Zr(IV)$  до молекули Морину, ймовірно, може супроводжуватися заміщенням двох протонів у молекулі ліганду. Кількість протонів, що заміщуються у молекулі флуоридної кислоти при взаємодії з  $Zr(IV)$ , дорівнює одиниці. Отже, до складу РЛК ліганди ймовірно входять у формах  $H_4R^-$  та  $F^-$ . Враховуючи заряди металу та лігандів сумарний заряд РЛК становить -1, що підтверджується експериментальними даними, приведеними у додатку В. Оскільки домінуючою активною формою  $Zr(IV)$  за оптимальної кислотності є  $Zr(OH)_3^+$ , утворення різнолігандного комплексу можна представити наступним чином:



Стійкість РЛК можна охарактеризувати константою співпропорціонування:

$$K_\alpha = \frac{[Zr(OH)_3(H_4R)(F)^-]}{[Zr(OH)_3F] \times [H_4R^-]} \quad (4.13)$$

Враховуючи, що  $C_{Zr(IV)} = \frac{\Delta I_{max}}{const}$  та рівняння 4.7, рівноважну концентрацію РЛК можна розрахувати за рівнянням:

$$[Zr(OH)_3(H_4R)(F)^-] = \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{max}} \times C_{Zr(IV)}.$$

Рівноважні концентрації відповідних форм  $Zr(IV)$  та Морину можуть бути розраховані з:

$$C_{Zr(IV)} = [Zr(OH)_3(H_4R)(F)^-] + [Zr(OH)_3F],$$

$$C_{H_6R^+} = [Zr(OH)_3(H_4R)(F)^-] + [H_6R^+] = \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{max}} \times C_{Zr(IV)} + \frac{K_p \times [H^+]^2 \times [H_4R^-]}{K_{a1}},$$

де  $K_p$ ,  $K_{a1}$  – константи протонізації та дисоціації Морину [170].

Підстановкою їх у рівняння 4.13 отримаємо вираз для розрахунку константи співпропорціонування різнолігандного комплексу:

$$K_{\alpha} = \frac{\Delta I_i \times [H^+]^2 \times K_p}{(\Delta I_{\max} - \Delta I_i) \times \left( C_{H_6R^+} - \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max}} \times C_{Zr(IV)} \right) \times K_{a1}} \quad (4.14)$$

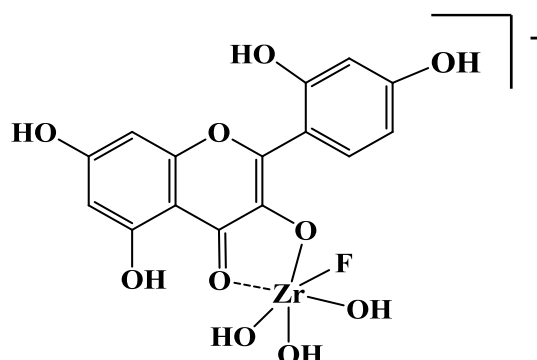
Результати обробки кривої 1 (рис. 4.15) наведено у таблиці 4.2. Значення логарифму константи співпропорціонування РЛК  $Zr(OH)_3(H_4R)(F)^-$  дорівнює  $\lg K_{\alpha} = 12,97 \pm 0,04$ . Отримане значення константи співпропорціонування РЛК є вищим за значення логарифмів констант стійкості комплексу ОЛК  $Zr(IV)$  з іншими гідроксифлавонами, 10,66 з мурексидом та 10,77 з 3-гідроксифлавроном [74]. Це свідчить про більшу стійкість РЛК.

**Таблиця 4.2.**

Результати визначення константи співпропорціонування РЛК  $Zr(IV)$  з Морином і флуоридом.  $\Delta I_{\max} = 240$ ; рН=1,0; концентрація, мкмоль/л:  $Zr(IV)$  – 2,0; HF – 4,0

№	$C_{H_6R^+}$ , МКМОЛЬ/Л	$\Delta I_i$	$\lg K_{\alpha}$	№	$C_{H_6R^+}$ , МКМОЛЬ/Л	$\Delta I_i$	$\lg K_{\alpha}$
1	0,4	49	12,93	9	1,2	127	12,92
2	0,5	58	13,11	10	1,3	143	12,90
3	0,6	65	13,02	11	1,4	154	12,90
4	0,7	81	13,03	12	1,6	166	12,90
5	0,8	92	13,10	13	1,7	178	12,92
6	0,9	98	12,99	14	1,9	189	12,95
7	1,0	113	12,88	15	2,0	200	13,00
8	1,1	121	12,95	16	2,1	211	13,03
<b>S</b>		<b><math>\lg K_{\text{сеп}}</math></b>		<b><math>\Delta \lg K_{\text{сеп}}</math></b>			
0,05		12,97		0,04			

Беручи до уваги отримані дані можна запропонувати наступну ймовірну структурну формулу РЛК:



**Оптимальні умови флюоресцентного визначення флуориду з використанням комплексу Zr(IV) з Морином.** З метою розробки методики флюоресцентного визначення флуориду необхідно було встановити оптимальну концентрацію компонентів індикаторної системи. Отримані межі виявлення флуориду та діапазони лінійності ГГ при різних співвідношеннях компонентів індикаторної системи наведено у табл. 4.3.

З табл. 4.3 видно, що при збільшенні концентрації Zr(IV) лінійний діапазон ГГ розширюється, а МВ незначно збільшується. Найнижча МВ (0,1 мкмоль/л) спостерігається при концентрації Zr(IV) 4 мкмоль/л та Морину 2 мкмоль/л. За цих умов лінійність ГГ зберігається в межах 0,3 – 10 мкмоль/л. Порівняно з методикою, що базується на використанні комплексу Al(III) з Морином, розроблена є співмірною за чутливістю та характеризується ширшим діапазоном лінійності ГГ [56].

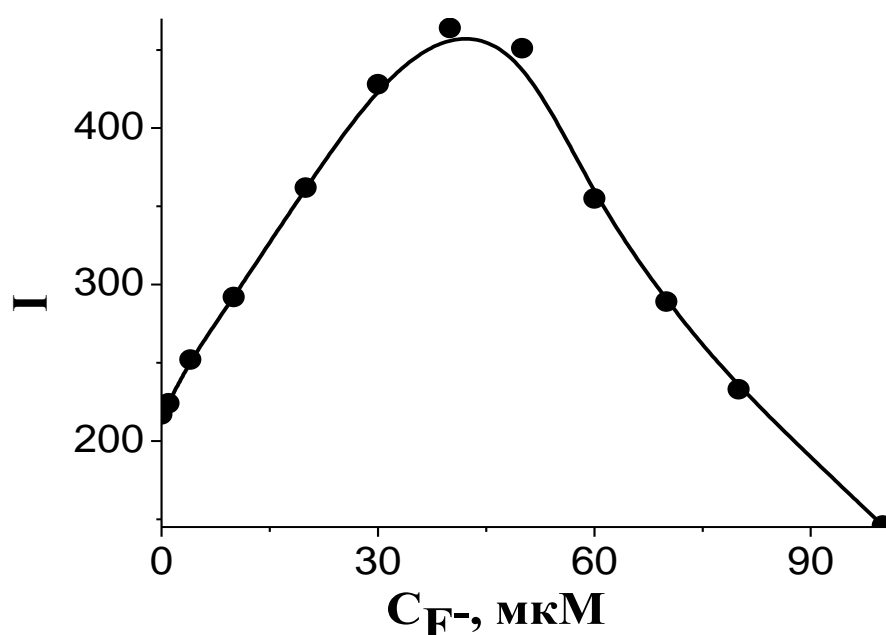
Зі збільшенням концентрації Zr(IV) до 20 мкмоль/л, МВ збільшується до 0,9 мкмоль/л, але діапазон визначуваних концентрацій значно розширюється, що, ймовірно, обумовлено утворенням полядерних ОЛК. Необхідно додати більшу кількість флуориду, щоб перевести ОЛК в РЛК, оскільки полядерні комплекси зазвичай є більш стійкими [73]. Вплив металів, які здатні зв'язувати флуорид (Al(III)  $\lg\beta_1=7,1$  [73]; Fe(III)  $\lg\beta_1=6,04$  [73]), зменшується у присутності надлишку Zr(IV). Тому, для визначення флуориду в реальних зразках, було обрано відношення Zr(IV) до Морину 10:1.

**Таблиця 4.3.**

Вплив концентрації індикаторної системи на межу виявлення флуориду та діапазон лінійності ГГ.  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм;  $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм;  $C_{\text{HCl}}=0,1$  моль/л.

№	С, мкмоль/л		МВ, мкмоль/л	Діапазон лінійності ГГ, мкмоль/л
	Zr(IV)	Морин		
1	2,0	2,0	0,1	0,3–3,0
2	4,0	2,0	0,1	0,3–8,0
3	10	2,0	0,5	1,0–20
4	20	2,0	0,9	1,0–40

Для побудови ГГ для визначення флуориду у колби ємністю 5,0 мл додавали по 0,20 мл стандартного розчину  $Zr(IV)$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в 2,5 моль/л  $HCl$ ; стандартний розчин флуориду ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) об'ємом 0,00; 0,01; 0,04; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 1,00 мл, перемішували та додавали по 0,20 мл стандартного розчину Морину ( $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л), 1,0 мл етанолу і доводили бідистильованою водою до загального об'єму розчину 5,0 мл. Розчини перемішували та залишали на 5 хв. Переносили у кварцеву кювету з  $l=10,0$  мм і реєстрували інтенсивність флюоресценції при  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм ( $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм). Результати наведено на рис. 4.17.



**Рис. 4.17.** Залежність інтенсивності флюоресценції від вмісту флуориду у розчині комплексу  $Zr(IV)$  з Морином.  $\lambda_{\text{зб}}=510$  нм;  $\lambda_{\text{вип}}=420$  нм; рН=1,0; концентрація, мкмоль/л:  $Zr(IV)$  – 20; Морин – 2,0

Спостерігаємо дві ділянки, які можна використати для прямого та непрямого визначення флуориду. Кращі метрологічні характеристики для визначення флуориду непрямым методом було отримано при побудові ГГ у напівлогарифмічних координатах. Параметри ГГ наведено у табл. 4.4.

**Таблиця 4.4.**

Параметри градуувальних залежностей для визначення  $F^-$ . рН=1,0;  
концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 20; Морин – 2,0

Рівняння ГГ (С, мкмоль/л)	$R^2$ (n=6)	МВ (мкмоль/л)	Діапазон лінійності (мкмоль/л)
$\Delta I_{510} = (3 \pm 2) + (7,0 \pm 0,1) \cdot C$	0,998	0,9	2,0 – 40
$I_{510} = (2090 \pm 70) - (970 \pm 40) \cdot \lg C$	0,994	-	50 – 100

-не встановлювали

В подальшому використовували методику за утворенням РЛК, оскільки для неї спостерігається ширший діапазон визначуваних концентрацій та нижча МВ. Метрологічні характеристики методики перевірено при визначенні флуориду у робочих розчинах. Наведені у табл. 4.5 результати свідчать про задовільні метрологічні характеристики методики.

**Таблиця 4.5.**

Результати визначення  $F^-$  за методом «введено-знайдено». n=3; P=0,95

№	Вміст $F^-$ , мкмоль/л		$s_r$
	Введено	Знайдено	
1	4,0	$4,0 \pm 0,2$	0,05
2	10,0	$10,0 \pm 0,4$	0,04
3	30,0	$30,0 \pm 0,3$	0,01

Відомо, що визначенню флуориду з використанням подібних систем заважають іони, які утворюють стійкі комплекси з Цирконієм, Марином чи флуоридом [54-56]. Результати дослідження заважаючого впливу для даної системи наведено у табл. 4.6.

Таблиця 4.6.

Допустимі кількості сторонніх іонів при визначенні  
10,0 мкмоль/л флуориду у розчині

№	Досліджені іони	Фактор селективності ( $s_r \leq 0,05$ )
1	Al(III)	1000
2	Cu(II)	100
3	Cr(III), Zn(II), Co(II), Ni(II)	10
4	Mn(II), Fe(III)	1
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100
6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HAc, IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5
7	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , H <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O(COO) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1

Вплив сторонніх йонів на визначення флуориду має різну природу. Іони Fe(III) зв'язують флуорид ( $\lg\beta_1=6,04$  [73]), а Mn(II) – Морин [169]. Такі кислоти, як H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\lg\beta_1=11,13$  [116]), H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> ( $\lg\beta_1=10,13$  [116]), H<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O(COO)<sub>3</sub> ( $\lg\beta_1=7,6$  [116]), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $pK_s=132$  [73]) помітно заважають визначенню флуориду через конкуруючі реакції з Zr(IV). Вплив ацетату і нітрату обумовлений їх здатністю гасити флюоресценцію. Al(III) не впливає на аналітичний сигнал навіть при високих концентраціях його у розчині, оскільки утворює з флуоридом комплекси меншої стійкості ( $\lg\beta_1=7,01$  [73]) порівняно з Zr(IV) ( $\lg\beta_1=9,8$  [73]).

Розроблена методика характеризується кращою селективністю, ніж аналоги, що базуються на використанні комплексів Th(IV) [54; 55] і Al(III) [56].

Порівняння розробленої флюоресцентної методики з відомими аналогами, стандартними потенціометричною та СФ, наведено у табл. 4.7. Запропонована методика є експреснішою, чутливішою та селективнішою порівняно з аналогами [54-59, 62]. Крім того, вона характеризується в двадцять разів меншою МВ порівняно зі стандартними СФ методиками [42; 44]. Діапазон визначуваних концентрацій є меншим, ніж у стандартної потенціометричної методики [12], але вона є чутливішою і експреснішою. Запропонована методика поступається за експресністю лише методиці, наведеній у роботі [59].

Відома лише одна методика прямого флюоресцентного визначення флуориду [62]. Порівняно з нею розроблена методика є у 40 разів чутливішою, у 6 разів експреснішою та не передбачає використання метанолу.

**Таблиця 4.7.**

Порівняння запропонованої ФЛ методики визначення флуориду з відомими ФЛ аналогами та стандартними СФ, ПТ методиками

Метод	Індикаторна система	Діапазон визначення, мкмоль/л	МВ, л	$s_r$	Час аналізу, хв	Література
ПТ	Фтор селективний електрод	5,0–1000	1,0	–	30	[12]
СФ	La(III)-АК, ацетон 23 %	2,0–30	1,0	0,10	30	[44]
	Ce(III)-АК, ацетон 20 %	2,0–26	1,0	0,10	30	[42]
ФЛ	Al(III)– Алізарин	7,0–300	5,0	0,006	180	[57]
	Zr(IV)–2ЕДТА – 8-оксихінолін	2,0–100	0,7	0,02	120	[58]
	Zr(IV) – ЕДТА – 3-гідрокси-2'-сульфофлавіон	7,0–100	5,0	0,03	15	[59]
	Al(III) – Морин	0,3–8,0	0,1	0,10	30	[56]
	Th(IV)– Морин	0,3–3,0	0,2	0,10	<150	[54, 55]
	Al(III) – 5-гідроксифлавіон	50–700	40	0,06	120	[62]
	Zr(IV) – Морин	0,3–10	<b>0,1</b>	0,05	20	Запропонована

–не вказано

Отже, при взаємодії Zr(IV) з Морином можливе утворення як моноядерних, так і поліядерних комплексів. При взаємодії Zr(IV) з Морином та флуоридом в діапазоні кислотності 0,02-0,25М утворюється різнолігандний комплекс  $Zr(OH)_3H_4RF^-$  з більшим квантовим виходом, ніж одноріднолігандний (одноріднолігандні), що було покладено в основу розробки методики прямого флюоресцентного визначення флуориду. Значення логарифму константи співпропорціонування РЛК становить  $12,97 \pm 0,04$ .

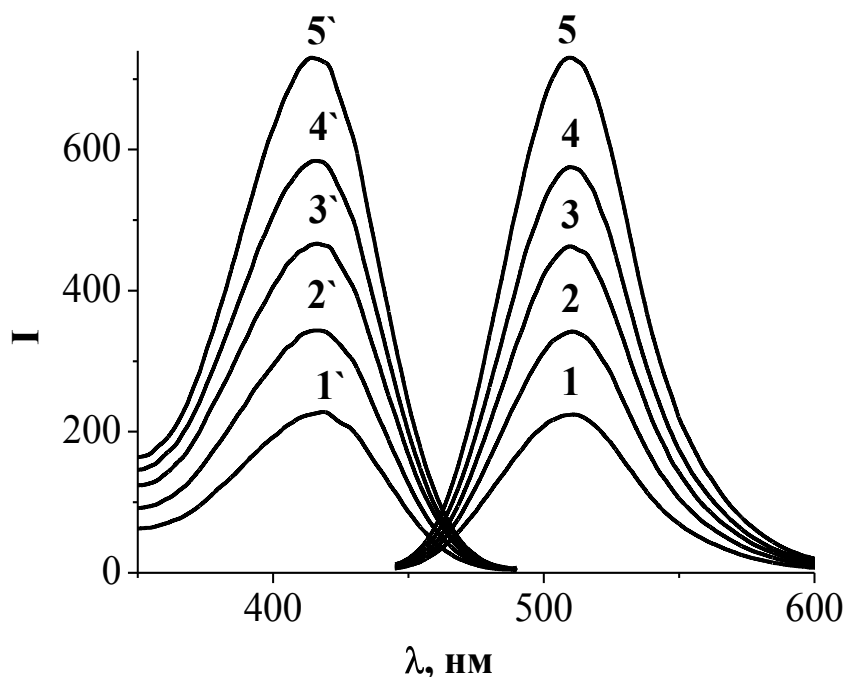
Розроблена пряма флюоресцентна методика визначення флуориду не поступається за чутливістю кращим аналогам з використанням як центральних атомів Th(IV) [54, 55] і Al(III) [56] та є більш вибірковою.

Для розробки твердофазно-флюоресцентної методики визначення флуориду використали два підходи: а) іммобілізація аналітичної форми на твердій матриці; б) сорбційне концентрування продукту реакції на твердій матриці. Перший підхід не знайшов своєї реалізації через втрату комплексом Zr(IV) з Морином своїх флюоресцентних властивостей при закріпленні на поверхні кремнезему. При застосуванні 2-го підходу покращення метрологічних характеристик порівняно з проведенням реакції у розчині не спостерігається, а тривалість і трудомісткість процедури аналізу зростає.

#### 4.2. Взаємодія Zr(IV) з Морином у присутності оксалату у розчині

Показано, що вплив  $F^-$  на флюоресценцію комплексу Zr(IV) з Морином може бути обумовлений або його руйнуванням, або утворенням РЛК, що характеризується кращими флюоресцентними властивостями. Виходячи з констант стійкості Zr(IV) з оксалатом ( $\lg\beta_1=11,13$  [116]) та Zr(IV) з гідроксифлавонами: 10,66 з мурексидом та 10,77 з 3-гідроксифлавоном [74] по аналогії з флуоридом можна очікувати утворення РЛК між цими компонентами. Тому нами було досліджено взаємодії у системі «Zr(IV) – Морин» у присутності оксалату.

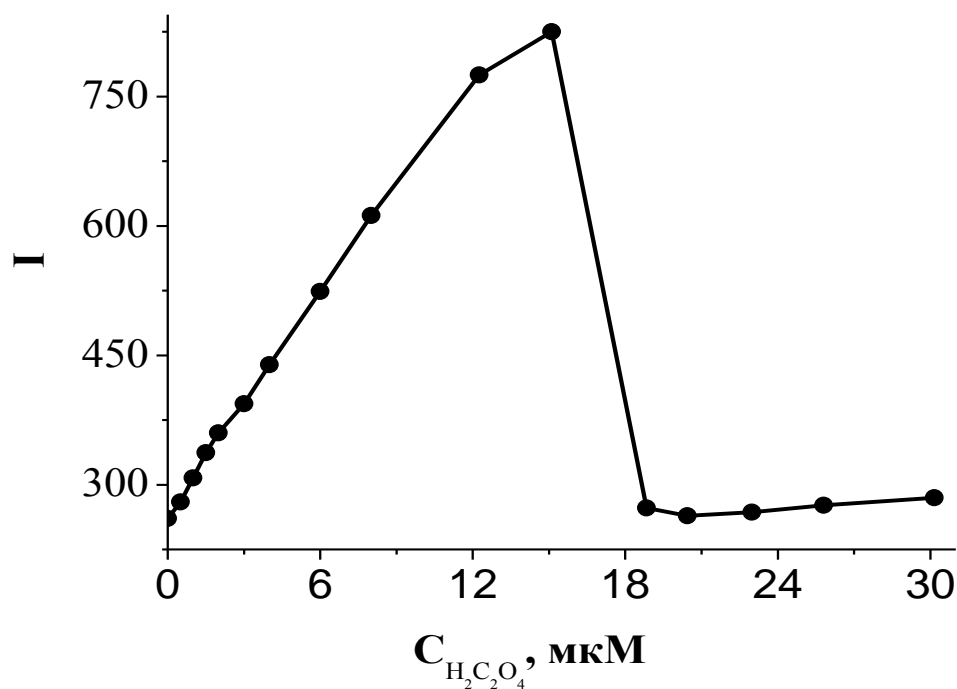
При введенні до розчину комплексу Zr(IV) з Морином мікрокількостей оксалату спостерігали одночасне посилення інтенсивності флюоресценції у спектрах випромінювання та збудження (рис. 4.18). Такі спектральні зміни, згідно [145], можуть свідчити про утворення РЛК у системі Zr(IV)-Морин-оксалат. Квантовий вихід отриманого РЛК становить 0,084 і є у 1,5 вищим, ніж у ОЛК, але у 1,5 рази нижчим, ніж у відповідного РЛК з флуоридом. Обчислення квантового виходу РЛК за хініном наведено у додатку Ж.



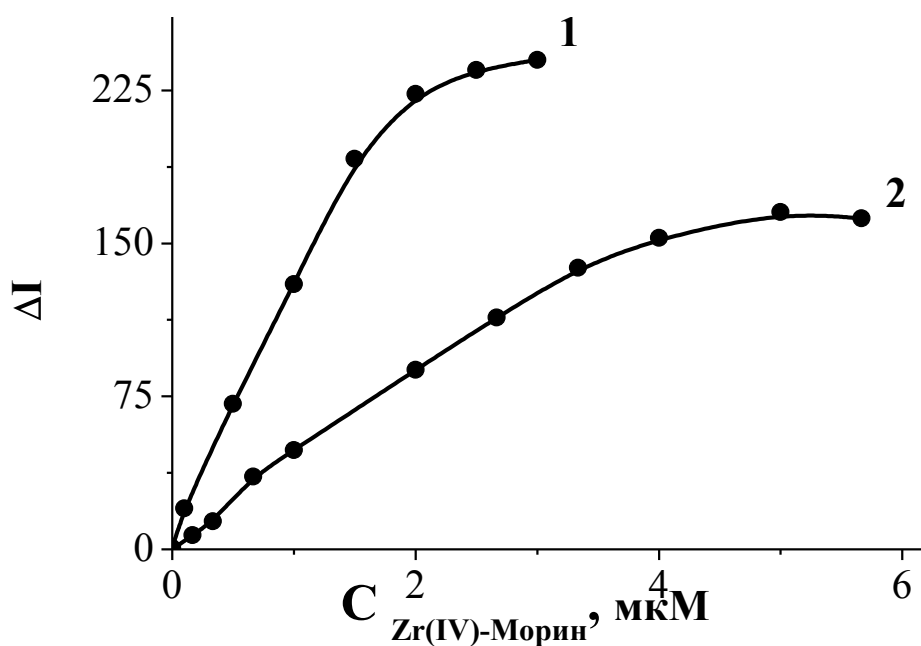
**Рис. 4.18.** Спектри збудження (1'–5') і випромінення (1–5) комплексу Zr(IV) з Морином за відсутності (1, 1') та у присутності (2, 2'–5, 5') оксалату.  $C_{\text{HCl}}=0,15 \text{ M}$ ; концентрація, мкмоль/л: Морин – 6,0; Zr(IV) 6,0;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – 0 (1, 1'); 3,0 (2, 2'); 6,0 (3, 3'); 9,0 (4, 4'); 12,0 (5, 5')

При введенні до індикаторної системи оксалату понад 15 мкмоль/л спостерігається різке зменшення інтенсивності флюоресценції в максимумі спектру випромінення (рис. 4.19). Гасіння флюоресценції, як і у випадку  $\text{F}^-$ , може бути обумовлено руйнуванням РЛК при введенні надлишкової концентрації оксалату внаслідок утворення стійкого комплексу Zr(IV) з оксалатом ( $\lg\beta_1=11,13$ ;  $\lg\beta_2=20,3$  [116]).

На рис. 4.20 наведено залежності інтенсивності флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином у присутності флуориду та оксалату. Видно, що тангенс кута нахилу прямої більший у випадку взаємодії ОЛК з флуоридом. Такий ефект пов'язаний з тим, що при координації меншого за розміром флуориду не виникає стеричних ускладнень.

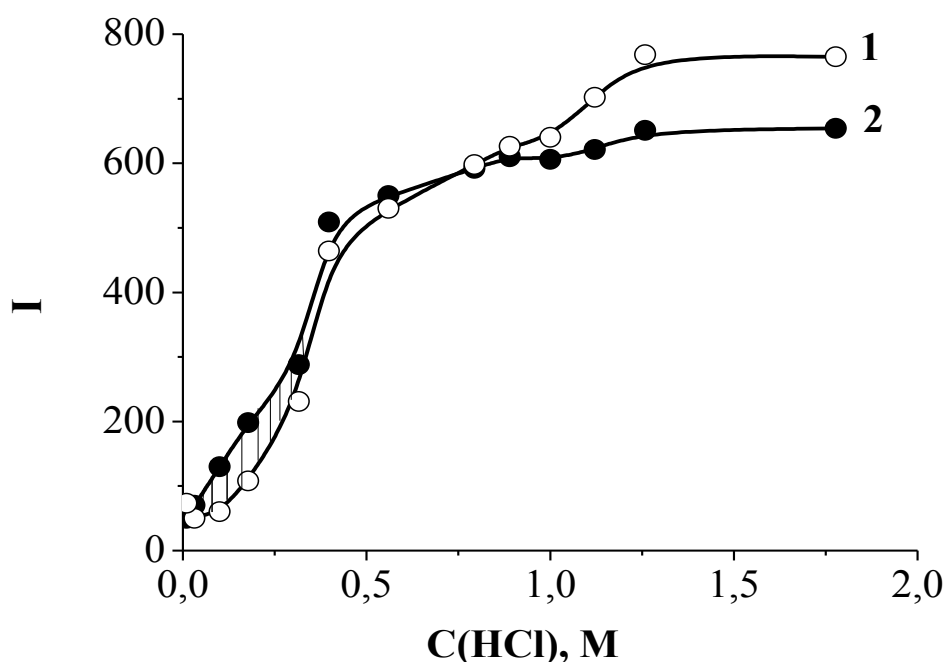


**Рис. 4.19.** Інтенсивність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином залежно від концентрації оксалату. Концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0; Морин – 6,0;  $C_{HCl}=0,15 M$ ;  $\lambda_{36}=420 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{вип}}=510 \text{ нм}$

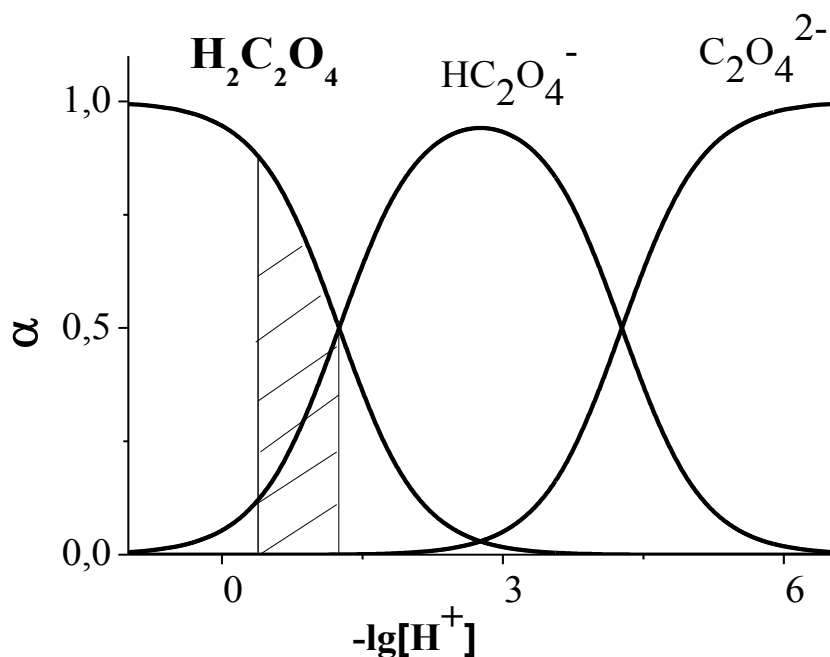


**Рис. 4.20.** Залежність інтенсивності флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином у присутності флуориду (1) та оксалату (2). Концентрація, мкмоль/л:  $F^-$  – 2,0 (1);  $C_2O_4^{2-}$  – 2;  $C_{HCl}=0,10 M$  (1);  $C_{HCl}=0,15 M$  (2);  $\lambda_{em}=510 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{ex}=420 \text{ нм}$

З метою встановлення оптимальних умов утворення РЛК досліджено вплив кислотності середовища на інтенсивність флюоресценції у системі «Zr(IV)-Морин-оксалат». З рис. 4.21 видно, що при концентрації HCl > 0,85 моль/л додавання оксалату призводить до зменшення інтенсивності флюоресценції, що може бути спричинене руйнуванням РЛК з утворенням більш стійкого за цих умов комплексу Zr(IV) з оксалатом. При  $C_{\text{HCl}} < 0,01$  моль/л утворюється стійка погано розчинна гідроксоформа  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  (рис. 3.12). Оптимальним для утворення РЛК є діапазон кислотності 0,02–0,50 моль/л. Подальші дослідження проводили в 0,15 моль/л розчині HCl. За цих умов домінуючими формами Zr(IV) є  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  та  $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$  (рис. 3.13), протонувана форма Морину  $\text{H}_6\text{R}^+$  і молекулярна форма оксалатної кислоти (рис. 4.2 і 4.22).



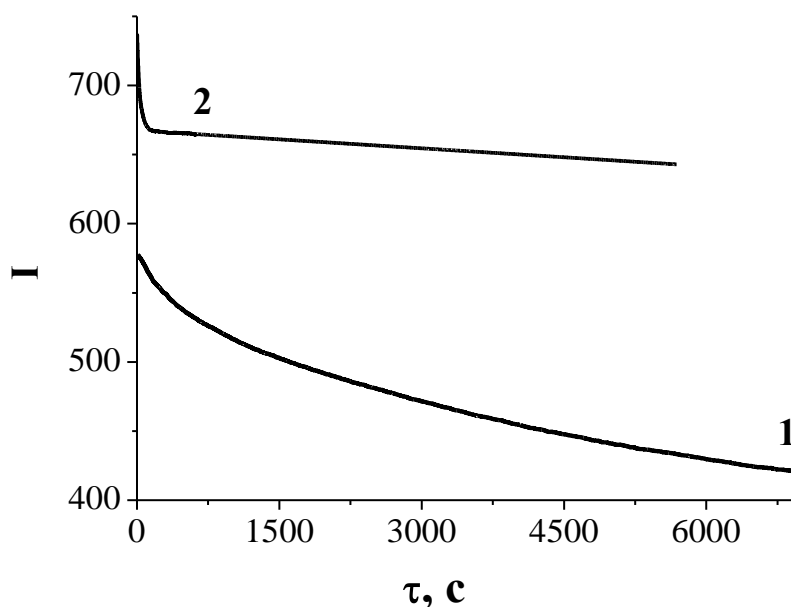
**Рис. 4.21.** Флюоресценція комплексу Zr(IV) з Морином за відсутності (1) та у присутності оксалату (2) залежно від концентрації HCl. Концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0; Морин – 6,0;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – 0,0 (1); 6,0 (2)



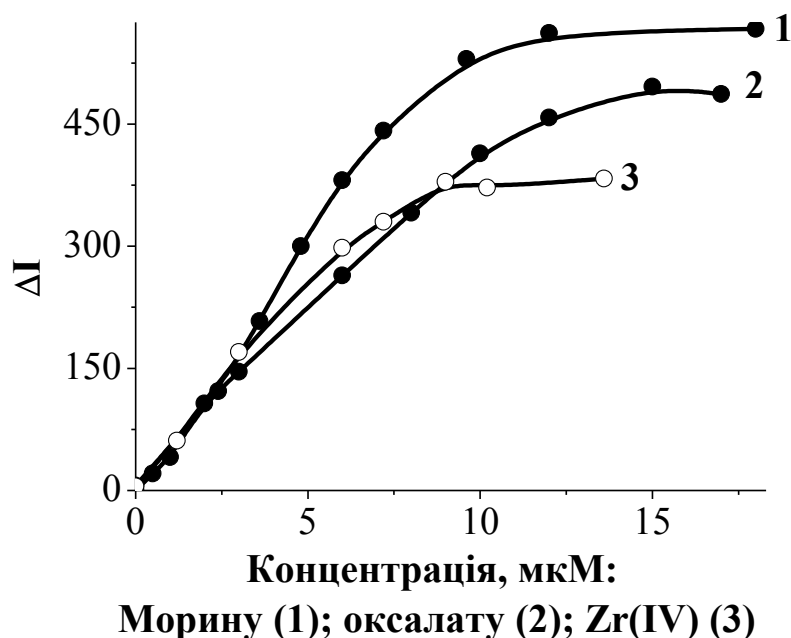
**Рис. 4.22.** Діаграма розподілу протолітичних форм оксалатної кислоти, побудована на підставі даних [73]

З метою встановлення оптимальних умов для утворення РЛК було досліджено вплив порядку змішування компонентів розчину на його флюоресценцію, а також тривалість витримування розчинів до моменту реєстрації спектрів випромінювання. Виявилося, що при додаванні оксалату в останню чергу, аналітичний сигнал є не стабільним у часі. Інтенсивність флюоресценції експоненціально спадає впродовж перших двох годин (рис. 4.23, крива 1). При додаванні Морину в останню чергу рівновага встановлюється впродовж 2-3 хв (рис. 4.23, крива 2), значення аналітичного сигналу не змінюється впродовж 2 год. Для подальших досліджень використовували саме такий порядок змішування.

З метою встановлення складу РЛК було застосовано обмежено-логарифмічний метод (Бента та Френча) [148]. Як властивість РЛК використовували:  $\Delta I = I_{\text{ox}} - I - I_0$ , де  $I_{\text{ox}}$  та  $I$  – інтенсивність флюоресценції комплексу  $\text{Zr(IV)}$  з Мориним у присутності та за відсутності оксалату у розчині,  $I_0$  – флюоресценція Морину за цих умов. Дослідження проводили, змінюючи концентрацію одного з компонентів за умови сталих концентрацій двох інших. Результати наведено на рис. 4.24. Форми кривих насичення свідчать про те, що в системі утворюється комплекс середньої стійкості.

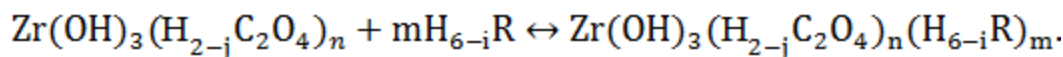


**Рис. 4.23.** Інтенсивність флюоресценції розчинів комплексу Zr(IV) з Морином після додавання оксалату (1) та Zr(IV) з оксалатом після додавання Морину (2) залежно від часу витримки розчинів. Порядок змішування: Zr(IV) – Морин – бідистильована вода – оксалат (1); оксалат – Zr(IV) – бідистильована вода – Морин (2). Концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0; Морин – 6,0;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – 12,0;  $C_{\text{HCl}}=0,15 \text{ M}$ ;  $\lambda_{\text{вип}}=510 \text{ нм}$ ;  $\lambda_{\text{зб}}=420 \text{ нм}$



**Рис. 4.24.** Криві зсуву рівноваги для системи Zr(IV) – Морин – оксалат. Концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0 (1; 2); Морин – 6,0 (2; 3);  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – 6,0 (1; 3);  $C_{\text{HCl}}=0,15 \text{ моль/л}$

На підставі даних кривих насичення (рис. 4.24) встановлювали склад РЛК. Враховуючи те, що у присутності оксалату у розчині Zr(IV) повністю зв'язаний у комплекс  $Zr(OH)_3(H_{2-j}C_2O_4)_n$ , утворення РЛК можна представити наступним рівнянням (заряди частинок упущено):



Вираз для константи рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{[Zr(OH)_3(H_{2-j}C_2O_4)_n(H_{6-i}R)_m]}{[Zr(OH)_3(H_{2-j}C_2O_4)_n][H_{6-i}R]^m}. \quad (4.15)$$

Флюоресценція Морину за цих умов практично відсутня, тому  $\Delta I = I_{ox} - I$  є аналітичним відгуком РЛК:  $\Delta I_i = \text{const} \times [Zr(OH)_3(H_{2-j}C_2O_4)_n(H_{6-i}R)_m]$ . Тоді концентрація комплексу в будь-якій точці кривої насичення (рис. 4.24, крива 1) дорівнює:

$$[Zr(OH)_3(H_{2-j}C_2O_4)_n(H_{6-i}R)_m] = \frac{\Delta I_i}{\text{const}}. \quad (4.16)$$

Враховуючи, що

$C_{Zr(OH)_3(H_{2-j}C_2O_4)_n} = \frac{\Delta I_{\max}}{\text{const}}$ , де  $\Delta I_{\max}$  – інтенсивність флюоресценції, що відповідає ділянці насичення, коли весь Zr(IV) зв'язаний у комплекс (рис. 4.24, крива 1):

$$\begin{aligned} [Zr(OH)_3(H_{2-j}C_2O_4)_n] &= C_{Zr(OH)_3(H_{2-j}C_2O_4)_n} - [Zr(OH)_3(H_{2-j}C_2O_4)_n(H_{6-i}R)_m] = \\ &= \frac{\Delta I_{\max} - \Delta I_i}{\text{const}} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Підставивши отримані вирази у рівняння (4.15), отримаємо:

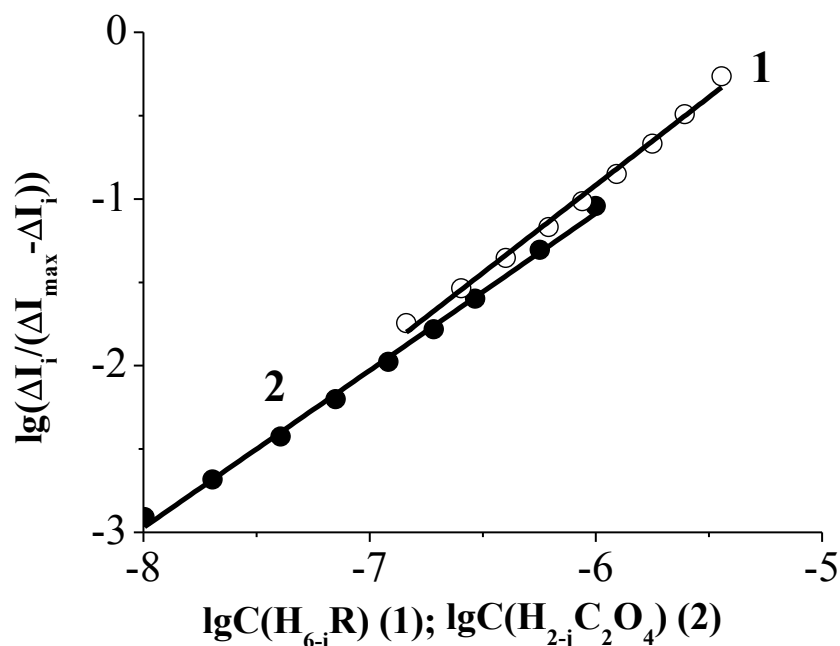
$$K = \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max} - \Delta I_i} \times \frac{1}{[H_{6-i}R]^m}. \quad (4.18)$$

При обробці початкової ділянки кривої насичення (рис. 4.24, крива 1), де ступінь закомплексованості невисокий, можемо прийняти, що  $[H_{6-i}R] \approx C_{H_{6-i}R}$ . Після логарифмування рівняння (4.18), можна отримати наступний вираз:

$$\lg K = \lg \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max} - \Delta I_i} - m \lg C_{H_{6-i}R}. \quad (4.19)$$

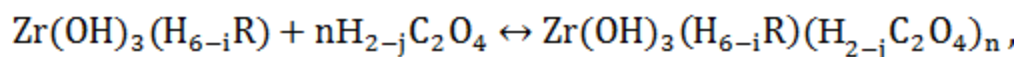
Одержана функція є рівнянням прямої, тангенс кута нахилу якої у координатах  $\lg \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max} - \Delta I_i} - f(\lg C_{H_{6-i}R})$  дорівнює кількості молекул Морину, що входять до складу РЛК. Результати наведено на рис. 4.25, крива 1. Рівняння отриманої функціональної залежності має вигляд:

$\lg(\Delta I_i/(\Delta I_{\max}-\Delta I_i))=(5,4\pm 0,2)+(1,05\pm 0,03)\lg C_{H_{6-i}R}, (R^2=0,993, n=9)$ . Видно, що  $m \approx 1$ .



**Рис. 4.25.** Залежність  $\lg(\Delta I_i/(\Delta I_{\max}-\Delta I_i))$  від  $\lg C_{H_{6-i}R}$  (1) і  $\lg C_{H_{2-j}C_2O_4}$  (2). Дані з Рис. 4.26, криві 1 (1) і 2 (2)

Аналогічно, розглянувши  $Zr(OH)_3(H_{6-i}R)$  як центральний атом, утворення РЛК можна представити наступним рівнянням (заряди частинок упушено):



Після проведення перетворень, наведених вище, отримаємо вираз:

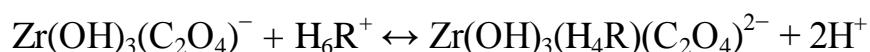
$$\lg K = \lg \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max} - \Delta I_i} - n \lg C_{H_{2-j}C_2O_4}. \quad (4.20)$$

Одержана функція є рівнянням прямої, тангенс кута нахилу якої у координатах  $\lg \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max} - \Delta I_i} - f(\lg C_F)$  дорівнює кількості іонів оксалату, що входять до складу РЛК (рис. 4.25, крива 2). Рівняння отриманої функціональної залежності

має вигляд:  $\lg(\Delta I_i / (\Delta I_{\max} - \Delta I_i)) = (4,84 \pm 0,03) + (0,983 \pm 0,004) \cdot \lg C_{\text{H}_2\text{-jC}_2\text{O}_4}$ , ( $R^2 = 0,998$ ,  $n=9$ ), і свідчить про те, що до складу РЛК входить один іон оксалату.

Отже, співвідношення компонентів у складі РЛК дорівнює  $\text{Zr(IV)}:\text{Морин}:\text{оксалат } 1:1:1$ .

Утворення системи спряжених зв'язків, що обумовлюють інтенсивну флюоресценцію комплексу Цирконію з Морином, за даними літератури [169] відбувається при координації  $\text{Zr(IV)}$  до 3,4-ортодифенольного угруповання молекули Морину. Оскільки за оптимальних умов комплексоутворення домінуючою є протонувана форма Морину  $\text{H}_6\text{R}^+$  (рис. 4.2), утворення хелатного циклу, ймовірно, може супроводжуватися заміщенням двох протонів у молекулі ліганду. Відомо також, що при взаємодії  $\text{Zr(IV)}$  з оксалатною кислотою у кислому середовищі відбувається витіснення двох протонів [116]. Враховуючи що  $\text{Zr(OH)}_3^+$  утворює з оксалатом комплекс  $\text{Zr(OH)}_3(\text{C}_2\text{O}_4)^-$  за умов проведення експерименту, утворення РЛК можна представити наступним рівнянням:



Стійкість РЛК можна охарактеризувати константою співпропорціонування:

$$K_\alpha = \frac{[\text{Zr(OH)}_3(\text{H}_4\text{R})(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}]}{[\text{Zr(OH)}_3(\text{C}_2\text{O}_4)^-] \times [\text{H}_4\text{R}^+]} \quad (4.21)$$

Беручи до уваги рівняння (4.16) і те, що  $C_{\text{Zr(IV)}} = \frac{\Delta I_{\max}}{\text{const}}$ , рівноважну концентрацію РЛК  $[\text{Zr(OH)}_3(\text{H}_4\text{R})(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}]$  можна обчислити за рівнянням:

$$[\text{Zr(OH)}_3(\text{H}_4\text{R})(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}] = \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max}} \times C_{\text{Zr(IV)}} \quad (4.22)$$

Отримані з рівнянь матеріального балансу для  $\text{Zr(IV)}$

$$C_{\text{Zr(IV)}} = [\text{Zr(OH)}_3(\text{H}_4\text{R})(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}] + [\text{Zr(OH)}_3(\text{C}_2\text{O}_4)^-]$$

та Морину

$$C_{\text{H}_6\text{R}^+} = [\text{Zr(OH)}_3(\text{H}_4\text{R})(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}] + [\text{H}_6\text{R}^+] = \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{\max}} \times C_{\text{Zr(IV)}} + \frac{K_{\text{mp}}^{\text{R}} \times [\text{H}^+]^2 \times [\text{H}_4\text{R}^-]}{K_{\text{a1}}^{\text{R}}},$$

де  $K_{\text{pr}}$ ,  $K_{\text{a1}}$  – константи протонізації та дисоціації Морину [170], вирази для рівноважних концентрацій реагентів та продуктів реакції комплексоутворення

підставляємо у рівняння 4.21. Після скорочення вираз для обчислення константи співпропорціонування РЛК набуває вигляду:

$$K_{\alpha} = \frac{\Delta I_i \times [H^+]^2 \times K_{pr}}{(\Delta I_{max} - \Delta I_i) \times \left( C_{H_6R^{+}} - \frac{\Delta I_i}{\Delta I_{max}} \times C_{Zr(IV)} \right) \times K_{a1}} \quad (4.23)$$

Результати наведено у табл. 4.8. Проведенням статистичної обробки цих даних, з двохсторонньою ймовірністю 95%, було отримано значення логарифму константи співпропорціонування  $\lg K_{\alpha} = 11,97 \pm 0,09$ .

**Таблиця 4.8.**

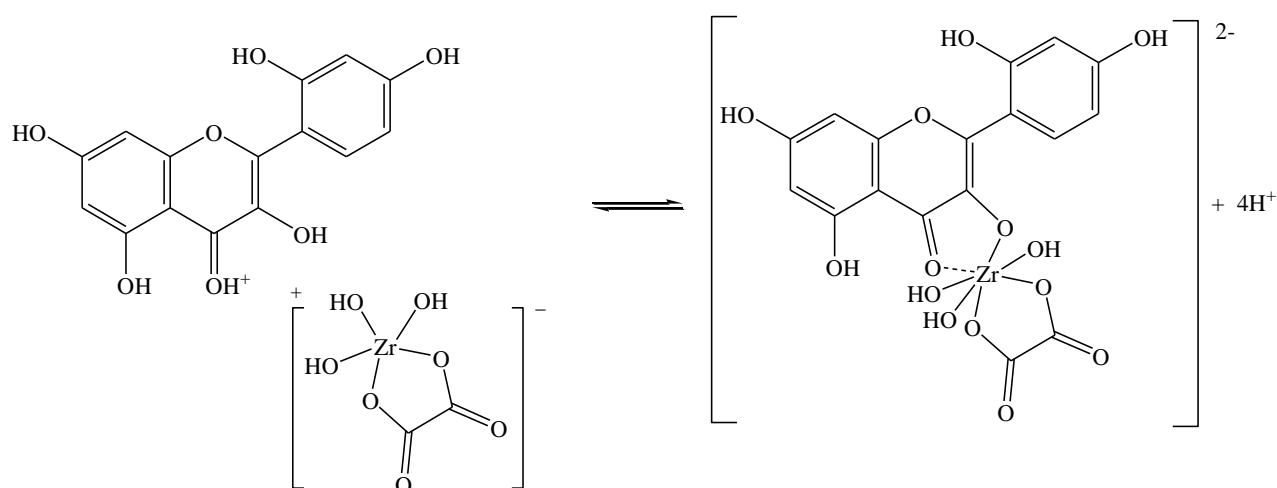
Результати визначення константи співпропорціонування РЛК Zr(IV) з Морином і оксалатом. Концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0;  $H_2C_2O_4$  – 12;  $\Delta I_{max} = 567$ ;

$$C_{HCl} = 0,15 \text{ M}$$

№	$C_{H_6R^{+}}$ МКМОЛЬ/Л	$\Delta I_i$	$\lg K_{\alpha}$	№	$C_{H_6R^{+}}$ МКМОЛЬ/Л	$\Delta I_i$	$\lg K_{\alpha}$
1	0,29	24	12,24	9	3,98	237	11,87
2	0,48	35	11,95	10	4,46	265	11,90
3	1,07	69	11,79	11	5,04	298	11,95
4	1,55	97	11,77	12	5,53	326	12,00
5	2,04	125	11,78	13	6,01	354	12,05
6	2,52	153	11,79	14	6,50	382	12,11
7	3,01	181	11,81	15	6,98	410	12,18
8	3,49	209	11,84	16	7,08	416	12,19
<b>S</b>		<b><math>\lg K_{сер}</math></b>		<b><math>\Delta \lg K_{сер}</math></b>			
0,17		11,97		0,09			

Відомо [145], що константа співпропорціонування характеризує сумісність лігандів у координаційній сфері РЛК. Видно, що  $K_{\alpha}$  у випадку РЛК за участю оксалату майже на порядок нижча порівняно з РЛК за участю флуориду ( $\lg K_{\alpha} = 12,97 \pm 0,04$ ; пункт 4.1.2), що підтверджує наявність стеричних ускладнень при його утворенні.

На основі отриманих даних було запропоновано наступну схему утворення РЛК. Вірогідно, завдяки утворенню 2-х п'ятичленних циклів збільшується жорсткість структури і зростає інтенсивність флюоресценції утвореного РЛК:



**Оптимальні умови флюоресцентного визначення оксалату з використанням комплексу Zr(IV) з Морином.** З метою встановлення оптимальних умов флюоресцентного визначення оксалату, було вивчено вплив концентрації компонентів реакції на аналітичний сигнал. З табл. 4.9 видно, що лінійний діапазон розширюється, а МВ зменшується зі збільшенням концентрації компонентів індикаторного комплексу.

Найширший діапазон лінійності ГГ та найменша МВ спостерігається при концентраціях компонентів індикаторної системи №3, табл. 4.9. З огляду на це, концентрації, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0; Морин – 6,0, було обрано як оптимальні.

**Таблиця 4.9.**

Результати дослідження впливу концентрації компонентів індикаторної системи на діапазон лінійності ГГ та МВ оксалату.  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм,  $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм;

$$C_{\text{HCl}}=0,15 \text{ M}$$

№	С, мкмоль/л		МВ, мкмоль/л	Діапазон лінійності ГГ, мкмоль/л
	Zr(IV)	Морин		
1	1,5	1,5	0,7	1,0 – 4,0
2	3,0	3,0	0,5	0,7 – 6,0
3	6,0	6,0	0,2	0,5 – 12

Для побудови ГГ аліквоту (0,2 мл)  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Морину, додавали до аліквоти (0-1,0 мл)  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину оксалату; аліквоти  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Zr(IV) (0,2 мл), 1,0 мл етанолу і бідистильованої води до загального

об'єму 5,0 мл. Як розчин порівняння використовували розчин, що не містив оксалату. Потім реєстрували флюоресценцію отриманих розчинів при  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм ( $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм). Як аналітичний відгук використовували:  $\Delta I = I_{\text{ox}} - I$ , де  $I_{\text{ox}}$  та  $I$  – інтенсивність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином у присутності та за відсутності оксалату у розчині.

За цих умов рівняння ГГ має вигляд:  $\Delta I = (7 \pm 3) + (41,6 \pm 0,7) \cdot C$ , мкмоль/л. Межа виявлення становить 0,20 мкмоль/л.

Щоб перевірити метрологічні характеристики було проаналізовано робочі розчини оксалату. Результати, наведені у табл. 4.10, свідчать про задовільні метрологічні характеристики розробленої методики.

**Таблиця. 4.10.**

Результати визначення оксалату у робочих розчинах.  $C_{\text{HCl}}=0,15$  М;  $n=5$ ;  $P=0,95$ ;  
Концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0 (1;2); Морин – 6,0 (2;3);  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – 6,0 (1;3)

№	Вміст оксалату, мкмоль/л		$s_r$
	Введено	Знайдено	
1	1,0	1,0±0,1	0,10
2	3,0	2,8±0,2	0,07
3	7,0	6,9±0,1	0,04
4	9,0	8,91±0,01	0,01

Вплив на аналітичний відгук сторонніх іонів, які здатні утворювати стійкі комплекси з Zr(IV), оксалатом або Морином вивчали згідно пункту 2.2 «встановлення фактору селективності». Результати дослідження наведено у табл. 4.11. Видно, що найбільший заважаючий вплив спостерігається з боку тартрату, цитрату, флуориду та ацетату. Вплив іонів має різну природу. Іони Ca(II) ( $-\lg DP=8,64$  [73]), Zn(II) ( $\lg \beta_1=4,85$  [73]), Co(II) ( $\lg \beta_1=4,7$  [73]), Mg(II) ( $\lg \beta_1=2,55$  [73]), Fe(III) ( $\lg \beta_1=9,4$  [73]), Al(III) ( $\lg \beta_1=7,3$  [73]), Cu(II) ( $\lg \beta_1=1,23$  [73]) зв'язують оксалат, а Fe(III) [171], Al(III) ( $\lg K=4,47$  [171]), крім того ще й – Морин. Такі кислоти, як  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  ( $\lg \beta_1=10,13$  [116]),  $\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$  ( $\lg \beta_1=7,6$  [116]), HF ( $\lg \beta_1=9,8$  [73]),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\lg \beta_1=3,79$  [73]),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $K_S=132$  [73]) помітно заважають

визначенню оксалату через конкуруючі реакції з Zr(IV). Вплив ацетату і нітрату обумовлений їх здатністю гасити флюоресценцію.

**Таблиця 4.11.**

Значення фактору селективності сторонніх речовин при концентрації оксалату у розчині 2,0 мкмоль/л

№	Досліджені іони	Фактор селективності ( $s_r \leq 0,05$ )
1	$\text{NO}_3^-$	100
2	$\text{H}_3\text{PO}_4$	50
3	$\text{HNO}_2$	20
4	$\text{H}_2\text{SO}_4$	10
5	$\text{CH}_3\text{COOH}$ , HF	2
6	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , $\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$	1
7	Ca(II), Mg(II)	50
8	Fe(III), Zn(II), Co(II), Cu(II)	40
9	Al(III)	500

Як видно з табл. 4.12, при аналізі сечі на вміст оксалату за допомогою розробленої методики, вплив на результати визначення можливий з боку фосфат- та сульфат-іонів. Заважаючий вплив з боку вищезазначених іонів усували осадженням їх в нейтральному середовищі за допомогою барію хлориду.

**Таблиця 4.12.**

Вміст сторонніх іонів відносно оксалату в сечі ( $C_{\text{іон}}/C_{\text{оксалат}}$ ) [175]

Компоненти сечі	Вміст відносно оксалату
$\text{H}_3\text{PO}_4$	132
$\text{H}_2\text{SO}_4$	80
Ca(II), Mg(II)	$\geq 20$
Всі інші	$\geq 0,1$

Співставлення розробленої методики флюоресцентного визначення оксалату зі стандартною та аналогами з літератури наведено у табл. 4.13. Порівняно зі стандартною методикою визначення оксалату в сечі [176],

запропонована є в 300 разів чутливішою та у 9 разів швидшою. Розроблена методика визначення оксалату є селективнішою за непрямую методику за гасінням флюоресценції комплексу Zr(IV) з 3-гідроксифлавоном [101] та експреснішою за методику із застосуванням реакції утворення РЛК Zr(IV) з Алізарином у присутності ПАР [102]. Порівняно з методикою [103] запропонована є у 2,5 разів чутливішою, та у 3 рази експреснішою.

**Таблиця 4.13**

Порівняння запропонованої методики визначення оксалату зі стандартною та відомими ФЛ аналогами

Метод	Індикаторна система	Діапазон визначення, мкмоль/л	МВ, мкмоль/л	Час аналізу, хв	Література
СФ	Оксалатоксидаза, 3-метил-2-бензотіазолінонгідразон, 3-диметиламінобензойна кислота	60–800	55	180	[176]
ФЛ	Zr(IV) – 3-гідроксифлавоном	0,1–1,0	0,06	20	[101]
	Zr(IV) – Алізарин червоний С	0,09–1,10	0,05	100	[102]
	Eu(III) – Теноїл-трифтороацетон	1,0–8,0	0,6	60	[103]
	Zr(IV) – Морин	0,5-10	0,2	20	Запропонована

#### 4.3. Взаємодія Zr(IV) з МОРИНОМ У ПРИСУТНОСТІ ОКСАЛАТВМІСНИХ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

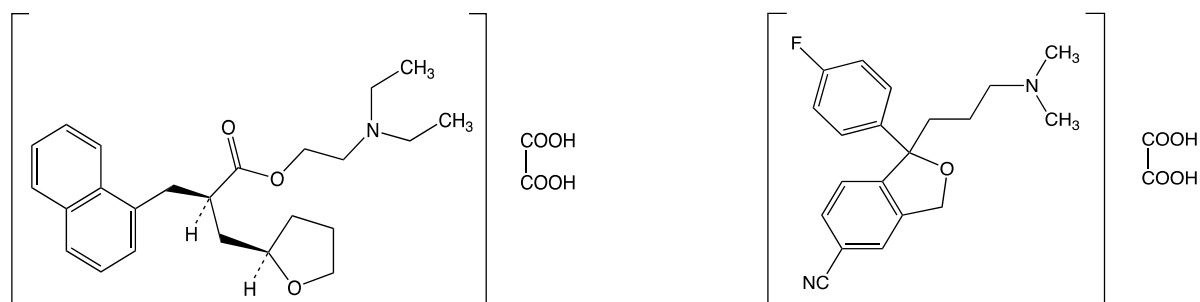
У фармацевтичному аналізі існує практика визначення діючої речовини препарату за протиіоном [126]. Такі методики зазвичай є простішими і дешевшими. Оксалат входить до складу нафтидрофурил гідрооксалату (НФГ) та есциталопрам оксалату (ЕСЦ).

Нафтидрофурил оксалат (рис. 4.26), хімічно відомий як 2-діетиламіноетил-3-(1-нафтил)-2-тетрагідро-пропіонат оксалат водню [177], використовується як судинорозширювальний засіб при лікуванні периферійних і церебральних розладів судин. Він також підвищує клітинний окисний потенціал, тим самим захищаючи клітини від ішемії [177]. Для визначення НФГ у вигляді субстанції та капсул Британська Фармакопея рекомендує потенціометричне неводне

титрування і високоефективну рідинну хроматографію (ВЕРХ), відповідно [178]. У літературі описано кілька аналітичних методів для визначення НФГ. Більшість з них базуються на ВЕРХ з ФЛ детектуванням [179-182], ВЕРХ з СФ детектуванням [183], фосфориметрії [184], хромато-мас-спектрометрії [182], потенціометрії з використанням нафтидрофурил селективного електроду [185], СФ [186-188], ФЛ [188] та вольтамперометрії [188].

Есциталопраму оксалат (рис. 4.28) – високо селективний інгібітор захоплення серотоніну, антидепресант, запропонований для лікування депресії та тривожних станів [189]. В жодній фармакопеї не описано кількісне визначення ЕСЦ як у вигляді субстанції, так і у дозованих формах. Для визначення препарату в літературі запропоновано ВЕРХ [190-192], хіральну хроматографію [193], хромато-мас-спектрометрію [194], потенціометрію [195], хемілюмінесцентний [196] та СФ [197-200] методи.

Завдяки простоті та швидкості, а також дешевизні процедури аналізу останнім часом для визначення лікарських засобів широко використовуються СФ та ФЛ методи [186-188, 197-200].

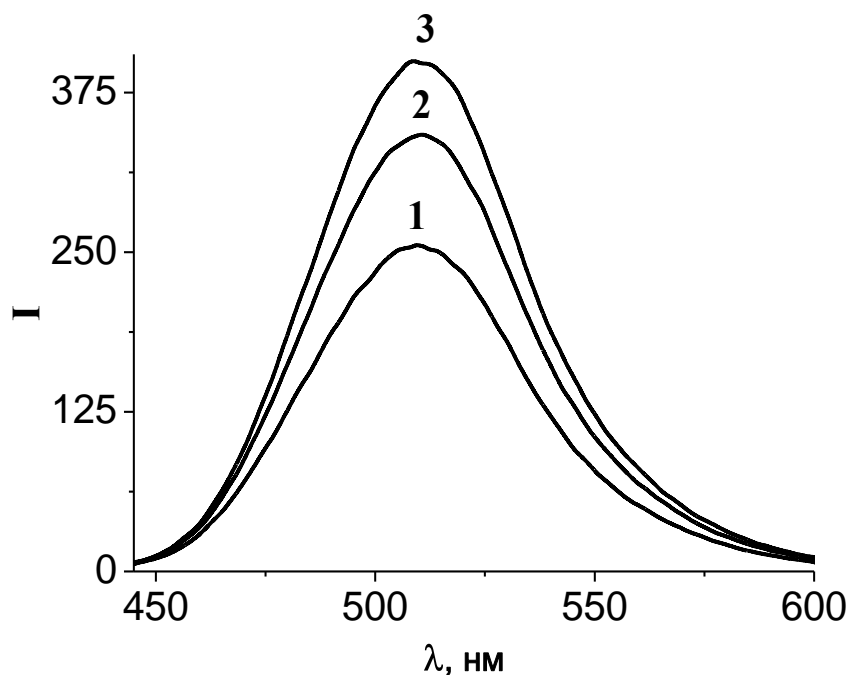


**Рис. 4.26.** Будова нафтидрофурил гідрооксалату [178]  
та есциталопрам оксалату [189]

Добре відома властивість катіонних поверхнево-активних речовин підвищувати квантовий вихід флюоресценції аніонних комплексів за рахунок утворення іонних асоціатів. Можна припустити, що при взаємодії фармацевтичних препаратів з комплексом Zr(IV) з Морином, протиіон – оксалат буде утворювати РЛК з Zr(IV) та Морином, а діючі речовини – органічні катіони будуть утворювати іонні асоціати з від'ємно зарядженим РЛК. Для перевірки

цього припущення було досліджено вплив солі органічного катіона з іншим протиіоном на флюоресценцію РЛК Zr(IV) з Морином та оксалатом.

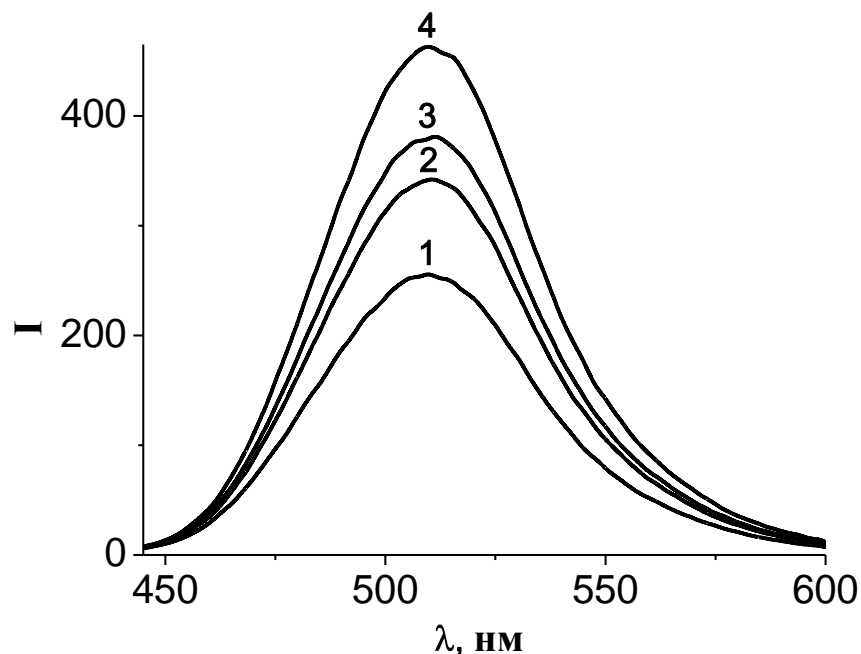
Крім того, з метою перевірки впливу органічного катіону на інтенсивність флюоресценції РЛК Zr(IV) з Морином та оксалатом було досліджено вплив катіонної поверхнево-активної речовини – цетилпіридинію хлориду (ЦПХ). Результати наведено на рис. 4.27.



**Рис. 4.27.** Спектри флюоресценції комплексів Zr(IV) з Морином (1) та Zr(IV) з Морином і оксалатом за відсутності (2) та у присутності цетилпіридиній хлориду (3).  $C_{\text{HCl}}=0,15 \text{ M}$ ; концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0; Морин – 6,0;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – 6,0 (2;3); цетилпіридиній хлорид – 3,0 (3)

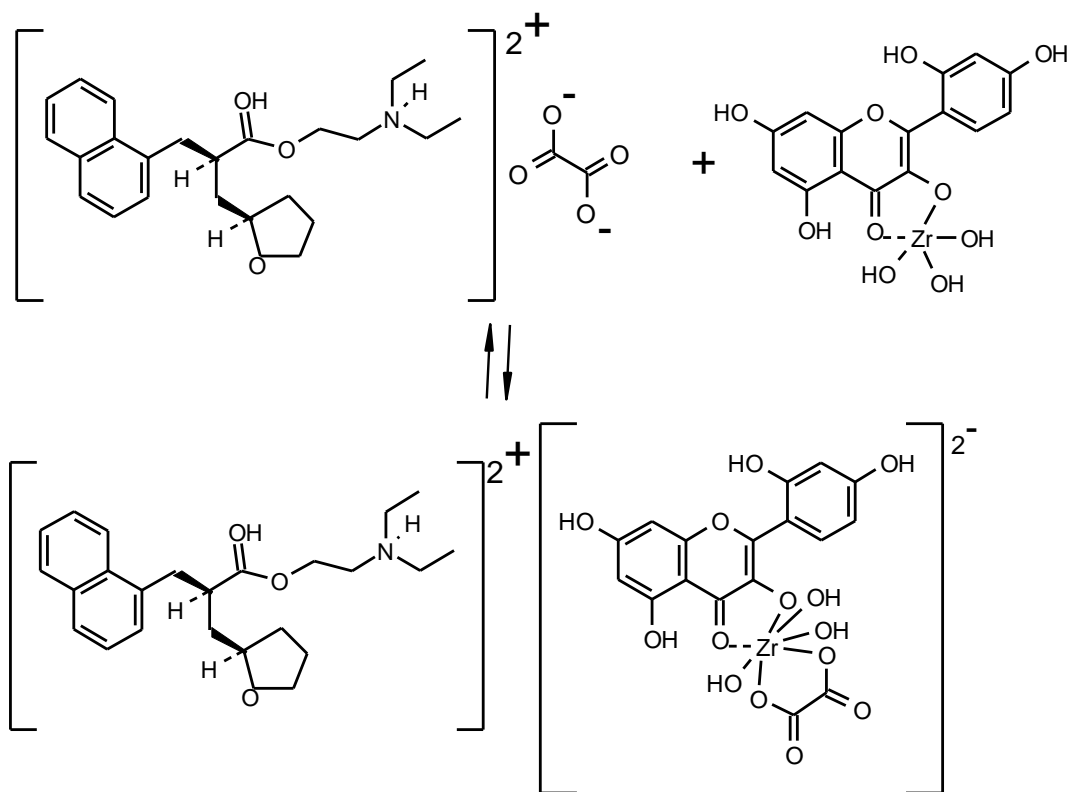
Показано, що введення до РЛК ЦПХ підвищує інтенсивність флюоресценції у системі за рахунок стабілізації від'ємно зарядженого комплексу катіонною поверхнево-активною речовиною. Було досліджено вплив органічних діючих речовин на інтенсивність флюоресценції РЛК. На рис. 4.28 наведено спектри флюоресценції ОЛК та РЛК у присутності есциталопраму та нафтидрофурилу. Видно, що органічні катіони фармпрепаратів підвищують інтенсивність флюоресценції РЛК за рахунок утворення іонних асоціатів. Причому

нафтидрофурил посилює флюоресценцію РЛК більшою мірою, ніж есциталопрам, що обумовлюється структурними відмінностями цих речовин.



**Рис. 4.28.** Спектри флюоресценції комплексів Zr(IV) з Морином (1) та Zr(IV) з Морином і оксалатом за відсутності (2) та у присутності есциталопраму (3) та нафтидрофурилу (4).  $C_{\text{HCl}}=0,15 \text{ M}$ ; концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0; Морин – 6,0;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – 6,0 (2;3;4); есциталопрам – 3,0 (3); нафтидрофурил – 3,0 (4)

Наступним кроком було дослідження впливу нафтидрофурил гідрооксалату та есциталопрам оксалату на інтенсивність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином. У присутності таких сполук спостерігається подвійний ефект збільшення інтенсивності ФЛ: за рахунок утворення РЛК з оксалатом, та утворення іонного асоціату РЛК з органічним катіоном вказаних солей. Таким чином, можна запропонувати наступну схему взаємодії комплексу Zr(IV) з Морином з НФГ (для ЕСЦ взаємодія аналогічна) у розчині:



Інтенсивність флюоресценції збільшується пропорційно збільшенню концентрації НФГ та ЕСЦ, що може бути покладено в основу флюоресцентних методик визначення цих оксалатвмісних фармпрепаратів.

**Оптимальні умови флюоресцентного визначення оксалатвмісних лікарських засобів з використанням комплексу Zr(IV) з Морином.**

Оптимальними для визначення оксалатвмісних лікарських засобів є:  $C_{\text{HCl}}=0,15$  М; концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0; Морин – 6,0.

Для побудови ГГ флюоресцентного визначення нафтидрофурил гідрооксалату та есциталопрам оксалату змішували 0,2 мл  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Морину і 0,2 мл  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Zr(IV), вводили від 0 до 1,0 мл  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину фармпрепарату, 1,0 мл етанолу і бідистильованої води до загального об'єму 5,0 мл. Як розчин порівняння використовували розчин, що не містив фармпрепарату. Реєстрували флюоресценцію отриманих розчинів при  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм ( $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм). Як аналітичний відгук використовували:  $\Delta I=I_1-I$ , де  $I_1$  та  $I$  – інтенсивність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином у присутності та за

відсутності оксалатвмісного фармпрепарату у розчині. Отримані результати наведено у табл. 4.14.

**Таблиця 4.14.**

Параметри ГГ для флюоресцентного визначення нафтидрофурил гідрооксалату (1) та есциталопрам оксалату (2)

№	Рівняння ГГ (С, мг/л)	R <sup>2</sup> (n=6)	МВ (мг/л)	Діапазон лінійності (мг/л)
1	$\Delta I_{510} = (10 \pm 8) + (4,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \cdot C$	0,995	0,05	0,2 – 4,2
2	$\Delta I_{510} = (13 \pm 9) + (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \cdot C$	0,991	0,1	0,4 – 4,0

З табл. 4.14 видно, що розроблені методики характеризуються широким діапазоном лінійності, а чутливість методик є достатньою для визначення нафтидрофурилу гідрооксалату та есциталопрам оксалату у складі таблетованих форм та субстанцій. Розроблені методики є простішими, швидшими і доступнішими, ніж запропоновані хроматографічні [179-184, 190-192] та чутливішими, ніж відомі СФ [186-188, 197-200] та ПТ [185, 195] методики.

#### 4.4. Взаємодія Zr(IV) з Морином у присутності ТАРТРАТУ у РОЗЧИНІ

Показано, що вплив флуориду та оксалату на флюоресценцію комплексу Zr(IV) з Морином може бути обумовлено або руйнуванням цього комплексу, або утворенням РЛК, що характеризується кращими флюоресцентними властивостями. Виходячи з констант стійкості Zr(IV) з тартратом ( $\lg \beta_1 = 10,13$  [116]) та Zr(IV) з гідроксифлавонами: 10,66 з мурексидом та 10,77 з 3-гідроксифлавоном [74] по аналогії з флуоридом та оксалатом можна очікувати утворення РЛК між цими компонентами. Тому нами було досліджено взаємодії у системі «Zr(IV) – Морин» за відсутності та у присутності тартрату.

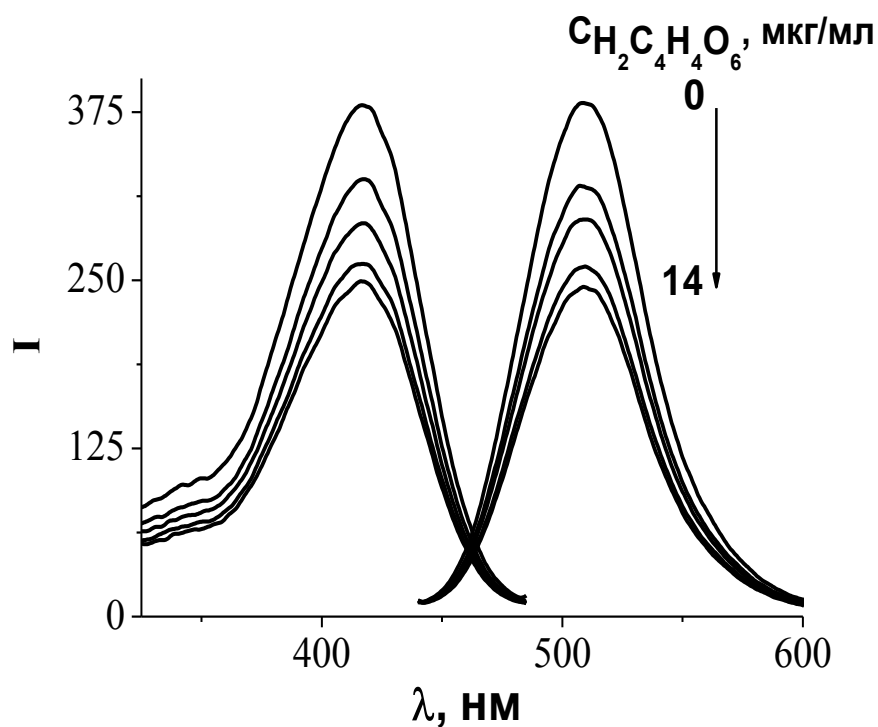
Відомо [201], що при взаємодії Zr(IV) з винною кислотою відбувається замикання семичленного циклу з виділенням двох протонів, при чому координація металу відбувається як через карбонільні, так і через гідроксильні кисні обох карбоксильних груп.

При введенні до розчину, що містить комплекс Zr(IV) з Морином складу 1:1, тартрату спостерігали одночасне послаблення інтенсивності флюоресценції у спектрах випромінювання та збудження (рис. 4.29). Такі спектральні зміни свідчать про руйнування тартратом комплексу Zr(IV) з Морином. Отже, на відміну від флуориду та оксалату тартрат не утворює з комплексом «Zr(IV)-Морин» РЛК. Такий ефект може пояснюватись стеричними ускладненнями при замиканні семичленного циклу при координації Zr(IV) до тартрату, на відміну від п'ятичленного при координації Zr(IV).

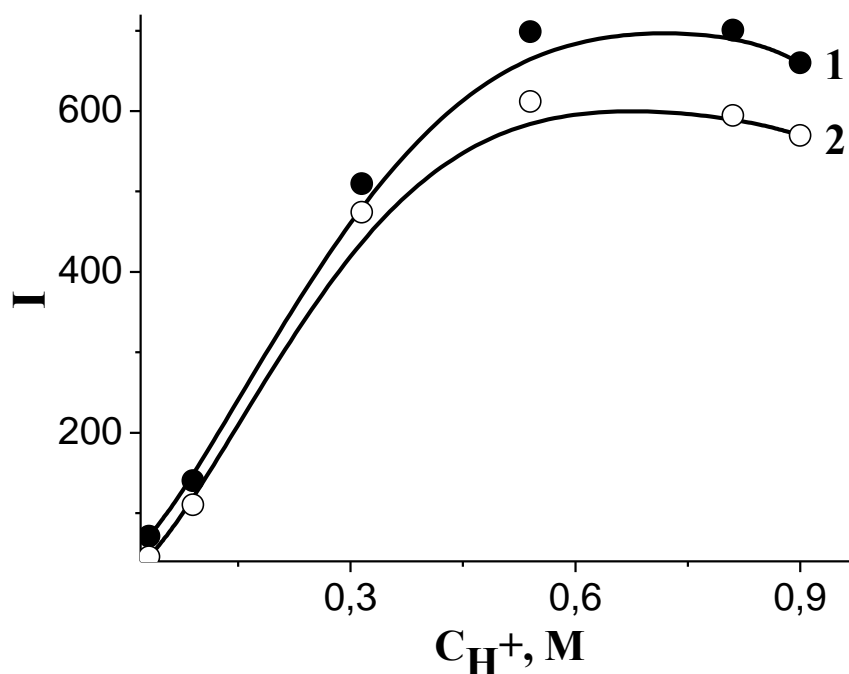
З метою встановлення оптимальних умов взаємодії тартрату з комплексом Zr(IV) з Морином досліджено вплив кислотності середовища. З рис. 4.30 видно, що руйнування ОЛК відбувається у широкому діапазоні кислотності.

Найбільша різниця між інтенсивностями флюоресценції за відсутності та у присутності тартрату спостерігається при концентрації HCl (0,9-0,6) моль/л. Залежність інтенсивності флюоресценції від концентрації тартрату вивчали при  $C_{\text{HCl}}=0,9$  моль/л (рис. 4.31). Втім, за цих умов відтворюваність результатів виявилась незадовільною внаслідок існування за такої кислотності одразу трьох гідроксоформ Zr(IV) (рис. 3.13), що конкурують між собою за ліганди.

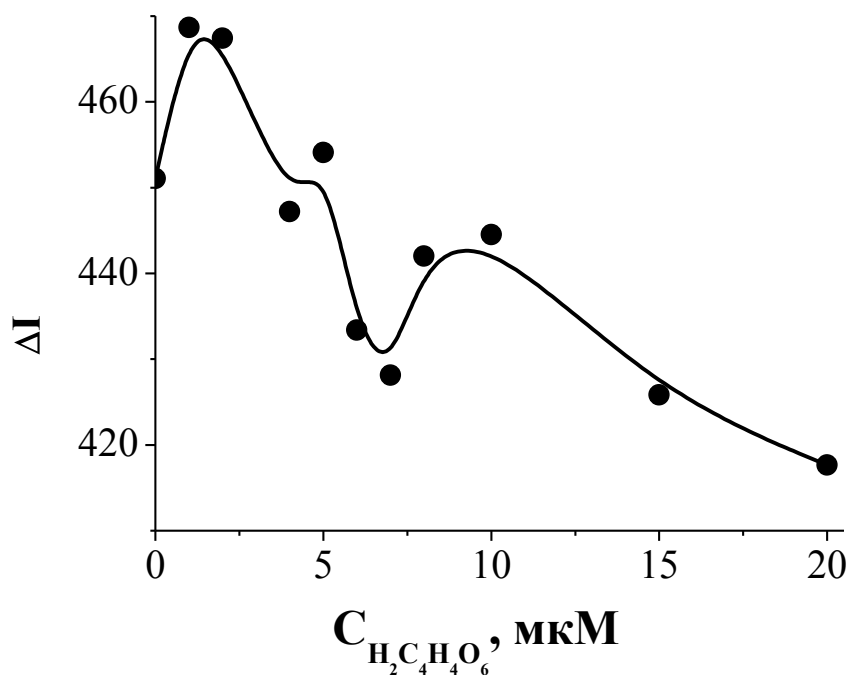
Тому подальші дослідження проводили при  $C_{\text{HCl}}=0,1$  моль/л, коли Zr(IV) знаходиться у розчині переважно в активній формі  $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$ . Бачимо, що інтенсивність флюоресценції плавно спадає (рис. 4.32), що може бути покладено в основу методики флюоресцентного визначення тартрату.



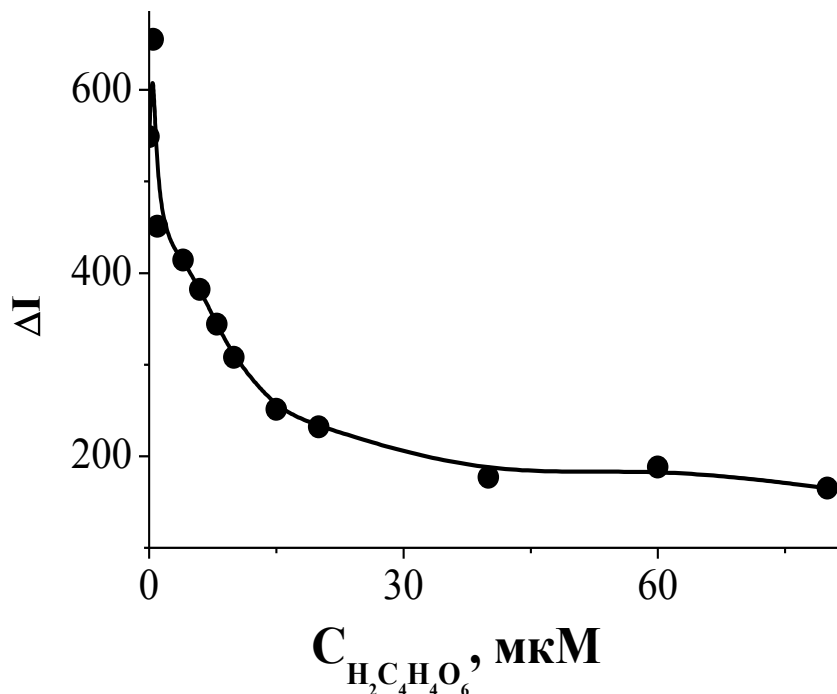
**Рис. 4.29.** Спектри збудження і випромінення комплексу Zr(IV) з Моринем у присутності тартрату.  $C_{\text{HCl}}=0,10$  М; концентрація, мкмоль/л: Морин – 6,0; Zr(IV) – 6,0



**Рис. 4.30.** Флюоресценція 6 мкмоль/л розчину комплексу Zr(IV) з Моринем за відсутності (1) та у присутності тартрату (2) залежно від концентрації HCl. концентрація, мкмоль/л:  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  – 0,0 (1); 6,0 (2)

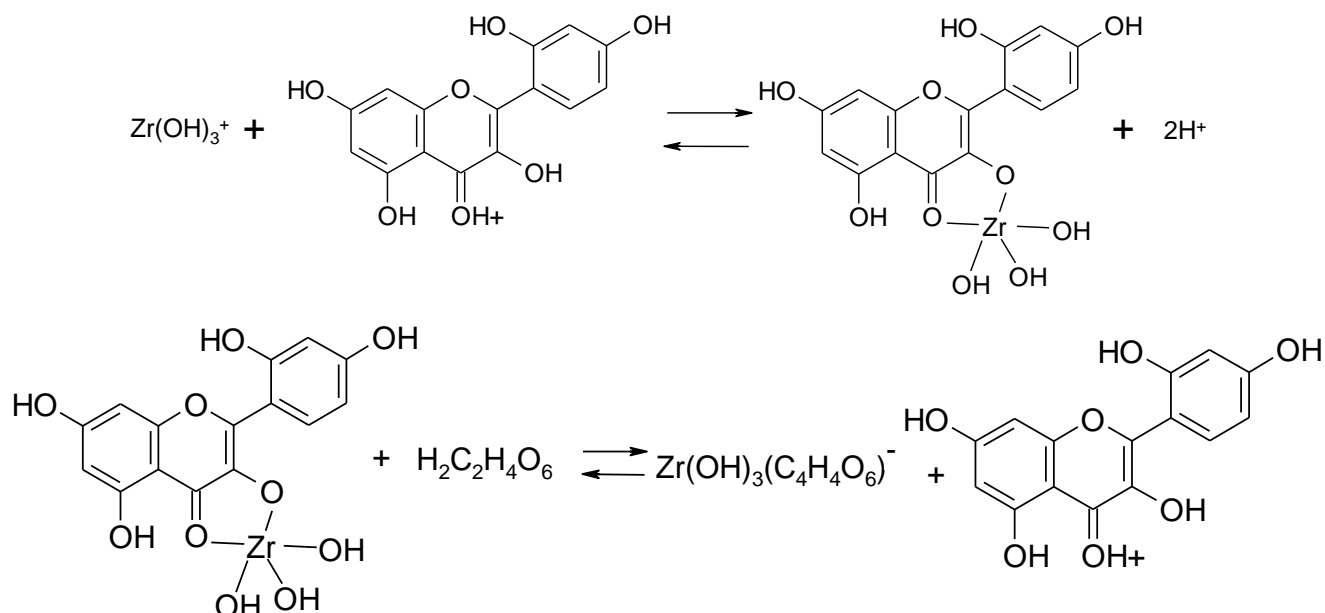


**Рис. 4.31.** Інтенсивність флюоресценції 6 мкмоль/л розчину комплексу Zr(IV) з Морином залежно від концентрації тартрату при  $C_{HCl}=0,9$  моль/л.  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм;  $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм;  $\Delta I=I_{\text{тр}}-I_0$ , де  $I_{\text{тр}}$  та  $I_0$  – інтенсивність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином у присутності та за відсутності тартрату у розчині



**Рис. 4.32.** Інтенсивність флюоресценції 6 мкмоль/л розчину комплексу Zr(IV) з Морином залежно від концентрації тартрату при  $C_{HCl}=0,1$  моль/л.  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм;  $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм;  $\Delta I=I_{\text{тр}}-I_0$ , де  $I_{\text{тр}}$  та  $I_0$  – інтенсивність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином у присутності та за відсутності тартрату у розчині

За оптимальної кислотності домінуючими у розчині є протонувана форма Морину  $H_6R^+$  (рис. 4.2) та молекулярна форма винної кислоти (рис. 4.33). Враховуючи ці дані можна запропонувати наступну схему реакції:



На першій стадії  $Zr(IV)$  взаємодіє з Морином через ортодифенольне угруповання, що і обумовлює флюоресценцію комплексу. На другій стадії, при введенні тартрату, відбувається руйнування комплексу, з утворенням вільного реагенту і комплексу  $Zr(IV)$  з тартратом найпростішої стехіометрії.

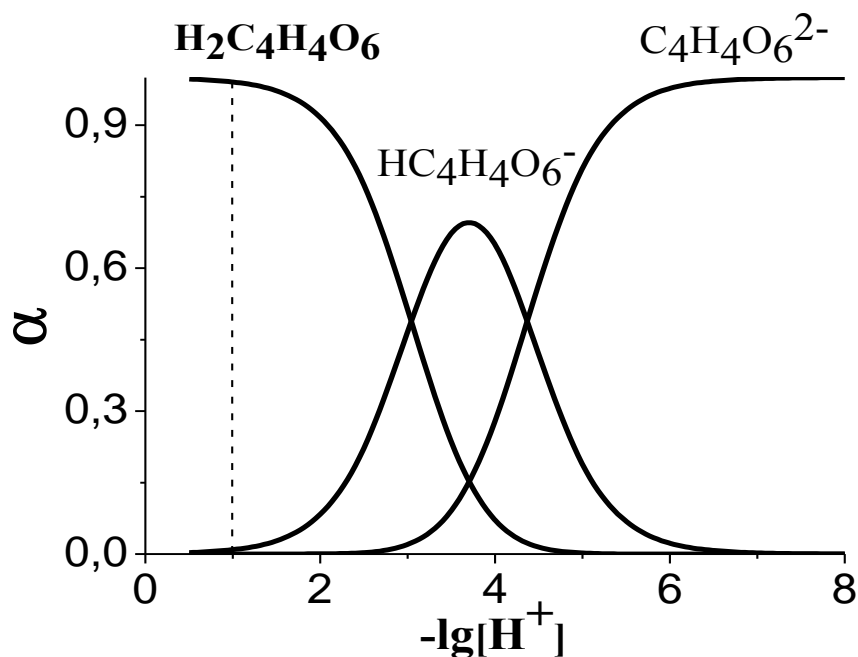
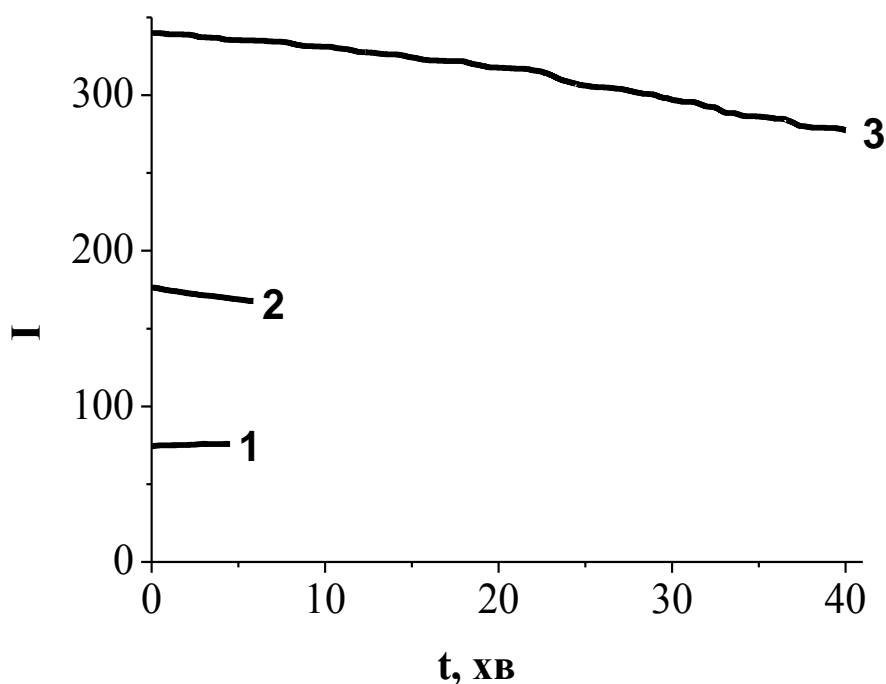


Рис. 4.33. Діаграма розподілу протолітичних форм винної кислоти [73]

Також було досліджено вплив порядку змішування компонентів реакції та тривалості витримування розчинів до реєстрації аналітичного сигналу на інтенсивність флюоресценції. З рис. 4.34 бачимо, що у всіх випадках спостерігається поступова зміна аналітичного сигналу залежно від тривалості витримування розчину від моменту додавання останнього компоненту до реєстрації. Найбільша інтенсивність флюоресценції спостерігається при використанні порядку змішування: Zr(IV) – Морин – вода – тартрат. Оптимальним було обрано порядок змішування, при якому тартрат додають останнім. Оскільки впродовж 5 хв аналітичний відгук змінюється найменше, подальшу реєстрацію флюоресценції здійснювали через 2 хв після введення тартрату до комплексу Zr(IV) з Морином. Визначення тартрату у такому випадку можна проводити за методом стандартів.



**Рис. 4.34.** Інтенсивність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином у присутності тартрату залежно від часу витримування розчину від моменту додавання останнього компоненту до реєстрації аналітичного сигналу. Порядок змішування: тартрат + Zr(IV) + вода + Морин (1); тартрат + Zr(IV) + Морин + вода (2); Zr(IV) + Морин + вода + тартрат (3).  $C_{\text{HCl}}=0,10$  М; концентрація, мкмоль/л: Zr(IV) – 6,0; Морин – 6,0;  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  – 3,0;  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм;  $\lambda_{36}=420$  нм

**Оптимальні умови флюоресцентного визначення тартрату з використанням комплексу Zr(IV) з Морином.** З метою розробки методики непрямого флюоресцентного визначення тартрату було вивчено залежність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином від концентрації тартрату. Для побудови ГГ до 0,6 мл  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Zr(IV) додавали 0,6 мл  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Морину, 0,6 мл етилового спирту і бідистильовану воду до кінцевого об'єму 5 мл, далі додавали (0-100) мкл  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчину тартрату. Через 2 хв реєстрували спектри флюоресценції при  $\lambda_{36}=420$  нм. Залежність інтенсивності флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином від концентрації тартрату має експоненціальний характер. Тому ГГ будували в координатах  $\ln I=f(C)$ . Рівняння ГГ має вигляд  $\ln I_{510}=(6,557 \pm 0,003)-(0,1463 \pm 0,0008)C$ , мкг/мл,  $R=0,999$ , діапазон визначуваних концентрацій становить (0,1- 7,0) мкг/мл. Оскільки для визначення тартрату в реальних об'єктах запропоновано метод стандартів, на експоненціальній залежності виділили початкову лінійну ділянку. Як аналітичний відгук використовували різницю інтенсивностей флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином за відсутності та у присутності тартрату відповідно при  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм. ГГ в координатах  $\Delta I=f(C)$  лінійний в діапазоні (0,1-2,0) мкг/мл, рівняння ГГ:  $\Delta I_{510}=(19 \pm 2)+(93 \pm 1)C$ , мкг/мл,  $R=0,999$ ;  $MB=0,06$  мкг/мл.

Розроблена методика характеризується високою чутливістю:  $MB=0,06$  мкг/мл достатня для визначення тартрату у біологічних рідинах та продуктах харчування (табл. 4.15).

**Таблиця 4.15.**

Вміст тартрату у біологічних рідинах та продуктах харчування

Об'єкт дослідження	Вміст тартрату, мкг/мл
Біологічні рідини	0,001-5 [177]
Продукти харчування	0,1-300 [204]

Метрологічні характеристики методики непрямого флюоресцентного визначення тартрату перевірені при визначенні аналіту у робочих розчинах. Визначення проводили за методом стандартів (пункт 5.4).

Результати наведено у табл. 4.16. Видно, що методика характеризується задовільною правильністю і відтворюваністю ( $s_r \leq 0,05$ ).

**Таблиця 4.16.**

Перевірка правильності методики флюоресцентного визначення тартрату із використанням комплексу Zr(IV) з Морином методом введено-знайдено ( $n=4$ )

Вміст тартрату, мкг/мл		$s_r$
Введено	Знайдено	
0,15	0,13±0,02	0,05
1,11	1,51±0,09	0,02
1,78	2,05±0,12	0,02

З метою перевірки можливості застосування методики для визначення тартрату в біологічних рідинах та продуктах харчування було досліджено заважаючий вплив іонів, що містяться у крові та сечі [175], бутильованих водах [202]. Результати наведено у табл. 4.17.

**Таблиця 4.17.**

Допустимі кількості сторонніх іонів  
при визначенні 3,0 мкмоль/л тартрату у розчині

Досліджені іони	Фактор селективності ( $s_r \leq 0,05$ )
$\text{NO}_2^-$	13
$\text{NO}_3^-$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF	10
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,1
Al(III)	100
Fe(III)	50
Ca(II), Mg(II)	10

Видно, що вплив сторонніх йонів на визначення тартрату має різну природу. Іони Ca(II) ( $\lg\beta_1=2,98$  [73]), Mg(II) ( $\lg\beta_1=1,91$  [73]) зв'язують тартрат, а Fe(III) [171] – Морин. Такі кислоти, як HF ( $\lg\beta_1=9,8$  [73]),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\lg\beta_1=3,79$  [73]),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $-\lg\text{ДР}=132$  [73]) заважають визначенню тартрату через конкуруючу реакцію, зв'язуючи Zr(IV) у комплекс. Аніон  $\text{NO}_2^-$  заважає через його здатність гасити флюоресценцію.

У таблицях 4.18 та 4.19 наведено вміст сторонніх компонентів у бутильованих водах та біологічних рідинах, відповідно. Видно, що матриця бутильованих вод не заважає визначенню тартрату за розробленою методикою. Визначенню тартрату за розробленою методикою у біологічних рідинах заважатимуть іони кальцію та оксалату, а також сульфату. Тому необхідно використовувати їх відокремлення чи маскування.

**Таблиця 4.18.**

Склад бутильованої води [202] та вміст сторонніх іонів відносно вмісту тартрату ( $C_{\text{тартрату}}=50,0$  мкг/мл)

Іон	Вміст, мкг/мл	Вміст відносно тартрату
$\text{Ca}^{2+}$	5-80	0,1-1,6
$\text{Mg}^{2+}$	< 50	1
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	< 70	1,4
$\text{Cl}^-$	< 60	1,2
$\text{SO}_4^{2-}$	< 100	2

**Таблиця 4.19.**

Вміст заважаючих іонів у сечі та крові [175] відносно вмісту тартрату ( $C_{\text{тартрату}}=5,0$  мкг/мл)

Іон	Вміст, мкмоль/л		Вміст відносно тартрату	
	Сеча	Кров	Сеча	Кров
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	20-245	15-53,3	7,3	1,6
$\text{SO}_4^{2-}$	2300-3502	350-420	69-105	4,5-12,6
$\text{F}^-$	0,0002-0,0003	-	$9 \cdot 10^{-6}$	-
$\text{Fe(III)}$	-	41-54	-	1,2-1,6
$\text{Ca}^{2+}$	2720-7980	8-12	82-239	0,24-0,03

Порівняння розробленої методики флюоресцентного визначення тартрату з відомими з літератури методиками та аналогами наведено у табл. 4.20.

Показано, що порівняно з СФ [124] та електрофоретичною [130] методиками визначення тартрату у продуктах харчування розроблена – є чутливішою. Запропонована методика поступається за чутливістю ХЛ методикам [127, 128], однак переважає їх за селективністю [127, 128] та часом

елементовизначення [127]. На даний момент розроблена лише одна методика флюоресцентного визначення тартрату [126]. Запропонована методика переважає відому за чутливістю у 5 разів. Крім того відома методика розроблена для визначення не безпосередньо тартрату, а лікарського препарату – платифіліну тартрату.

**Таблиця 4.20.**

Порівняння запропонованої методики визначення тартрату  
з відомими з літератури методиками та аналогами

Метод	Індикаторна система	Діапазон визначення, мкмоль/л	МВ, мкмо ль/л	Час аналізу, хв	Літера тура
Електр офорез	Електрохімічний детектор	1,0–1000	0,5	30	[130]
СФ	Хлоранілова кислота	$(1,5–15) \cdot 10^3$	1400	30	[124]
ХЛ	$\text{IO}_4^-$	1,0–50	0,2	50	[127]
	$\text{Ce(IV)}, \text{Ru(bipy)}_3^{2+}$	1,3–370	0,3	30	[128]
ФЛ	Eu(III) – похідне фторвмісного амідру гідроксигінолінкарбонової кислоти	4,0–60	2,0	30	[126]
	Zr(IV) – Морин	0,5-50	0,4	30	Запропо нована

Комплекс Zr(IV) з Морином вдало використано для флюоресцентного визначення флуориду, оксалату, оксалатвмісних фармпрепаратів і тартрату.

Показано, що при взаємодії флуориду та оксалату з комплексом Zr(IV) з Морином утворюються РЛК, що обумовлено близькими значеннями констант стійкості комплексів Zr(IV) з Морином та Zr(IV) з флуоридом чи оксалатом. Стійкість РЛК за участю флуориду є більшою за рахунок того, що при координації меншого за розміром флуориду не виникає стеричних ускладнень. У присутності тартрату спостерігається лише руйнування комплексу Zr(IV) з Морином, що обумовлено стеричними ускладненнями при замиканні семичленного циклу та координації Zr(IV) до обох карбоксильних груп винної кислоти.

Показано, що діючі речовини – органічні катіони фармпрепаратів нафтидрофурилу та есциталопраму, збільшують інтенсивність флюоресценції негативно зарядженого РЛК Zr(IV) з Морином та оксалатом за рахунок утворення іонних асоціатів.

Розроблені флюоресцентні методики прямого визначення флуориду та оксалату є більш вибірковими, ніж аналоги, що базуються на руйнуванні ними флюоресціюючих комплексів. Розроблені методики визначення нафтидрофурилу гідрооксалату та есциталопрам оксалату є простішими, експреснішими і доступнішими, ніж запропоновані хроматографічні, та чутливішими, ніж запропоновані СФ та ПТ методики. Розроблена флюоресцентна методика непрямого визначення тартрату є чутливішою та універсальнішою за відомий аналог.

## РОЗДІЛ 5

### ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ФЛУОРИДУ, ОКСАЛАТУ І ТАРТРАТУ В ОБ'ЄКТАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

#### 5.1. СПЕКТРОСКОПІЧНІ І ВТ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ

Флуорид – важливий мікроелемент, який виконує в організмі функції формування, росту, зміцнення кісток та зубів, а також бере участь у багатьох біохімічних процесах та ферментативних реакціях. Добова потреба людини становить 0,02 мг  $F^-$  на 1 кг тіла. Флуорид міститься у багатьох продуктах харчування – морепродуктах, злаках, фруктах і овочах, а також чайних напоях. Нестача мікроелемента в організмі сприяє розвитку карієсу та пародонтозу, а з часом спричиняє остеопороз. Водночас, надмірне споживання флуориду викликає флюороз зубів, а при тривалому надмірному споживанні  $F^-$  у дитячому віці розвивається флюороз скелету, що супроводжується виникненням складних та невиліковних паталогій рухового апарату.

##### 5.1.1. Визначення флуориду у питній воді

Відомо, що на 70%  $F^-$  засвоюється організмом саме з питною водою. В районах, де вміст флуориду низький, проводять штучне флуорювання питної природної (наприклад, в окремих районах США) та бутильованої води. В Україні вміст флуориду в артезіанських водах значний (0,7 – 1,5 мг/л). В окремих районах, зокрема в Полтавській області та Миргородському мінеральному родовищі вміст елемента у водах місцями значно перевищує норму (ГДК=1,5 мг/л флуориду [1]). Тому контроль вмісту флуориду в питних водах є актуальним завданням аналітичної хімії.

Найбільш простим і доступним методом для визначення флуориду у воді є потенціометричний із використанням йон-селективного електроду [11, 44]. При використанні мікроелектроду межа виявлення флуориду досягає  $10^{-8}$  моль/л [203]. Недоліками методу є незадовільна точність і низька вибірковість, зокрема щодо іонів таких металів, як Al(III), Fe(III), Mg(II) і Ca(II).

Спектрофотометричні методики базуються на реакціях руйнування інтенсивно забарвлених комплексів низки органічних реагентів з високозарядними катіонами, зокрема Al(III), Ce(III), La(III), Th(IV), Zr(IV) [173]. Основним недоліком таких методик є незадовільна чутливість. Зниження МВ досягається в методиках, що базуються на утворенні різнолігандних комплексів, зокрема Ce(III) або La(III) з Алізарин комплексом та флуоридом [42, 44]. До основних недоліків таких методик слід віднести відносно невисоку чутливість визначення, незадовільну вибірковість та довготривалість. Концентрування аналітичної форми на поверхні модифікованих кремнеземів сприяє покращенню метрологічних характеристик та екобезпечності визначення аналіту.

**ТСФ, що базується на вилученні РЛК Ce(III) з АК та  $F^-$ .** Запропоновані ТСФ і ВТ методики є простими у виконанні, доступними і придатними для напівкількісного визначення аналіту безпосередньо на місці відбору проби без залучення висококваліфікованого персоналу. Чутливість такого ТСФ визначення є достатньою для визначення флуориду у питних природних та бутильованих водах, а візуальна тест-шкала включає точку на рівні ГДК. Визначенню флуориду не заважають основні компоненти питних вод при низькій мінералізації.

Апробацію методик проводили на зразках природних криничних, бюветних та бутильованих водах. Зразки 1 та 2 було відібрано в с. Кибинці Миргородського р-ну Полтавської обл., оскільки для цієї території характерний високий вміст флуориду в питній воді, який іноді перевищує ГДК, що стало причиною частих захворювань населення цього регіону на флюороз зубів.

Відбір зразків природної води для аналізу проводили у квітні. Для відбору використовували скляну тару ємністю 0,5 л, ретельно промиту водою, що відбиралася на аналіз. Для забору води зі свердловини, воду спускали впродовж 10 хвилин, для уникнення попадання в зразок застоюної води. Воду наливали акуратно по стінці пляшки, щоб бульбашок повітря у воді було якомога менше. Наливали воду доверху, щоб вода трохи вилилася з пляшки, і щільно закручували пляшку кришкою. Аналіз води проводили через 24 год після відбору проби.

Зразки бутильованих, газованих вод об'ємом 50 мл переливали у мірний стакан ємністю 100 мл та перемішували магнітною мішалкою впродовж 15 хв для повного виділення бульбашок газу зі зразка.

Для визначення вмісту флуориду у водах у мірні колби ємністю 25,0 мл вносили по 3,00 мл 0,2 моль/л аміачно-ацетатного буферу по 2,50 мл розчинів АК ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л) та Се(III) ( $5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л); по 1,00 мл ацетону та 15,00 мл проби води. Розчини доводили до мітки дистильованою водою, перемішували, залишали на 20 хв при 293 К, потім додавали 0,0200 г С6, перемішували магнітною мішалкою впродовж 3 хв та декантували розчин над сорбентом. Для ТСФ визначення отриману суспензію переносили у кювету ( $l=0,1$  см) та вимірювали поглинання при довжині хвилі 630 нм. Як зразок порівняння використовували С6, оброблений аналогічно без додавання проби. Аналітичний відгук розраховували методом гетерохроматичної екстраполяції:  $\Delta A_{630} = (A_{630} - A_{800}) - (A_{630}^{\text{хол}} - A_{800}^{\text{хол}})$ , де ( $A_{630}$ ,  $A_{800}$ ) та ( $A_{630}^{\text{хол}}$ ,  $A_{800}^{\text{хол}}$ ) – поглинання адсорбованих РЛК та ОЛК при 630 нм і 800 нм, відповідно. Вміст флуориду визначали за ГГ. Проводили 4 паралельні досліди. Отримані результати піддавали статистичній обробці.

Для ВТ визначення флуориду групі людей (10 осіб) було запропоновано візуально оцінити його вміст у пробах за допомогою розробленої тест-шкали (зразок може мати забарвлення як одна із точок шкали або середнє між 2-ма її точками).

Для перевірки правильності методики визначали флуорид у аналізованих зразках із застосуванням стандартної потенціометричної методики [44]. Результати наведено в табл. 5.1.

Методики характеризуються задовільними правильністю та точністю. Отримані результати свідчать про можливість їх використання для контролю вмісту флуориду у питній воді. Результати ВТ визначення флуориду в зразках аналізованих вод добре збігаються з результатами ТСФ та ПТ визначення. Отже розроблена ВТ шкала придатна для напівкількісного визначення флуориду в природних водах.

Таблиця 5.1.

Результати визначення вмісту флуориду  
в природних та бутильованих водах( $n=3$ ;  $P=0,95$ )

Вода	Вміст $F^- \times \Delta x$ , мг/л		
	ВТ( $s_r$ )	ТСФ ( $s_r$ )	ПТ( $s_r$ )
Кринична (глибина 17 м)	1,1±0,2 (0,2)	1,19 ±0,07 (0,05)	1,1±0,1 (0,1)
Бюветна (глибина 30 м)	0,58±0,09 (0,15)	0,64±0,06 (0,08)	0,5±0,1 (0,2)
Мінеральна газована «Миргородська лагідна»	0,55±0,08 (0,12)	0,46 ±0,08 (0,15)	0,3±0,1 (0,3)
Мінеральна газована «Моршинська»	0,18±0,05 (0,25)	0,10±0,03 (0,2)	0,10±0,06 (0,5)

Вміст флуориду в усіх проаналізованих зразках є меншим ГДК для питних вод (1,5 мг/л фтору [1]). Найбільше флуориду містила вода, відібрана з криниці (глибина 17 м) с. Кибинці Миргородського р-ну Полтавської обл. Саме таку воду споживають мешканці регіону. Отримані значення вмісту флуориду у воді зі свердловини (30 м) та мінеральній воді «Миргородська лагідна» схожі, що є логічним, оскільки з цієї свердловини відбирають воду для бутілізації.

**ТСФ визначення з іммобілізованим на С4 комплексом Zr(IV) з Арсеназо I.** Чутливість визначення флуориду з використанням ТСФ методики є достатньою для визначення флуориду у бутильованих водах. Визначенню флуориду у питній воді за цією методикою заважають сульфати та карбонати. Вплив цих аніонів усували шляхом додавання розчину барію хлориду.

Для визначення добавок розчин флуориду (10 мг/л) об'ємом 0; 0,25; 0,50; 0,75 мл перенесли у колбу ємністю 20,0 мл, додавали аліквоту аналізованої води (2,50 мл), 1,50 мл 1 ммоль/л розчину  $BaCl_2$  та доводили до мітки дистильованою водою. Розчин ретельно перемішували та відфільтровували отриманий осад крізь фільтр «синя стрічка» у колбу ємністю 25,0 мл. Осад на фільтрі промивали 5 мл дистильованої води та доводили об'єм до мітки дистильованою водою. У мірному стакані ємністю 25 мл фільтрат об'ємом 10,00 мл перемішували впродовж 5 хв з 0,0500 г  $S_8$  та декантували розчин над сорбентом. Отриманий сорбент

висушували при (333-353)К впродовж 30 хв та вимірювали функцію поглинання сухих зразків. Як зразок порівняння використовували С4, оброблений аналогічно без додавання проби та добавки. Вміст флуориду визначали за ГГ. Проводили по 4 паралельні досліди. Отримані результати піддавали статистичній обробці. Перевірку правильності методики проводили методом введено-знайдено, результати наведено в табл.5.2.

**Таблиця 5.2.**

Результати визначення вмісту флуориду  
в питній воді «Боржомі» (n=4, P=0,95)

Зразок води	Вміст F <sup>-</sup> , мг/л			S <sub>r</sub>
	Заявлено	Введено	Знайдено $\pm\Delta x$	
1	≤8	0,0	6,4±0,3	0,04
2		1,0	7,5±0,3	0,03
3		2,0	8,2±0,5	0,05
4		3,0	9,4±0,4	0,03

Наведені в табл. 5.2 дані свідчать про задовільну правильність, точність та відтворюваність розробленої методики, а також про можливість її використання для контролю вмісту флуориду у питній воді.

### 5.1.2. Визначення флуориду у слині

Відомо, що надлишок флуориду може потрапити до слини при споживанні продуктів харчування з високим вмістом F<sup>-</sup> та у разі недостатньо ретельного виполіскування ротової порожнини після чищення зубів флуоровмісними зубними пастами.

**ТСФ, що базується на вилученні РЛК La(III) з АК та F<sup>-</sup>.** Чутливість ТСФ методики є достатньою для визначення флуориду у слині. Оскільки визначенню флуориду заважають гідрофосфати, їх вплив усували додаванням до розчину барію хлориду.

Відбір зразків слини для аналізу проводили в такий спосіб. Перед чищенням зубів ротову порожнину ретельно виполіскували дистильованою водою (50 мл). Для отримання «холостої проби» відбирали зразок слини до чищення зубів. При

визначенні флуориду в слині методом ГГ було отримано занижені результати, що, ймовірно, обумовлено стороннім впливом органічних компонентів слини. Для зменшення заважаючого впливу органічних домішок використовували 500-кратне розбавлення проби та метод добавок.

Після чищення зубів зубною пастою «Новый жемчуг Фтор» (виробник ВАТ «Невська косметика», Санкт-Петербург; вміст флуориду – 1 мг/г) ротову порожнину двічі виполіскували дистильованою водою та відбирали зразки слини. Аліквотну частину зразка об'ємом 5,00 мл переносили у мірну колбу ємністю 50,0 мл, додавали 1,50 мл 0,01 моль/л розчину  $\text{BaCl}_2$  та доводили до мітки дистильованою водою. Розчин ретельно перемішували та відфільтровували отриманий осад крізь фільтр «синя стрічка» у колбу ємністю 50,0 мл та доводили до мітки дистильованою водою. Аліквотні частини фільтрату об'ємом 1,00 мл додавали до мірних колб ємністю 50,0 мл, що вже містили добавки розчину флуориду (10 мг/л) об'ємом 0; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 мл, по 3,00 мл розчинів  $\text{La(III)}$  ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  М) та АК ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  М), 3,00 мл буферного розчину з рН 4,5 та по 1,00 мл ацетону, доводили до мітки дистильованою водою, ретельно перемішували, витримували впродовж 5 хв при 293К та перемішували з 0,0750 г  $\text{C7}$  впродовж 5 хв. Розчин над осадом декантували та реєстрували спектри поглинання вологих зразків в кюветі з  $l=0,1$  см. Як зразок порівняння використовували  $\text{C7}$ , оброблений аналогічно без додавання зразку. Аналітичний відгук розраховували методом гетерохроматичної екстраполяції за формулою:  $\Delta A_{630} = (A_{630} - A_{800}) - (A_{630}^{\text{хол}} - A_{800}^{\text{хол}})$ , де  $(A_{630}, A_{800})$  та  $(A_{630}^{\text{хол}}, A_{800}^{\text{хол}})$  – поглинання адсорбованих РЛК та ОЛК при 630 нм і 800 нм, відповідно. Будували залежність  $\Delta A_{630}$  від концентрації добавки флуориду. Проводили три паралельні досліди. Було знайдено у зразку слини після чищення флуорованою зубною пастою «Новый жемчуг Фтор» флуориду  $104 \pm 35$  мг/л. Відносне стандартне відхилення не перевищує 9,0 %. Згідно з даними літератури [49, 164] вміст флуориду у слині після чищення зубів флуорованою зубною пастою коливається у межах 60–600 мкг/мл. Отримані дані свідчать про задовільну правильність, точність та

відтворюваність розробленої ТСФ методики, а також про можливість її використання для контролю вмісту флуориду у слині.

### **5.1.3. Визначення флуориду у засобах догляду за ротовою порожниною, біологічно-активних добавках, фторовано-йодованій солі**

Оскільки нестача флуориду в організмі призводить до виникнення карієсу, його вводять до засобів догляду за ротовою порожниною, біологічно-активних добавок та йодованої солі [49, 204].

#### ***ТСФ визначення з іммобілізованим на С4 комплексом Zr(IV) з Арсеназо I.***

Чутливість визначення флуориду з використанням ТСФ методики, що базується на вилученні комплексу Zr(IV) з Ар I, є достатньою для визначення флуориду в засобах для догляду за ротовою порожниною та біологічно-активних добавках.

Для апробації було обрано ополіскувач Colgate Plax з вмістом флуориду 4,5 мг/20 мл (0,225 мг/мл), зубну пасту Procident з вмістом флуориду 1,45 мг/г, вітамінно-мінеральний комплекс «Фтор-активний» (Еліг-фарм, Україна), заявлений вміст флуориду 1,0 мг/табл. Ополіскувач забарвлений у зелений колір. Відокремлення барвника катіонного типу було здійснено шляхом обробки розчину аніонообмінником С5. Оскільки визначенню флуориду заважають сульфати та фосфати, що містяться у зубній пасті у значних кількостях, вплив цих аніонів усували додаванням до розчину барію хлориду.

При визначенні флуориду в ополіскувачі аліквоту зразка об'ємом 4,00 мл перемішували впродовж 10 хв з 0,015 г С5. Отриману суспензію відфільтровували крізь фільтр «синя стрічка» у мірний стакан ємністю 25 мл. У мірному стакані ємністю 25 мл до фільтрату об'ємом 0,02 мл додавали 2,00 мл 0,1 моль/л НСІ, дистильовану воду до загального об'єму 10,00 мл, перемішували впродовж 5 хв з 0,050 г С4 та декантували розчин над сорбентом. Отриманий сорбент висушували при 333-353К впродовж 30 хв та вимірювали функцію поглинання сухих зразків. Як зразок порівняння використовували С4, оброблений аналогічно без додавання проби. Вміст флуориду визначали за ГГ. Проводили по 4 паралельні досліди. Отримані результати піддавали статистичній обробці (табл. 5.3).

При визначенні флуориду у зубній пасті 0,2500 г зразку розмішували у мірному стакані ємністю 200 мл з 50,0 мл дистильованої води, отриману суспензію фільтрували крізь мембранний фільтр ( $d=0,45$  мкм). В мірну колбу ємністю 20,0 мл додавали отриманий фільтрат об'ємом 2,50 мл, 1,50 мл 1 ммоль/л розчину  $\text{BaCl}_2$  та доводили до мітки дистильованою водою. Розчин ретельно перемішували та отриманий осад відфільтровували крізь фільтр «синя стрічка» у колбу ємністю 25,0 мл, осад на фільтрі промивали 5 мл дистильованої води та доводили до мітки дистильованою водою. У мірному стакані ємністю 25 мл до фільтрату об'ємом 8,00 мл додавали 2,00 мл 0,1 моль/л  $\text{HCl}$ , перемішували впродовж 5 хв з 0,050 г  $\text{C}_4$  та декантували розчин над сорбентом. Отриманий сорбент висушували при  $(333-353)\text{K}$  впродовж 30 хв та вимірювали функцію поглинання сухих зразків. Як зразок порівняння використовували  $\text{C}_4$ , оброблений аналогічно без додавання проби. Вміст флуориду визначали за ГГ. Проводили по 4 паралельні досліди. Отримані результати піддавали статистичній обробці (табл. 5.3).

Таблиця 5.3.

Результати визначення вмісту флуориду  
в засобах догляду за ротовою порожниною ( $n=4$ ,  $P=0,95$ )

Об'єкт	Вміст $\text{F}^-$		$s_r$
	Заявлено	Знайдено $x \pm \Delta x$	
Ополіскувач Colgate Plax	0,225 мг/мл	$0,220 \pm 0,01$ мг/мл	0,03
Зубна паста Procudent	1,45 мг/г	$1,5 \pm 0,1$ мг/г	0,04

Наведені в табл. 5.3 дані свідчать про задовільну правильність, точність та відтворюваність розробленої методики, а також про можливість її використання для контролю вмісту флуориду у ополіскувачах для ротової порожнини та зубних пастах.

При визначенні флуориду у вітамінно-мінеральному комплексі «Фтор-активний» 10 таблеток зважували на аналітичних терезах (середня маса однієї таблетки становила 0,4899 г), розтирали у ступці та відбирали наважку порошку

масою 0,4899 г. Порошок ретельно перемішували з 50,0 мл дистильованої води і відфільтровували нерозчинний залишок крізь фільтр «синя стрічка» у мірну колбу ємністю 100,0 мл, осад на фільтрі промивали 10 мл дистильованої води та доводили до мітки дистильованою водою. До фільтрату об'ємом 0,50 мл додавали 9,50 мл дистильованої води, та перемішували впродовж 5 хв з 0,050 г С4. Отриманий сорбент висушували при (333-353)К впродовж 30 хв та вимірювали функцію поглинання сухих зразків. Як зразок порівняння використовували С4, оброблений аналогічно без додавання проби. Вміст флуориду визначали за ГГ. Проводили по 4 паралельні досліди. Отримані результати піддавали статистичній обробці (табл. 5.4).

**ФЛ визначення з використанням комплексу  $Zr(IV)$  з Морином.** Для визначення флуориду у біологічно-активних добавках було запропоновано методику флюоресцентного визначення, що базується на утворенні РЛК  $Zr(IV)$  з Морином та  $F^-$ . У біологічно-активній добавці для попередження розвитку зубного карієсу «Флюор-е-дей» (Фармасайнс Инк., Канада), заявлений вміст флуориду 1,0 мг/табл.

Визначення флуориду проводили графічним методом добавок [205]. Для цього 10 таблеток біологічно-активної добавки зважували на аналітичних терезах (середня маса однієї таблетки становила 0,4647 г), розтирали у ступці та відбирали наважку порошку масою 0,4647 г. Порошок ретельно перемішували з 50,0 мл бідистильованої води і відфільтровували нерозчинний залишок крізь фільтр «синя стрічка» у мірну колбу ємністю 100,0 мл, осад на фільтрі промивали 10 мл бідистильованої води та доводили до мітки бідистильованою водою. В мірну колбу ємністю 5,00 мл додавали 0,20 мл фільтрату, добавку  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину флуориду об'ємом 0,00; 0,10; 0,25; 0,5 мл; 0,20 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину  $Zr(IV)$  в 2,5 моль/л HCl, 0,20 мл  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Морину, 1,00 мл етилового спирту та доводили до мітки бідистильованою водою. Проводили по 4 паралельні досліди. Як розчин порівняння використовували розчин, приготовлений аналогічно без додавання зразку та добавки флуориду. Реєстрували спектри флюоресценції розчину при довжині хвилі збудження 420 нм. Як аналітичний

відгук використовували  $\Delta I = I - I_0$ , де  $I$  та  $I_0$  – інтенсивності флюоресценції комплексу  $Zr(IV)$  з Морином у присутності та за відсутності флуориду при  $\lambda_{\text{вип}} = 510$  нм, відповідно. Проводили статистичну обробку отриманих результатів (табл. 5.4).

**Таблиця 5.4.**

Визначення вмісту флуориду в біологічно-активних добавках  
за допомогою ТСФ та ФЛ методик ( $n=4$ ,  $P=0,95$ )

Методика	Об'єкт	Вміст $F^-$ , мг/табл		$S_r$
		Заявлено	Знайдено $\pm \Delta x$	
ТСФ	"Фтор-активний" (Еліг-фарм, Україна)	1,00	1,00 $\pm$ 0,09	0,05
ФЛ	«Флюр-е-дей» (Фармасайнс Инк., Канада)	1,00	1,1 $\pm$ 0,1	0,04

Наведені в табл. 5.4 дані свідчать про задовільну правильність, точність та відтворюваність розроблених ТСФ та ФЛ методик, а також про можливість їх використання для контролю вмісту флуориду у біологічно-активних добавках.

Результати досліджень заважаючого впливу (пункт 4.1.1, табл. 4.5) свідчать, що один з основних компонентів солі – йодат, не заважає визначенню флуориду за флюоресцентною методикою, що базується на утворенні РЛК  $Zr(IV)$  з Морином та  $F^-$ . Методика була апробована на фторовано-йодованій солі «Козаченька» (Україна), заявлений вміст флуориду  $(7,5 \pm 4,0) \cdot 10^{-5} \%$ . Наважку солі 1,5000 г розчиняли у бідистильованій воді у мірній колбі ємністю 100,0 мл. До 0,50 мл аліквоти отриманого розчину в мірній колбі 5,00 мл додавали 0,20 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину  $Zr(IV)$  в 2,5 моль/л  $HCl$ , 0,20 мл  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Морину, 1,00 мл етилового спирту та доводили до мітки бідистильованою водою. Проводили по 4 паралельні досліди. Як розчин порівняння використовували розчин, приготовлений аналогічно без додавання зразку. Реєстрували спектри флюоресценції розчину при довжині хвилі збудження 420 нм. Як аналітичний відгук використовували  $\Delta I = I - I_0$ , де  $I$  та  $I_0$  – інтенсивності флюоресценції

комплексу Zr(IV) з Морином у присутності та за відсутності флуориду при  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм, відповідно. Вміст флуориду визначали за ГГ. Після статистичної обробки даних отримали вміст флуориду  $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$  % при заявленому вмісті  $(7,5 \pm 4,0) \cdot 10^{-5}$  %,  $s_r$  становила 5,8%. Отримані дані свідчать про задовільну правильність, точність та відтворюваність розробленої ФЛ методики, а також про можливість її використання для контролю вмісту флуориду у йодовано-фторованих солях.

#### 5.1.4. Визначення флуориду у чайних напоях ФЛ методом

Вміст флуориду у чайних напоях коливається в широких межах. Присутність тисячкратного надлишку Al(III) у чаї часто унеможливорює потенціометричне, а іноді і спектрофотометричне визначення флуориду. Спектрофотометричному та флюоресцентному визначенню флуориду у завареному чаї також заважає забарвлення зразку та такі компоненти матриці, як флавоноїди, таніни. Флюоресцентному визначенню флуориду за допомогою методики, що базується на використанні комплексу Zr(IV) з Морином не заважає тисячкратний надлишок Al(III) (пункт 4.1.1, табл. 4.5), а впливу компонентів матриці можна позбутися використанням багаторазового розбавлення проби та методу добавок. Тому для визначення флуориду в завареному чаї використали ФЛ методику.

Дослідили вплив ступеню розбавлення на результати визначення флуориду у чайному напої (табл. 5.5). Для цього проводили пробопідготовку без добавок флуориду, як описано нижче, використовуючи різний об'єм аліквоти охолодженого чаю. З табл. 5.5 видно, що при ступені розбавлення  $\geq 50$  отримане значення флуориду в завареному чаї не змінюється.

Оскільки чайний напій є багатоконпонентною сумішшю, дослідили можливість використання методу добавок для визначення флуориду у зразку. З табл. 5.6 видно, що методика характеризується задовільними правильністю та точністю.

**Таблиця 5.5.**

Вплив ступеню розбавлення проби на результати визначення флуориду у чайному напої Lipton green lemon+melissa (P=0,95, n=3)

Ступінь розбавлення проби	Знайдено $x \pm \Delta x$ , мг/пакетик
100	1,8 $\pm$ 0,1
50	1,8 $\pm$ 0,1
25	2,1 $\pm$ 0,1

**Таблиця 5.6.**

Визначення флуориду у напої чаю Lipton green lemon+Melissa методом добавок. Ступінь розбавлення 100; P=0,95; n=3

$C_F^-$ , мкмоль/л		
Введено	Знайдено $x \pm \Delta x$	Вміст в чаї $x \pm \Delta x$
2,0	6,8 $\pm$ 0,1	4,8 $\pm$ 0,1
10,0	15,0 $\pm$ 0,1	5,0 $\pm$ 0,1
20,0	24,8 $\pm$ 0,1	4,8 $\pm$ 0,1

Розроблений метод було апробовано на шести зразках пакетованого завареного чаю “Lipton” tea bags (ООО “Unilever Rus”): green, green gunpowder, green lemon+melissa, white rose+violet, black yellow label, black mild та на двох типах гранульованого чаю “Ahmad” (Ahmad tea Ltd): чорному і зеленому.

Для визначення флуориду у завареному чаї один пакетик чаю (містить 1,6 г чаю) або 1,6 г розсипного чаю у мірному стакані ємністю 400 мл заливали 200 мл бідистильованої води з температурою 80-90°C, залишали на 3 хвилини, декантували отриманий розчин від чаю у мірний стакан ємністю 200 мл і охолоджували до кімнатної температури. До 0,5 мл охолодженого розчину, розбавленого у 10 разів, в мірній колбі ємністю 5,00 мл додавали добавку  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину флуориду об'ємом 0,00; 0,01; 0,50; 1,00 мл, 0,20 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Zr(IV) в 2,5 моль/л HCl, 0,20 мл  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Морину, 1,00 мл етилового спирту та доводили до мітки бідистильованою водою. Як розчин порівняння використовували розчин, приготовлений аналогічно без додавання

зразку. Реєстрували спектри флюоресценції розчину при довжині хвилі збудження 420 нм. Як аналітичний відгук використовували  $\Delta I = I - I_0$ , де  $I$  та  $I_0$  – інтенсивності флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином у присутності та за відсутності флуориду при  $\lambda_{\text{вип-мах}} = 510$  нм, відповідно. Визначення флуориду проводили графічним методом добавок [205]. Проводили по 5 паралельних дослідів та статистичну обробку отриманих результатів.

Результати визначення флуориду у напоях пакетованого і розсипного чаю представлено у таблиці 5.7. Правильність методу перевірено за стандартною потенціометричною методикою [44]. Точність і повторюваність методики перевірено методом добавок. Відносне стандартне відхилення методики не перевищує 0,04.

**Таблиця 5.7.**

Результати визначення флуориду у чайних напоях ФЛ (I) і ПТ (II) методами.

$$m(\text{чаю в пакету}) = m(\text{наважки}) = 1,60 \pm 0,01 \text{ г}; R = 0,95; n = 5$$

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

З табл. 5.7 видно, що методика характеризується задовільною правильністю і повторюваністю. Порівняно зі стандартною методикою, розроблена методика характеризується більшою точністю, що обумовлено низькою точністю стандартної потенціометричної методики через значну залежність її результатів від умов зовнішнього середовища та компонентного складу матриці.

Моніторинг зразків напоїв пакетованого чаю у межах марки одного типу показав, що загалом найбільша кількість флуориду міститься у білому чаї, менша

кількість у чорному і найменша у зеленому. А у гранульованому чаї міститься менша кількість флуориду, ніж у пакетованому.

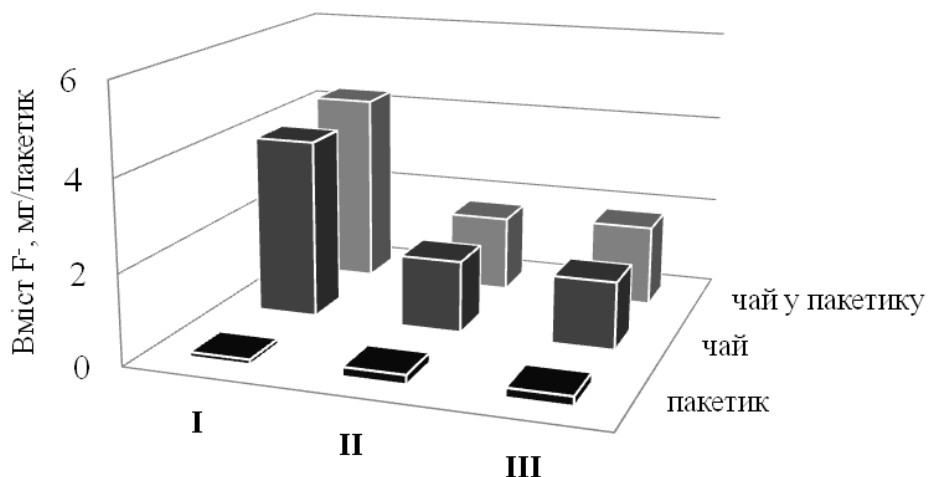
Відомо [1], що добова норма флуориду для людини становить 2 мг. Як бачимо з табл. 5.7, вміст флуориду у порціях чайного напою № 2, 5 і 8 перевищує добову норму у два рази, № 4 – у три, а № 1, 3 і 6 становить приблизно добову норму.

Було висунуте припущення, що така велика кількість флуориду у чаї зумовлена наявністю флуориду у фасувальному матеріалі, а саме – пакетику. Для перевірки цього припущення було проаналізовано напої, отримані шляхом «заварки» чаю у пакетику, чаю без пакетику і самого пакетику. Результати наведено на рис. 5.1. Видно, що чайний пакетик практично не містить флуориду.

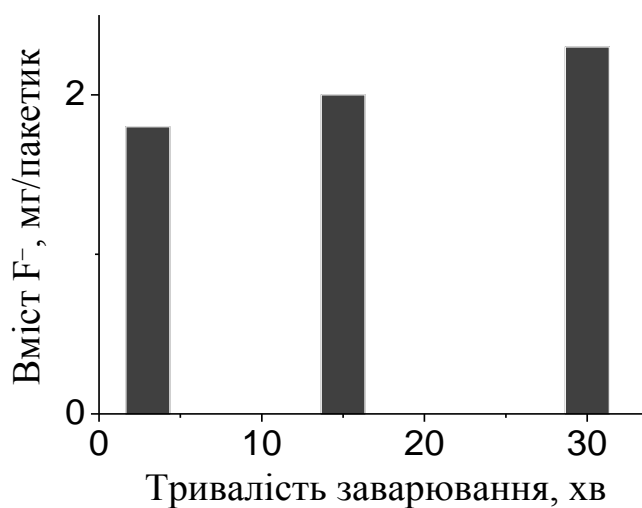
На рис. 5.2 наведено результати дослідження вмісту флуориду у пакетованому чайному напої залежно від тривалості заварювання. Видно, що зі збільшенням тривалості заварювання з 3 до 30 хвилин, вміст  $F^-$  практично не змінюється.

Відомо, що у випадку вживання зеленого чаю допускається повторне заварювання. На рис. 5.3 наведено результати визначення вмісту флуориду у напої залежно від кількості повторних заварювань. Видно, що при повторному заварюванні вміст флуориду у напої зменшується.

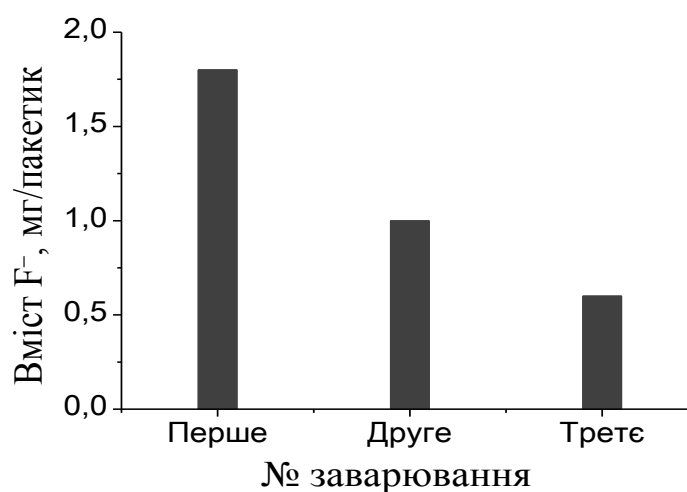
Отже, отримані дані свідчать про задовільні точність, селективність та можливість використання прямої ФЛ методики для контролю вмісту флуориду у чайних напоях.



**Рис. 5.1.** Визначення флуориду у компонентах чаїв: Lipton green gunpowder (I), Lipton green lemon+melissa (II), Lipton green (III)



**Рис. 5.2.** Вміст флуориду в пакетованому чаї Lipton green lemon+melissa залежно від тривалості заварювання



**Рис. 5.3.** Вміст Флуориду в пакетованому чаї Lipton green lemon+melissa при повторному заварюванні.

## 5.2. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТУ ТА ЙОГО СОЛЕЙ

### 5.2.1. Визначення оксалату в сечі

Як відомо, високий вміст оксалату в сечі може свідчити про ряд розладів, включаючи ниркову недостатність, нестачу вітамінів, серію кишкових захворювань і гіпероксалурію. Крім того, збільшення екскреції оксалату з сечею може призвести до розвитку захворювань нирок і сечових шляхів [75, 76]. Таким чином, точне кількісне визначення оксалату в сечі є дуже важливим для своєчасного діагностування цих захворювань та подальшого лікування.

Для визначення оксалату у сечі використовують різні типи ферментативних реакцій зі спектрофотометричним [104; 176] або амперометричним [86, 88, 89-92] детектуванням. Стандартний метод визначення оксалату в сечі [176], який використовують у клінічній діагностиці, базується на окисненні оксалату в присутності оксалатоксидази до пероксиду водню, який взаємодіє у присутності пероксидази з 3-метил-2-бензотіазолінонгідрозом та 3-диметиламінобензойною кислотою, в результаті реакції утворюється барвник індамін, поглинання якого вимірюють при 590 нм. Визначенню заважає значна кількість сторонніх компонентів, впливу яких позбуваються використанням окисників та іонообмінників, що збільшує процедуру визначення до 3 год. Методика характеризується складністю та довготривалістю процедури, незадовільною вибірковістю.

Визначенню оксалату за розробленою ФЛ методикою заважають фосфат- та сульфат-іони. Вплив цих аніонів усували шляхом додавання розчину барію хлориду. Для визначення оксалату у сечі запропоновано пряму ФЛ методику на основі утворення РЛК Zr(IV) з Морином та оксалатом.

Пробопідготовка. Відбирали 2,00 мл зразку сечі людини у центрифужну пробірку ємністю 10,0 мл та доводили рН до 7,0 за допомогою 0,1 М розчину КОН, додавали 0,85 мл 0,25 М розчину BaCl<sub>2</sub>, доводили бідистилятом до загального об'єму 4 мл та центрифугували 5 хв. До 0,20 мл отриманого центрифугату у мірній колбі ємністю 5,00 мл додавали 0,20 мл 1,5·10<sup>-4</sup> моль/л

розчину Zr(IV), 1,00 мл етилового спирту, 3,40 мл бідистильованої води та 0,20 мл  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Морину. Розчин перемішували та реєстрували флюоресценцію при  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм ( $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм). Як розчин порівняння використовували розчин, приготовлений аналогічно без додавання зразку. Як аналітичний відгук використовували:  $\Delta I = I_{\text{ок}} - I$ , де  $I_{\text{ок}}$  та  $I$  – інтенсивність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Мориним у присутності та за відсутності оксалату у розчині. Визначення проводили за ГГ з 5 паралельних дослідів. Правильність методики контролювали визначенням оксалату в тому ж зразку стандартною методикою в незалежній медичній лабораторії «Омега-Київ». Результати наведено в табл.5.8.

**Таблиця 5.8.**

Результати визначення оксалату в зразку сечі людини розробленою флюоресцентною ( $n=5$ ;  $P=0,95$ ) та стандартною ферментативною [176] методиками

Методика	Вміст оксалату, мкмоль/л		$S_r, \%$
	Можливий [178]	Знайдено $x \pm \Delta x$	
Розроблена	20-245	$56 \pm 3$	5
Стандартна		$58 \pm 5$	5

Результати визначення оксалату запропонованою методикою співпадають з результатами, отриманими стандартним методом у незалежній лабораторії, що свідчить про правильність розробленої методики. Також, розроблена методика не поступається стандартній ферментативній [176] за точністю та відтворюваністю, є простішою у виконанні, швидшою і вибірковішою. Отже, дана методика придатна для контролю вмісту оксалату у сечі.

### 5.2.2. Визначення нафтидрофурилгідрооксалату та есциталопрам оксалату

До складу судинозвужувальних препаратів та антидепресантів оксалат входить як протиіон до діючої речовини. У препаратах, до складу яких входить органічний катіон, як діюча речовина, визначають основний компонент прямими методами [180] або за вмістом протиюна [126]. Другий варіант часто

використовується для дослідження фармакокінетики препаратів, оскільки аніон, на відміну від діючої речовини, виводиться з організму із сечею у незмінному вигляді. Це відкриває можливість за вмістом аніону в біологічних рідинах досліджувати метаболізм лікарських засобів в організмі.

В пункті 4.3 розроблені оптимальні умови для прямого флюоресцентного визначення НФГ та ЕСЦ, що базується на реакції утворення іонного асоціату (ІА) між діючою речовиною катіонної природи та негативно зарядженим РЛК Zr(IV) з Морином та оксалатом, а також показано, що розроблені методики є простішими, швидшими і доступнішими, ніж запропоновані хроматографічні [179-184, 190-192] та чутливішими, ніж запропоновані СФ [186-188, 197-200] та ПТ [185, 195] методики.

Оскільки, згідно вимог «Фармакопеї України» [206] визначення діючої речовини необхідно проводити на 1 таблетку, при використанні розроблених ФЛ методик використовували 200 кратне розбавлення проби.

Апробацію розроблених методик проводили на судинозвужувальних таблетках «Енелбін 100 Ретард» (Zentiva, Chehz) та антидипресантах «Есцитам» (Фарма Старт). Для цього 10 таблеток препарату зважували на аналітичних терезах для встановлення середньої маси таблетки та подрібнювали у ступці. Отриманий порошок масою, що дорівнювала середній масі однієї таблетки, переносили до колби об'ємом 50,0 мл та розчиняли у 30 мл бідистильованої води. Розчин струшували протягом 10 хв і фільтрували через фільтр «синя стрічка» у мірну колбу ємністю 50,0 мл, осад на фільтрі промивали 10 мл бідистильованої води та доводили нею до мітки. В мірну колбу ємністю 25,0 мл додавали 0,30 мл фільтрату та доводили бідистильованою водою до мітки. Аліквоти отриманого розчину об'ємом 0,20 мл переносили у мірну колбу ємністю 5,00 мл, додавали 0,20 мл  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Zr(IV), 1,00 мл етилового спирту, 3,40 мл бідистильованої води та 0,20 мл  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Морину. Розчин перемішували та реєстрували флюоресценцію при  $\lambda_{\text{вип}}=510$  нм ( $\lambda_{\text{зб}}=420$  нм). Як розчин порівняння використовували розчин, приготовлений аналогічно без додавання зразку. Як аналітичний відгук використовували:  $\Delta I = I_{\text{ЛЗ}} - I$ , де  $I_{\text{ЛЗ}}$  та  $I$  –

інтенсивність флюоресценції комплексу Zr(IV) з Морином у присутності та за відсутності лікарського засобу у розчині. Визначення проводили за ГГ з 5 паралельних дослідів. Результати наведено в табл. 5.9.

Отриманий вміст діючих речовин в фармпрепаратах гарно узгоджується з вмістом, вказаним виробником (табл. 8.10). Відносне стандартне відхилення не перевищує 5,0%, що є придатним для застосування у фармацевтиці. Отже, отримані дані свідчать про задовільну правильність, точність та відтворюваність розробленої прямої флюоресцентної методики, а також про можливість її використання для контролю вмісту діючих речовин оксалатвмісних фармпрепаратів.

**Таблиця 5.9.**

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

№	Визначуваний компонент	Вміст, мг/табл		s <sub>r</sub> , %
		Заявлено	Знайдено $\bar{x} \pm \Delta x$	
«Енелбін Ретард» (Zentiva, Chehz)	Нафтидрофурил гідрооксалат	100	101±4	3,3
«Есцитам» (Фарма Старт)	Есциталопрам оксалат	13	13±1	4,1

#### 5.4. ВИЗНАЧЕННЯ ТАРТРАТУ В БУТИЛЬОВАНИХ ВОДАХ ТА СОЛОДОЩАХ

Тартрати широко застосовуються в харчовій промисловості як регулятори кислотності, згущувачі, емульгатори і консерванти. Медики дослідили, що тартрати не мають значної шкідливої дії на організм людини, проте перевищення допустимої норми (30 мг на кілограм маси тіла) може нанести значну шкоду здоров'ю.

На сьогодні для визначення тартрат-йонів використовують ряд методів, зокрема йонну [120] та газову [122] хроматографії. Проте, при високій чутливості вони мають ряд недоліків, таких як тривалість аналізу, складне і дороге обладнання. Більш простими і економічними є потенціометричні [129] і спектрофотометричні [124] методи. Але перші характеризуються низькою

чутливістю, а другі – недостатньою вибірковістю. Розроблена ФЛІ методика непрямого визначення тартрату, що ґрунтується на руйнуванні флюоресцентного комплексу Zr(IV) з Морином, є експресною, доступною та достатньо чутливою і вибірковою для визначення тартрату в продуктах харчування.

Для апробації методики обрали воду «Моршинська» слабогазована, «Моршинська» негазована та цукровий (60%) сироп, що моделює матрицю солодоців. Визначення проводили за методом стандартів, використовуючи лінійний діапазон визначуваних концентрацій з ГГ  $\Delta I \sim f(C)$  (пункт 4.3).

Пробопідготовка вод. Зразок бутильованої, газованої води об'ємом 50 мл переливали у мірний стакан ємністю 100 мл та перемішували магнітною мішалкою впродовж 15 хв для повного виділення бульбашок газу зі зразка. Точну наважку 0,0025 г винної кислоти (кількість, що найбільш імовірна для столових вод [130]) переносили в мірну колбу ємністю 50,0 мл і доводили до мітки бутильованою водою.

Приготування стандартного розчину для визначення вмісту тартратів у бутильованих водах. Точну наважку 0,0025 г ( $m_{ст}$ ) винної кислоти переносили в мірну колбу ємністю 50,0 мл ( $V_{ст}$ ) і доводили до мітки бідистильованою водою.

У дві мірні колби ємністю 5,0 мл вводили 0,60 мл  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Zr(IV), 0,60 мл  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Морину, 0,60 мл етилового спирту, доводили бідистильованою водою до мітки. До першої колби додавали аліквоту 10 мкл стандартного розчину, до другої – 10 мкл аналізованого розчину. Вимірювали інтенсивність флюоресценції при  $\lambda_{зб}=420$  нм,  $\lambda_{вип}=510$  нм одержаних двох розчинів в кюветі з  $l=0,1$  см. Вміст тартрату в пробі розраховували за формулою:

$$C_{пр} = \frac{I_{пр} \cdot m_{ст}}{I_{ст} \cdot V_{ст}},$$

де  $I_{пр}$ ,  $I_{ст}$  – інтенсивність флюоресценції аналізованого і стандартного розчинів, відповідно,  $m_{ст}$  – маса наважки стандарту,  $V_{ст}$  - початковий об'єм стандартного розчину.

Проводили по 3 паралельні досліди. Правильність методики контролювали методом «введено-знайдено». Для підтвердження прецизійності методики аналіз

проводили протягом трьох різних днів. Щодня проводили по три паралельні досліди. Одержані результати (табл. 5.10) свідчать про правильність та прецизійність, точність та відтворюваність розробленої методики, а також про можливість її використання для контролю вмісту тартрату у бутильованих газованих та негазованих водах.

**Таблиця 5.10.**

Результати флюоресцентного визначення тартрату  
у бутильованих водах (n=3, P=0,95)

Об'єкт	День	Концентрація тартрату, мкг/мл		RSD, %		
		Введено	Знайдено			
"Моршинська" слабогазована	1	50	51±3	51±3	4,8	2,5
	2		57±6		3,3	
	3		51±2		2,5	
"Моршинська" негазована	1		52±3		2,1	

Пробопідготовка цукрового сиропу. Для приготування цукрового (60%) сиропу [130] точні наважки 75,00 г цукру та 0,0020 г винної кислоти переносили в мірний стакан ємністю 100,0 мл, додавали 50,0 мл бідистильованої води та нагрівали до 90°C при постійному перемішування до повного розчинення. Отриманий сироп охолоджували до кімнатної температури та доводили об'єм до 50,0 мл бідистильованою водою.

Приготування стандартного розчину для визначення вмісту тартратів у цукровому сиропі. Точну наважку 0,0020 г ( $m_{ст}$ ) винної кислоти переносили в мірну колбу ємністю 50,0 мл ( $V_{ст}$ ) і доводили до мітки бідистильованою водою.

У дві мірні колби ємністю 5,0 мл вводили 0,60 мл  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Zr(IV), 0,60 мл  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину Морину, 0,60 мл етилового спирту, доводили бідистильованою водою до мітки. До першої колби додавали аліквоту 2,0 мкл стандартного розчину, до другої – 2,0 мкл аналізованого розчину. Вимірювали інтенсивність флюоресценції при  $\lambda_{36}=420$  нм,  $\lambda_{вих}=510$  нм одержаних двох розчинів в кюветі з  $l=0,1$  см. Вміст тартрату в пробі розраховували за формулою:

$$C_{\text{пр}} = \frac{I_{\text{пр}} \cdot m_{\text{ст}}}{I_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}},$$

де  $I_{\text{пр}}$ ,  $I_{\text{ст}}$  – інтенсивність флюоресценції аналізованого і стандартного розчинів, відповідно,  $m_{\text{ст}}$  – маса наважки стандарту,  $V_{\text{ст}}$  – початковий об'єм стандартного розчину.

Проводили по 3 паралельні досліді. Правильність методики контролювали методом «введено-знайдено». Було знайдено  $(41 \pm 3)$  мкг/мл тартрату ( $n=3$ ;  $P=0,95$ ) у цукровому сиропі, що співпадає з концентрацією тартрату, що створювали в аналізі 40 мкг/мл. Відносне стандартне відхилення становить 1,8%. Одержані результати свідчать про правильність, точність та відтворюваність розробленої методики, а також про можливість її використання для контролю вмісту тартрату у солодошах.

З використанням сорбованого на С4 комплексу Zr(IV) з Ареназо І розроблена методика визначення флуориду у питній воді, засобах догляду за ротовою порожниною та біологічно-активних добавках ( $MB=0,03$  мг/л). Визначенню заважають сульфати та карбонати. Вплив цих аніонів запропоновано усувати барію хлоридом. Методика у 3,5 рази чутливіша, ніж аналогічна СФ у розчині. Порівняно з ТСФ методикою, яку раніше було запропоновано для визначення флуориду у зубній пасті та воді, запропонована є більш контрастною та на порядок чутливішою.

З використанням вилучення на С6 РЛК Се(III) з АК та  $F^-$  розроблена методика визначення флуориду у природній та бутильованій воді ( $MB=0,02$  мг/л). Порівняно з аналогічним визначенням у розчині, використання сорбції РЛК Се(III) з АК та флуоридом на С7 дозволило зменшити кількість органічного розчинника у 10 разів, вдвічі пришвидшити тривалість елементовизначення та розробити ВТ шкалу для напівкількісного визначення флуориду, в тому числі і поза межами лабораторії.

З використанням вилучення на С7 РЛК La(III) з АК та  $F^-$  розроблена методика визначення флуориду у слині ( $MB=0,02$  мг/л), яка в 15 разів чутливіша,

порівняно з ТСФ методикою, що застосовується для визначення флуориду у слині. Визначенню заважають гідрофосфати, які запропоновано маскувати барію хлоридом. Порівняно з аналогічним визначенням у розчині, використання сорбції РЛК La(III) з АК та флуоридом на С7 дозволило скоротити у 3 рази тривалість елементовизначення та розробити ВТ шкалу для напівкількісного визначення флуориду, в тому числі і поза межами лабораторії.

На основі нових аналітичних форм – флюоресціюючих різнолігандних комплексів Zr(IV) з Морином і флуоридом, оксалатом розроблено методики визначення флуориду у біологічно-активних добавках, фторовано-йодованій солі, чайних напоях (МВ=1,9 мкг/л) та оксалату у сечі (МВ=0,02 мг/л). Визначенню оксалату заважають фосфат- та сульфат-іони, які запропоновано маскувати барію хлоридом. Обидві методики є більш вибірковими і експресними, порівняно із аналогами, в основі яких лежать реакції руйнування флюоресціюючих комплексів.

На основі реакції утворення іонного асоціату у системі «органічний катіон – РЛК Zr(IV) з Морином і оксалатом» розроблені методики флюоресцентного визначення оксалатвмісних лікарських засобів у таблетованій формі: нафтидрофурилу гідрооксалату (МВ=0,2 мг/л) та есциталопрам оксалату (МВ=0,4 мг/л). Розроблені методики є простішими, швидшими і доступнішими, ніж запропоновані хроматографічні [179-184, 190-192] та чутливішими, ніж запропоновані СФ [186-188, 197-200] та ПТ [185, 195] методики.

На основі реакції руйнування тартратом комплексу Zr(IV) з Морином розроблена методика непрямого флюоресцентного визначення тартрату у продуктах харчування (МВ=0,06 мг/л). Запропонована методика переважає відому за чутливістю у 5 разів.

## ВИСНОВКИ

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

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

3. Встановлено, що Zr(IV) з Морином у присутності флуориду та оксалату при кислотності розчину 0,02 – 0,25 М утворює різнолігандні комплекси  $[Zr(OH)_3(H_4R)F]^-$  та  $[Zr(OH)_3(H_4R)C_2O_4]^{2-}$ . Логарифми констант співпропорціонування становлять:  $12,97 \pm 0,04$  та  $11,97 \pm 0,09$  відповідно. Різнолігандні комплекси характеризуються більшим квантовим виходом порівняно з одноріднолігандними. На відміну від

флуориду та оксалату тартрат за цих умов у широкому діапазоні кислотності практично не утворює різнолігандних комплексів.  $Zr(OH)_3(H_4R)$  руйнується у присутності тартрату з утворенням у розчині комплексу  $[Zr(OH)_3(C_4H_4O_6)]^-$ . При введенні у систему «Zr(IV) – Морин» одночасно оксалату та органічних катіонів (нафтидрофурилу та есциталопраму) у спектрах флюоресценції спостерігається синергетичний ефект, який обумовлений утворенням іонного асоціату органічного катіону з різнолігандним комплексом  $[Zr(OH)_3(H_4R)C_2O_4]^{2-}$ .

4. На основі іммобілізованого на модифікованому ЧАС аеросилі індикаторного комплексу Zr(IV) з Арсеназо I розроблено методику твердофазно-спектрофотометричного визначення флуориду (МВ=30 мкг/л) у бутильованій воді, засобах догляду за ротовою порожниною, біологічно-активних добавках. Розроблені методики твердофазно-спектрометричного та візуального тест-визначення флуориду у питній воді та слині з використанням іммобілізованих різнолігандних комплексів Ce(III), La(III) з Аліварин комплексом та флуоридом (МВ=20 мкг/л). Заважаючий вплив фосфатів та сульфатів усували шляхом осадження розчином барію хлориду. Порівняно з відомими аналогами з літератури розроблені методики вигідно відрізняються за експресністю, чутливістю, відсутністю необхідності застосування складного, дороговартісного обладнання та залучення висококваліфікованого персоналу.

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

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Николаев Н. С. Аналитическая химия фторида / Н. С. Николаев, С. Н. Суворова, Е. И. Гурович. – Москва: Наука, 1970. – 197 с. – (Аналитическая химия элементов).
2. Yusenko E. M. Determination of fluoride ions in urinary stones by ion chromatography / E. M. Yusenko, F. P. Kapsargin, P. N. Nesterenko. // *J. Analyt. Chem.* – 2014. – №5. – P. 474–479.
3. Optimization of the ion chromatographic quantification of airborne fluoride, acetate and formiate in the Metropolitan Museum of Art, New York / [V. Kontozova-Deutsch, F. Deutsch, L. Bencs and other]. // *Talanta.* – 2011. – №86. – P. 372–376.
4. Yiping H. Ion chromatography for rapid and sensitive determination of fluoride in milk after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen fluoride / H. Yiping, W. Caiyun. // *Analyt. Chim. Acta.* – 2010. – №661. – P. 161–166.
5. Samanidou V. F. Determination of fluoride ions by single Column high pressure anion chromatography in dentifrice preparations and body fluids: saliva and blood serum / V. F. Samanidou, C. K. Zacharis, I. N. Papadoyannis. // *J. Liquid Chromatography and Related Technologies.* – 2002. – №25. – P. 803–818.
6. Determination of fluoride in human whole blood and urine by gas chromatography-mass spectrometry / [S. Kage, K. Kudo, N. Nishida and other]. // *Forensic Toxicology.* – 2008. – №26. – P. 23–26.
7. Identification of inorganic anions by gas chromatography/mas spectrometry / [M. Sakaganagi, Y. Yamada, C. Sakabe and other]. // *Forensic Science International.* – 2005. – №156. – P. 134–143.
8. Wejnerowska G. Determination of fluoride in toothpaste using headspace solid-phase microextraction and gas-chromatography – flame ionization detection / G. Wejnerowska, A. Korczmarek. // *J. Cromatography A.* – 2007. – №1150. – P. 173–177.

9. Determination of Fluoride in Water by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography using  $F^{-}$  -  $La^{3+}$  - Alizarin Complexone Ternary Complex / X. R. Xu, H. B. Li, J. Gu, K. J. Paeng. // *Chromatographia*. – 2004. – №59. – P. 745–747.
10. Уильямс У. Д. Определение анионов / У. Д. Уильямс. – Москва: Химия, 1982. – 357 с.
11. Harwoo J. E. The use of an ion-selective electrode for routine fluoride analyses on water samples / J. E. Harwoo. // *Water Research*. – 1969. – №3. – P. 273–280.
12. Egorov V. V. Determination of Fluoride Ions by Titration with Aluminum Chloride to a Preset Potential / V. V. Egorov, I. V. Kachanovich, V. A. Nazarov. // *J. Analyt. Chem.* – 2008. – №63. – P. 902–906.
13. Hosseini M. S. Potentiometric Determination of Ultratrace Amounts of Fluoride Enriched by Zirconia in a Flow System / M. S. Hosseini, H. Rahiminegad. // *J. Analyt. Chem.* – 2006. – №2. – P. 166–171.
14. Карелин В. А. Потенциометрическое определение флуорид-ионов в обессоленных водах энергетических установок / В. А. Карелин, Е. Н. Микуцкая. // *Известия томского политехнического университета*. – 2005. – №4. – С. 902-906.
15. Somer G. Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application / G. Somer, S. Kalaycı, I. Bas. // *Talanta*. – 2010. – №3. – P. 1129–1132.
16. Galbraith E. Boron based anion receptors as sensors / E. Galbraith, T. D. James. // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – №39. – P. 3831–3842.
17. Fluoride Ion Complexation and Sensing Using Organoboron Compounds / C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrove, S. Aldridge, F. P. Gabbai. // *Chem. Rev.* – 2010. – №110. – P. 3958–3984.
18. Guo Z. Recognition and sensing of various species using boronic acid derivatives / Z. Guo, I. Shin, J. Yoon. // *Chem. Commun.* – 2012. – №48. – P. 5956–5967.
19. Zhou Y. Fluorescence and Colorimetric Chemosensors for Fluoride-Ion Detection / Y. Zhou, J. F. Zhang, J. Yoon. // *Chem. Rev.* – 2014. – №114. – P. 5511–5571.
20. Cao J. A near-infrared fluorescence chemodosimeter for fluoride via specific Si–O cleavage / J. Cao, C. Zhao, W. Zhu. // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – №53. – P. 2107–2110.

21. Sokkalingam P. Highly sensitive fluorescence "turn-on" indicator for fluoride anion with remarkable selectivity in organic and aqueous media / P. Sokkalingam, C.-H. Lee. // *J. Org. Chem.* – 2011. – №76. – P. 3820–3828.

22. A "Naked Eye" and Ratiometric Fluorescent Chemosensor for Rapid Detection of F<sup>-</sup> Based on Combination of Desilylation Reaction and Excited-State Proton Transfer / [Y. Bao, B. Liu, H. Wang and other]. // *Chem. Commun.* – 2011. – №47. – P. 3957–3959.

23. Buckland D. A chemodosimer based on a core-substituted naphthalene diimide for fluoride ion detection / D. Buckland, S. V. Bhosale, S. Langford. // *J. Tetrahedron Lett.* – 2011. – №52. – P. 1990–1992.

24. Cooper C. R. Selective Fluorescence Detection of Fluoride Using Boronic Acids / C. R. Cooper, N. Spencer, T. D. James. // *Chem. Commun.* – 1998. – P. 1365–1366.

25. A new fluorescein derivative bearing a boronic acid group as a fluorescent chemosensor for fluoride ion / [K. M. K. Swamy, Y. J. Lee, H. N. Lee and other]. // *J. Org. Chem.* – 2006. – №71. – P. 8626–8628.

26. Synthesis and structural characterisation of the first bis(bora)calixarene: a selective, bidentate, fluorescent fluoride sensor / [S. Arimori, M. G. Davidson, T. M. Fyles and other]. // *Chem. Commun.* – 2004. – P. 1640–1641.

27. First fluorescent sensor for fluoride based on 2-ureido-4(1H)-pyrimidinone quadruple hydrogen-bonded AADD supramolecular assembly / [Y.-P. Zhao, C.-C. Zhao, L.-Z. Wu and other]. // *J. Org. Chem.* – 2006. – №71. – P. 2143–2146.

28. Thongkum D. Fluoride-induced intermolecular excimer formation of bispyrenyl thioureas linked by polyethylene glycol chains / D. Thongkum, T. Tuntulani. // *Tetrahedron.* – 2011. – №67. – P. 8102–8109.

29. Ion-Induced FRET On–Off in Fluorescent Calix[4]arene / [M. H. Lee, D. T. Quang, H. S. Jung and other]. // *J. Org. Chem.* – 2007. – №72. – P. 4242–4245.

30. A novel multisignaling optical-electrochemical chemosensor for anions based on tetrathiafulvalene / [H. Lu, W. Xu, D. Zhang and other]. // *Org. Lett.* – 2005. – №7. – P. 4629–4632.

31. Luxami V. Colorimetric and ratiometric fluorescence sensing of fluoride ions based on competitive intra-and intermolecular proton transfer / V. Luxami, S. Kumar. // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – №48. – P. 3083–3087.
32. A BODIPY-indole conjugate as a colorimetric and fluorometric probe for selective fluoride anion detection / [Y. Shiraishi, H. Maehara, T. Sugii and other]. // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – №50. – P. 4293–4296.
33. A highly selective fluorescent sensor for fluoride anion based on pyrazole derivative: Naked eye “no-yes” detection / [Z. Yang, K. Zhang, F. Gong and other]. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* – 2011. – №217. – P. 29–32.
34. Salicylaldehyde based colorimetric fluorescent sensors for fluoride anion sensing employing hydrogen bonding / [Q. Li, Y. Guo, J. Xu and other]. // *S. Sens. Actuator B.* – 2011. – №158. – P. 427–431.
35. A highly selective fluorescent chemosensor for fluoride based on an anthracene diamine derivative incorporating indole / [Z.-Q. Hua, C.-Li Cui, H.-Y. Lu and other]. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2009. – №1. – P. 200–204.
36. Spectrometric Determination of Fluoride in Water, Soil and Vegetables from the Precinct of River Basawa, Zaria, Nigeria / [E. D. Paul, C. E. Gimba, J. A. Kagbu and other]. // *J. Basic and Applied Chem.* – 2011. – №1(6). – P. 33–38.
37. Spectrophotometric determination of trace amounts of fluoride using an Al-xylenol orange complex as a colored reagent / J. Zolgharnein, A. Shahrjerdi, G. Azimi, J. Ghasemi. // *Anal. Science.* – 2009. – №25(10). – P. 1249–1253.
38. Khalifa M. E. Spectrophotometric and complexometric methods for the determination of thorium and fluoride using bromocresol orange reagent / M. E. Khalifa, M. A.H. Hafez. // *Talanta.* – 1998. – №3. – P. 547–559.
39. Spectrophotometric determination of fluoride in dosage forms and dental preparations / [R. Sundulescu, E. Florean, L. Roman and other]. // *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis.* – 1996. – №14. – P. 951–958.
40. Parham H. Solid phase extraction–spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles / H. Parham, N. Rahbar. // *Talanta.* – 2009. – №80. – P. 664–669.

41. Langmyhr F. J. Complex formation of lanthanum(III) or cerium(III) with 3-aminomethylalizarin-n.n-diacetic acid and fluoride / F. J. Langmyhr, K. S. Klausen, M. H. Nouri-Nekoui. // *Analyt. Chim. Acta.* – 1971. – №57. – P. 341–349.

42. Yamamura S. S. Direct spectrophotometric fluoride determination / S. S. Yamamura, M. A. Wade, J. H. Sikes. // *Analit. Chem.* – 1962. – №34. – P. 1308–1312.

43. Leonard M. A. Chelating reactions of 1,2-dihydroxyanthraquinon-3-methylamine-NN- diacetic acid with metal cations in aqueous media / M. A. Leonard, T. S. West. // *J. Chem. Soc.* – 1960. – P. 4477–4486.

44. ГОСТ 4386-89. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации флуоридов. – Москва: ИПК Издательств Стандартов, 2010. – 12с.

45. Greenhalgh R. The determination of fluorides in natural waters, with particular reference to sea water / R. Greenhalgh, J. P. Riley. // *Analyt. Chim. Acta.* – 1961. – №25. – P. 179–188.

46. Фотометрическое определение флуорид-ионов с использованием пенополиуретанового сорбента / Б. И. Набиванец, В. В. Сухан, Т. В. Кохненко, Т. А. Сухан. // *Журн.аналит. хим.* – 1998. – №53. – С. 136–139.

47. Mahapatra A. K. Color response of tri-armed azo host colorimetric sensors and test kit for fluoride / A. K. Mahapatra, S. K. Manna, P. Sahoo. // *Talanta.* – 2011. – №5. – P. 2673–2680.

48. Золотов Ю. А. Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – Москва: Едиториал УРСС, 2002. – 198 с.

49. Zaporozhets O. A. Determination of fluoride and oxalate using the indicator reaction of Zr(IV) with methylthymol blue adsorbed on silica gel / O. A. Zaporozhets, L. Ye. Tsyukalo. // *Analyt. Chim. Acta.* – 2007. – №597. – P. 171–177.

50. Запорожець О. А. Визначення Флуориду у питній воді іммобілізованим алізарином / О. А. Запорожець, Л. С.І ванько, О. О. Капітан. // *Наукові записки Національного університету Києво-Могилянська академія.* – 2002. – №20. – С. 493–496.

51. Ivanov V. M. Determination of Fluoride Ions by Diffuse Reflectance Spectrometry Using Chromaticity Functions of Adsorbates of the Thorium Complex of Arsenazo I / V. M. Ivanov, N. I. Ershova, V. N. Figurovskaya. // *J. Analyt. Chem.* – 2004. – №59. – P. 314–318. – Translated from *Zhurnal Analiticheskoi Khimii.* – 2004. – №4. – P. 354–359.

52. Индикаторные порошки и индикаторные трубки для определения флуорид- и хлорид-ионов / Е. И. Моросанова, А. А. Великородный, О. В. Мышлякова, Ю. А. Золотов. // *Журн. аналит. хим.* – 2001. – №54. – P. 320–326.

53. Амелин В. Г. Тест системы для определения галогенидов / В. Г. Амелин. // *Журн. аналит. хим.* – 1998. – №53. – С. 868–874.

54. Taves D. Determination of submicromolar concentration of fluoride in biological samples / D. Taves. // *Talanta.* – 1968. – №15. – P. 1015–1023.

55. Gitelman H. J. Automated determination of fluoride using silicone-facilitated diffusion / H. J. Gitelman, F. R. Alderman. // *Analyt. Biochem.* – 1990. – №1. – P. 141–144.

56. Williard H. H. Fluorometric Determinations of Traces of Fluoride / H. H. Williard, C. H. Hortok. // *Anal. Chem.* – 1952. – №5 – P. 863–865.

57. A water-soluble fluorescent fluoride ion probe based on Alizarin Red S–Al(III) complex / [R. S. Sathish, M. R. Kumar, G. N. Rao and other]. // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2007. – №2. – P. 457–461.

58. Fluoride ion detection by 8-hydroxyquinoline–Zr(IV)–EDTA complex / R. S. Sathish, U. Sujith, G. N. Rao, C. Janardhana. // *Talanta.* – 2006. – №3–4. – P. 565–570.

59. Fluorometric determination of fluoride ion by reagent tablets containing 3-hydroxy-2'-sulfoflavone and zirconium(IV) ethylenediamine tetraacetate / [H. Matsunaga, C. Kanno, H. Yamada and other]. // *Talanta.* – 2006. – №3. – P. 1000–1004.

60. Light-on fluorescent chemosensor for fluoride in aqueous solution based on ternary complex of Zr-EDTA and 4'-N,N-dimethylamino-6-methyl-3-hydroxyflavone / [J.-S. Wua, F. Wanga, W.-M. Liua and other]. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2007. – №2. – P. 447–452.

61. A highly selective fluorescent sensor for fluoride in aqueous solution based on the inhibition of excited-state intramolecular proton transfer / [F. Wang, J. Wu, X. Zhuang and other]. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – №1. – P. 260–265.
62. A fluorescent fluoride ion probe based on a self-organized ensemble of 5-hydroxyflavone–Al(III) complex / R. S. Sathish, A. G. Raju, G. N. Rao, C. Janardhana. // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2008. – №1. – P. 282–285.
63. Kim T.-H. A fluorescent self-amplifying wavelength-responsive sensory polymer for fluoride ions / T.-H. Kim, T. M. Swager. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2003. – №42. – P. 4803–4806.
64. Polymer-based fluoride-selective chemosensor: Synthesis, sensing property, and its use for the design of molecular-scale logic devices / [W. Lu, D. Chen, H. Jiang and other]. // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2012. – №50. – P. 590–598.
65. Russell D. A. An optical-fibre sensor for fluoride / D. A. Russell, R. Narayanaswamy. // *Analyt. Chim. Acta*. – 1989. – №220. – P. 75–81
66. An “off–on” sensor for fluoride using luminescent CdSe/ZnS quantum dots / R. C. Mulrooney, N. Singh, N. Kaur, J. F. Callan. // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 685–688.
67. Switchable fluorescent quantum dot probe based on aggregation/ disaggregation mechanism / [J. Liu, X. Yang, K. Wang and other]. // *C. Chem. Commun.* – 2011. – №47. – P. 935–937.
68. Velu R. Selective fluoride ion recognition by a thiourea based receptor linked acridinedione functionalized gold nanoparticles / R. Velu, V. T. Ramakrishnan, P. J. Ramamurthy. // *Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. – 2011. – №217. – P. 313–320.
69. A new method for fluoride determination by using fluorophores and dyes anchored onto MCM-41 / [A. B. Descalzo, D. , J. E. Haskouri and other]. // *Chem. Commun.* – 2002. – №6. – P. 562–563.
70. Selective fluoride sensing using organic–inorganic hybrid nanomaterials containing anthraquinone / [E. Kim, H. J. Kim, D. R. Bae and other]. // *New J. Chem.* – 2008. – №32. – P. 1003–1007.

71. A New Fluoride Luminescence Quencher Based on a Nanostructured Covalently Bonded Terbium Hybrid Material / Q. Wang, C. Tan, H. Chen, H. Tamiaki. // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – №114. – P.13879–13883.

72. Kinetic flow-injection spectrofluorimetric method for the determination of fluoride / V. Marco, F. Carrillo, C. Pérez-Conde, C. Cámara. // *Analyt. Chim. Acta.* – 1993. – №1. – P. 489–493.

73. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье – Москва: Химия, 1989. – 310 с.

74. Horhammer L. Uber die unterschiedliche stabilitat funf – und sechsgliedriger chelate des Zr<sup>4+</sup>-ions mit Polyoxyflavonen / L. Horhammer, R. Hansel, W. Hieber. // *Kurze Originalmitteilungen.* – 1954. – №22. – P.529.

75. Scheid C. Oxalate toxicity in LLC-PK1 cells, a line of renal epithelial cells/ C. Scheid, H. Koul, W. A. Hill. // *J. of Urol.* – 1996. – №155. – P. 1112–1116.

76. Hodgkinson A. Oxalic Acid in Biology and Medicine / A. Hodgkinson. – New York: Academic Press, 1977. – 421 p.

77. Nozal M. J. Determination of oxalate, sulfate and nitrate in honey and honeydew by ion-chromatography / M. J. Nozal , J.L. Bernal , J.C. Diego. // *J. Chromatography A.* – 2000. – №881. – P. 629-638.

78. Manoharan M. Measurement of oxalate in human plasma ultrafiltrate by ion chromatography / M. Manoharan, P. O. Schwille. // *J. Chromatography B.* – 1997. – №700. – P. 261-268

79. . Rapid determination of urinary oxalate by high-performance liquid chromatography / . // *J. Chromatography: Biomedical Applications.* – 1990. – №529. – P. 402-407.

80. Peldszus S. Quantitative determination of oxalate and other organic acids in drinking water at low mg/l concentrations / S. Peldszus, P. M. Huck, S. A. Andrews. // *J. Chromatography A.* – 1998. – №793. – P. 198-203.

81. Novel headspace gas chromatographic method for determination of oxalate in oxygen delignification liquor / X.-S. Chai, J. Samp, H.N. Song, H.X. Zhu. // *J. Chromatography A.* – 2006. – №1122. – P. 209–214.

82. Hu H.-C. A practical headspace gas chromatographic method for the determination of oxalate in bleaching effluents / H.-C. Hu, H.-J. Jin, X.-S. Chai. // *J. Industrial and Engineering Chem.* – 2014. – №20/1. – P. 13-16.

83. Miura Y. Rapid ion chromatography of L-ascorbic acid, nitrite, sulfite, oxalate, iodide and thiosulfate by isocratic elution utilizing a postcolumn reaction with cerium(IV) and fluorescence detection / Y. Miura, M. Hatakeyama, T. Hosino. // *J. Chromatography A.* – 2002. – №956. – P. 77–84.

84. Oxalate-sensing enzyme electrode / L. C. J. Clark, L. K. Noyes, T. A. Grooms, P. E. Moore. // *Annals of the New York Academy of Sciences.* – 1984. – №434. – P. 512–514.

85. Nabi-Rahni M. A. New biosensor for the determination of urine oxalate / M. A. Nabi-Rahni, G. G. Guilbault, N. G. Olivera. // *Analyt. Chem.* – 1986. – №58. – P. 523.

86. Reddy S.M. Amperometric enzyme electrode for the determination of urine oxalate / S. M. Reddy, S. P. Higson, P. M. Vadgama. // *Analyt. Chim. Acta.* – 1997. – №343. – P. 59-68.

87. Perez E. F. Bi-enzymatic amperometric biosensor for oxalate / E. F. Perez, G. O. Neto, L. T. Kubot. // *Sensors and Actuators B.* – 2001, – №72. – P. 80-85.

88. Milardovic S. A novel biamperometric biosensor for urinary oxalate determination using flow-injection analysis / S. Milardovic, I. Kerekovic, M. Nodilo. // *Talanta* – 2008. – №77. – P. 222–228

89. Pundir C. S. Chemical activation of egg shell membrane for covalent immobilization of enzymes and its evaluation as inert support in urinary oxalate determination / C. S. Pundir, M. Bhambi, N. S. Chauhan. // *Talanta.* – 2009. – №5. – P. 1688– 1693.

90. Mucin/carbopol matrix to immobilize oxalate oxidase in a urine oxalate amperometric biosensor / R. H. Caprad, M. Strumiab, P. M. Vadgamac, A. M. Baruzzia. // *Analyt. Chim. Acta.* – 2005. – №1. – P.49–54.

91. Sezgentürk M. K. A novel amperometric biosensor based on spinach (*Spinacia oleracea*) tissue homogenate for urinary oxalate determination / M. K. Sezgentürk, E. Dinçkaya. // *Talanta.* – 2003. – №3. – P. 545–551.

92. An amperometric oxalate biosensor based on sorghum oxalate oxidase bound carboxylated multiwalled carbon nanotubes–polyaniline composite film/ [S. Yadav, R. Devi, S. Kumari and other]. // *J. Biotechnology*. – 2011. – №151. – P. 212-217.

93. A novel amperometric biosensor for oxalate determination using multi-walled carbon nanotube-gold nanoparticle composite / [C.S. Pundir, N. Chauhan, M. Verma, and other]. // *Sensors and Actuators B*. – 2011. – №155. – P. 796–803.

94. Devi R. Construction of a chitosan/polyaniline/graphene oxide nanoparticles/polypyrrole/Au electrode for amperometric determination of urinary/plasma oxalate / R. Devi, S. Relhan, C. S. Pundir. // *Sensors and Actuators B*. – 2013. – №186. – P. 17-26.

95. Dona A-M. Analytical applications of oxocarbons. Part 3. Specific spectrophotometric determination of oxalic acid by dissociation of the zirconium(IV)–chloranilate complex/ A-M. Dona, J-F. Verchère. // *Analyst*. – 1991. – №5. – P. 533–536.

96. Zhai Q-Z. Determination of trace amount of oxalic acid with zirconium (IV)–(DBS-arsenazo) by spectrophotometry / Q-Z. Zhai. // *Spectrochim. Acta Part A*. – 2008. – №71. – P. 332–335.

97. Allan A. L. Spectrophotometric determination of oxalate in aqueous solution / A.L. Allan, B.S. Fernández Band, E. Rubio. // *Microchem. J*. – 1986. – №1. – P. 51–55.

98. Román Ceba M. Spectrophotometric determination of anions by reextraction through the exchange of ligands: The determination of traces of oxalate using ferric indol-2-carboxylate in isoamyl alcohol / M. Román Ceba, J. A. Muñoz Leyva, F. Vinagre Jara. // *Microchem. J*. – 1980. – №4. – P. 443–457.

99. Neas R. E. Indirect spectrophotometric determination of oxalate using uranium and 4-(2-pyridylazo)resorcinol / E. R. Neas, J. C. Guyon. // *Analyt. Chem*. – 1972. – №4. – P. 799–805.

100. Pérez-Ruiz T. Flow-Injection Spectrophotometric Determination of Oxalate, Citrate and Tartrate Based on Photochemical Reactions / T. Pérez-Ruiz, C. M. Lozano, V. Tomás. // *Analyt. Let*. – 1998. – №8. – P. 1413–1427.

101. Britton D. A. Fluorimetric determination of oxalate ion / D. A. Britton, J. C. Guyon. // *Analyt. Chim. Acta*. – 1969. – №2. – P. 397-401.

102. Munoz J. A. Effect of cationic micelles on the formation of the complex oxalate–Alizarin Red S–Zr(IV). Application to the sensitive fluorescence determination of oxalate ion / J. A. Munoz, A. M. G. Campana, F. A. Barrero. // *Talanta*. – 1998. – №47. – P. 387–399.
103. Cha K. W. Spectrofluorimetric determination of oxalate based on its ternary complex between  $\text{Eu}^{3+}$  and thenoyltrifluoroacetone / K. W. Cha, H. Z. Huang, H. C. Choi. // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2002. – №10. – P. 1456–1458.
104. Zuo G. A novel urinary oxalate determination method via a catalase model compound with oxalate oxidase / G. Zuo, X. Jiang, H. Liub, J. Zhang. // *Analyt. Methods*. – 2010. – №3. – P. 254–258.
105. Hassouna M. E. M. Determination of oxalate based on its enhancing effect on the oxidation of Mn(II) by periodate / M.E.M. Hassouna, S.A.A. Elsuccary. // *Talanta*. – 2002. – №1. – P.193–202.
106. Chamjangali M. A. Kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amounts of oxalate by an activation effect / M. A. Chamjangali, V. Keley, G. Bagherian. // *Analyt. Sci*. – 2006.–№2. – P. 333–336.
107. Determination of trace amounts of oxalate in vegetable and water samples using a new kinetic–catalytic reaction system / M. A. Chamjangali, L. Sharif-Razavian, M. Yousefi, A. H. Amin. // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2009. – №73. – P. 112–116.
108. Zhai Q-Z. Catalytic kinetic spectrophotometry for the determination of trace amount of oxalic acid in biological samples with oxalic acid–rhodamine B–potassium dichromate system / Q-Z. Zhai, X-X. Zhang, Q-Z. Liu. // *Spectrochim. Acta Part A*. – 2006. – №65. – P. 1–4.
109. Flow injection spectrofluorimetric determination of oxalate based on its enhancing effect on the oxidation of Rhodamine B by dichromate / T. Pérez-Ruiz, C. Martínez-Lozano, V. Tomás, R. Casajús. // *Analyt.* – 1995. –№8. – P. 2111–2114.
110. Chemiluminescent determination of oxalate based on its enhancing effect on the oxidation of methyl red by dichromate / T. Pérez-Ruiz, C. Martínez-Lozano, V. Tomás, J. Fenoll. // *Analyt. Chim. Acta*. – 2005. – №1-2. – P. 147–151.

111. Flow-injection determination of oxalate by a photoinduced chemiluminescent reaction / T. Pérez-Ruiz, C. Martinez-Lozano, A. Sanz, O. Val. // *Analyt. Chim. Acta.* – 1993. – №1. – P. 173–179.
112. Plant tissue-based chemiluminescence flow biosensor for oxalate/ W. Qin, Z. Zhang, Y. Peng, B. Li. // *Analyt. Communications.* – 1999. – №36. – P. 337–339.
113. High-sensitivity microchip electrophoresis determination of inorganic anions and oxalate in atmospheric aerosols with adjustable selectivity and conductivity detection / [S. D. Noblitt, F. M. Schwandner, S. V. Hering and other]. // *J. Chromatography A.* – 2009. – №1216. – P. 1503–1510.
114. Bi-enzymatic optode detection system for oxalate determination based on a natural source of enzyme / M. D. P. Taboada Sotomayor, I. M. Raimundo Jr., G. O. Neto, L. T. Kubota. // *Analyt. Chim. Acta.* – 2001. – №447. – P. 33–40.
115. Development of a new chemically modified carbon paste electrode for selective determination of urinary and serum oxalate concentration / A. Soleymanpour, B. Shafaatian, H. S. Mirfakhraei, A. Rezaeifard. // *Talanta.* – 2013. – №116. – P.427–433.
116. Ермаков А. Н. Комплексообразование Циркония и Гафния с некоторыми органическими лигандами / А. Н. Ермаков, И. Н. Маров, Н. Б. Калиниченко. // *Органические реагенты в аналитической химии Циркония.* – Москва: Наука, 1970. – С. 41–62.
117. Future of tamarind and tartrate in preventing recurrence of renal calculi / [B. K. Sur, H. N. Pandey, S. Deshpande and other]. // *Urolithiasis: clinical and basic research.* –1981. – P. 333–336.
118. Halison P. C. The additive effects of magnesium and tartrate upon inhibition of calcium oxalate crystal formation in whole urine / P. C. Halison, G. A. Rose. // *Urolithiasis and related clinical research.* – 1985. – P. 847–850.
119. La Count M. W. Structural origins of L(+)-tartrate inhibition of human prostatic acid phosphatase / M. W. La Count, G. Handy, L. Lebioda. // *J. of Biol. Chem.* – 1998. – № 46. – P. 30406–30409.

120. Determination of organic acids in biological fluids by ion chromatography: plasma lactate and urinary vanillylmandelic acid / [W. Rich, E. Johnson, L. Lols and other]. // *Clinical Chemistry*. – 1980, – №10. – P. 1492–1483.
121. Ion-chromatographic determination of L-tartrate in urine samples / M. Petraulo, M. Marangella, O. Bianco, F. Linary. // *Clinical Chemistry*. – 1991, – №1. – P. 90–93.
122. Silva H. A. D. F. O. Optimization of flow-injection analysis system for tartaric acid determination in wines / H. A. D. F. O. Silva, L. M. B. C. Alvares-Riberio. // *Talanta*. – 2002. – №58. – P. 1311–1318.
123. Potentiometric, spectroscopic, electrochemical and DFT characterization of oxovanadium(IV) complexes formed by citrate and tartrates in aqueous solution at high ligand to metal molar ratios: the effects of the trigonal bipyramidal distortion in bis-chelated species and biological implications / E. Lodyga-Chruscinska, D. Sanna, E. Garrriba, G. Micera. // *Dalton Transactions*. – 2008. – №36. – P. 4903–4916.
124. Arnold R. Differential spectrophotometric determination of tartrate with chloranilic acid / R. Arnold, Jr. Johnson. // *Analyt. Chim. Acta*. – 1965. – №33. – P. 397–402.
125. Nisli G. Spectrophotometric determination of tartrate in presence of citrate / G. Nisli, A. Townsend. // *Talanta*. – 1968. – №15. – P. 1480–1483.
126. Определение лекарственных препаратов – солей органических оснований – по влиянию их анионов на люминесценцию комплексов лантанидов / [Д. И. Александрова, А. В. Егорова, Ю. В. Скрипинец др.]. // *Журн. аналит. химии*. – 2009. – №7. – С.724–372.
127. Gaikwad A. Sensitive determination of periodate and tartaric acid by stopped-flow chemiluminescence spectrometry / A. Gaikwad, M. Silva, D. Pérez-Bendito. // *Analyst*. – 1994. – №119. – P. 1819–1824.
128. Development of chemiluminescence method for the simultaneous determination of pyruvic and tartaric acids in human serum based upon their reaction with cerium (IV) in the presence of rutenium tris pyridine / [X. Li, L. Ling, Z. He and other]. // *Microchem. J*. – 2000. – №64. – P. 9–13.

129. Determination of tartaric acid in wines by FIA with tubular tartrate-selective electrodes / [M. Goreti, F. Sales, Carolina E. L. and other]. // *Fresenius J. of Analyt. Chem.* – 2001. – №369. – P. 446–450.
130. Detecting tartrate additives in foods: evaluating the use of capillary electrophoresis / P. J. Vichers, J. Praybrook, P. Lawrence, K. Gray. // *J. Food Compos. and Analys.* – 2007. – №20. – P. 252–256.
131. Solid phase reagents for the determination of anionic surfactants in water / [O. A. Zaporozhets, O. Yu. Nadzhafova, V. V. Verba and other]. // *Analyst.* – 1998. – №123. – P. 1583–1586.
132. Analytical application of silica gel modified with didecylaminoethyl- $\beta$ -tridecylammonium iodide / O. A. Zaporozhets, O. Yu. Nadzhafova, A. I. Zubenko, V. V. Sukhan. // *Talanta.* – 1994. – №12. – P. 2067–2071.
133. Interaction of molybdo-phosphoric and molybdo-antimono-phosphoric heteropoly acids with silica gels modified with aliphatic and heterocyclic quaternary ammonium salts / [O. A. Zaporozhets, I. A. Kachan, L. S. Zinko and other]. // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2011. – №29. – P. 319–329.
134. Коростелев Т. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / Т. П. Коростелев. – Москва: Химия, 1967. – 304 с.
135. Кутейников Ф. Применение реактива Арсеназо для определения редких элементов / Ф. Кутейников. // *Заводская лаборатория.* – 1958. – №24. – С. 1050–1052.
136. El-Sweify F. H. Studies on the extraction behaviour of Zr (IV), Ce (III), Th(IV), and U(VI) from aqueous solutions of arsenazo-I with HDEHP, НТТА, TDA, and ТСМА / F. H. El-Sweify, M. M. Kamel. // *Atomic Energy Establishment.* – 1996. – №6. – P. 77–85.
137. Саввин С. Б. Органические реагенты группы Арсеназо I III / С. Б. Саввин. – Москва: Атомиздат, 1971. – 350 с.
138. Иванов В. М. Оптические и цветометрические характеристики комплексов ербия с Арсеназо I, Арсеназо III и Хлорфосфоназо / В. М. Иванов, Н. В. Ермакова. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2000. – №3. – С. 174–177.

139. Perrin D. D. Stability constants of metal-ion complexes. Part B. Organic ligands / Perrin D. D. – Oxford-N.Y.-Toronto-Sidney-Paris-Francfurt:Pergamon Press, 1988. – 527 с.
140. Антонович В. П. Современные методы определения Циркония и Гафния, Ниобия и Тантала. / [В. П. Антонович, О. В. Манджгаладзе, Л. И. Винарова и др.]. – Одесса, 2001. – 152 с.
141. Соловкин А. С. Химия водных растворов солей циркония (Существует ли ион цирконила?) / А. С. Соловкин, З. Н. Цветкова. // Усп. хим. – 1962. – №11. – С. 1394–1416.
142. Baes C. F. The hydrolysis of Cations / C. F. Baes, R. E. Mesmer. – New York:John Willy and Sons, 1976. – 491 p.
143. Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV) / C. Ekberg, G. Kallvenius, Y. Albinsson, P. L. Brown. // J. Sol. Chem. – 2004. – №1. – P. 48–79.
144. Perrin D. D. Dissociation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution, second ed. / D. D. Perrin . – New York:Pergamon Press, 1982. – 236 p.
145. Hartley F. R. Solution Equilibria / F. R. Hartley, C. Berges, L. M. Alcock. – New York:Halsted Press , 1980. – 360 с.
146. Bent H. E. The Structure of Ferric Thiocyanate and its Dissociation in Aqueous Solution / H. E. Bent, C. L. French. // J. Am. Chem. Soc. – 1941. – №63. – P. 568–572.
147. Блюменталь У. Б. Химия Циркония / У. Б. Блюменталь: Пер. с англ. – Москва: из-ство иностран. лит-ры, 1963. – 345 с.
148. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids / C. H. Giles, T. H. MacEvan, S. N. Nakhwa, D. J. Smith. // Chem. Soc. – 1960. – №10. – P. 3973–3993.
149. Кириллов Е. А. Цветоведение / Е. А. Кириллов. – Москва:Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.

150. Hall R. J. Observations on the distribution and determination of fluorine compounds in biological materials, including soils/ R. J. Hall // *The Analyst*.– 1968. – №1108. – P. 461–468.
151. Hall R. J. The determination of non-metals: Problems associated with the determination of small amounts of fluorine in biological materials / R. J. Hall // *Proc. Soc. Analyt. Chem.*– 1966. – №10. – P. 162–164.
152. Hall R. J. The spectrophotometric determination of sub-microgram amounts of fluorine in biological specimens / R. J. Hall // *The Analyst*.– 1963. – №1043. – P. 76–83.
153. Haarsma J. P. S. Extractive spectrophotometric determination of micro and sub-micro amounts of fluoride/ J. P. S. Haarsma, J. Agterdenbos. // *Talanta*.– 1971. – №7. – P. 747–751.
154. Рябчиков Д. У. Редкоземельные элементы и иттрий / Д. У. Рябчиков, В. А. Рябухин. – Москва: Наука, 1966. – 380с. – (Аналитическая химия элементов)
155. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. Пер. с англ. М. Ю. Дедкова / Д. Перрин. – Москва: Мир, 1967. – 290с.
156. Комплексные соединения в аналитической химии: теория и практика применения. Пер. с нем. О. М. Петрухина / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. – Москва: Мир, 1975. – 90с.
157. Martinez-Vargas S. Alizarin complexone–lanthanide(III)–fluoride system: Revised speciation and the origin of the analytical signal/ S. Martinez-Vargas, P. Gumez-Tagle, A. K. Yatsimirsky. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2011. – №373. – P. 226–232.
158. Ferreira M. L. Ab initio study of the intramolecular proton transfer in dihydroxyanthraquinones design / M. L. Ferreira, J. Rodríguez-Otero. // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. – 2001. – №15. – P. 63–67.
159. Luminescent dinuclear lanthanide complexes of 5-Me-HXTA / L. S. Natrajan, P. L. Timmins, M. Lunn, S. L. Heath. // *Inorg. Chem.*– 2007. – №25. – P. 10877–10886.

160. Interaction of molybdo-phosphoric and molybdo-antimono-phosphoric heteropoly acids with silica gels modified with aliphatic and heterocyclic quaternary ammonium salts / O. A. Zaporozhets, I. A. Kachan, L. S. Zinko, J. P. Bas, V. I. Davydov. // *Adsorp. Sci. Tech.*– 2011. – №3. – P. 319–330.
161. Powell R. H. Separation of fluoride from inorganic compounds by pyrolysis / R. H. Powell, O. Menis. // *Anal. Chem.*– 1958. – №9. – P. 1546–1549.
162. Warf J. C. Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and other Halides / J. C. Warf, W. D. Cline, R. D. Tevebaugh. // *Anal. Chem.*– 1954. – №26. – P. 342–346.
163. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія поверхневих вод / Б. Й. Набиванець, В. І. Осадчий, Н. М. Осадча, Ю. Б. Набиванець. – Київ: Наукова думка, 2007. – 457 с.
164. Salivary Fluoride Levels after Use of High-Fluoride Dentifrice / G. C. Vale, P. F. Cruz, A. C. C. E. Bohn, M. S. Moura. // *The Sci. World J.* – 2015. – №2015. – P.1–4.
165. Smith R. M. Critical stability constants. Vol. 4: inorganic complexes / R. M. Smith, A. E. Martell. – New York: Plenum Press, 1976. – 257 p
166. Тарасенко Л. М. Биохимия органов полости рта / Л.М. Тарасенко, К. С. Непорада. –Полтава: Полтава, 2008. – 70с.
167. Katyal M. Flavones as analytical reagents – a review / M. Katyal. // *Talanta.* – 1968. – №15.–P.95–106.
168. Geissman T. A. The Chemistry of Flavonoid Compounds // London: Pergamon Press. – 1962. – P. 203.
169. Невская Е. М. Оксифлавоны как аналитические реагенты / Е. М. Невская, В. А. Назаренко. // *Журн. аналит. химии.* – 1972. – №9. – С.1699–1713.
170. Пилипенко А. Т. Кислотно-основные свойства морины в водноорганических средах и в присутствии поверхностно-активных веществ / А. Т. Пилипенко, Т. А. Васильчук, А. И. Волкова. // *Журн. аналит. химии.* – 1984. – №4. – С. 581–586.

171. Дедков Ю. М. Ассортимент реактивов на Zr и Hf / Ю. М. Дедков, А. Н. Ермаков. – Москва: Наука, 1975. – 73с.
172. Richard A. Fluorimetric determination of zirconium with morin / A. Richard, E. Geiger, B. Sandell. // *Analyt. Chim. Acta.* – 1957. – №16. – P. 346–354.
173. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. Пер. с польск. Гармаш А. В. / З. Марченко, М. Бальцежак. – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 712с.
174. Пилипенко А. Т. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии / А. Т. Пилипенко, М. М. Тананайко. – Москва: Химия, 1983. – 224 с.
175. Назаренко Г. И. Клиническая оценка результатов лабораторных исследований / Г. И. Назаренко, А. А. Кишкун. – Москва: Медицина, 2000. – 544с.
176. Obzansky D. M. Quantification of urinary oxalate with oxalate oxidase from beet stems / D. M. Obzansky, K. E. Richardson. // *Clinical Chemistry.* – 1983. – №10. – P. 1815–1819.
177. Sweetman S. C. The Complete Drug Reference 36th Ed. / S. C. Sweetman. – London, UK: The Pharmaceutical Press, 2009. – Vol. 1. – 1346 p.
178. The British Pharmacopoeia. – London, UK: Her Majesty's Stationery Office, 2010. – 2928 p.
179. RP-HPLC fluorimetry of naftidrofuryl in serum / [C. Yu, H. Zhang, Y. Hong and other]. // *Zhongguo Yiyao Gongye Zazhi.* – 1997. – №28. – P. 311–313.
180. Waaler P. J. Solid-phase extraction of naftidrofuryl from human plasma for high-performance liquid chromatography analysis / P. J. Waaler, B. W. Mueller. // *Int. J. Pharm.* – 1992. – №87. – P. 223–227.
181. Determination of naftidrofuryl in human plasma by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection / L. M. Walmsley, P. A. Wilkinson, R. R. Brodie, L. F. Chasseaud. // *J. Chromatogr. Biomed. Appl.* – 1985. – №338. – P. 433–437.

182. Beyer K. H. Naftidrofuryl (Dusodril). Possible uses of gas chromatography and high pressure liquid chromatography for analysis / K. H. Beyer, M. Hildebrand. // *Deutsche Apotheker Zeitung*. – 1982. – №122. – P. 1709–1712.

183. Determination of naftidrofuryl in the plasma of humans by highperformance liquid chromatography / [R. R. Brodie, L. F. Chasseaud, T. Taylor and other]. // *J. Chromatogr. Biomed. Appl.* – 1979. – №164. – P. 534–540.

184. Facile and selective determination of the cerebral vasodilator nafronyl in a commercial formulation by heavy atom induced room temperature phosphorimetry / C. Cruces-Blanco, A. S Carretero, J. F. Fernandez Sanchez, A. Fernandez Gutierrez. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2000. – №23. – P. 845–850.

185. Nafronyl ionselective membrane electrodes and their use in pharmaceutical analysis / M. S. Ionescu, V. Badea, G. E. Baiulescu, V. V. Cosofret. // *Talanta*. – 1986. – №33. – P. 101–103.

186. Cawood A. Estimation of naftidrofuryl in sodium chloride solution / A. Cawood, I. W. Marshall. // *J. Hosp. Pharm.* – 1975. – №33. – P. 149–151.

187. Kinetic spectrophotometric analysis of naftidrofuryl oxalate and vincamine in pharmaceutical preparations using alkaline potassium permanganate / T. S. Belal, M. H. Barary, S. M. Sabry, M. E. A. Ibrahim. // *J. Food Drug Anal.* – 2009. – №17. – P. 415–421.

188. Spectrophotometric, spectrofluorimetric and voltammetric analyses of naftidrofuryl oxalate in its tablets / S. M. Sabry, T. S. Belal, M. H. Barary, M. E. A. Ibrahim. // *Int. J. Biomed. Sci.* – 2009. – №5. – P. 283–292.

189. Escitalopram oxalate. RxList Website. <http://www.rxlist.com/lexapro-drug.htm>.

190. Determination of escitalopram oxalate and its related substances by HPLC / [Q.-Y. Yang, Z.-P. Wang, Y.-F. Tong and other]. // *Chinese Pharmaceutical Journal*. – 2014. – №15. – P. 1345–1349.

191. Stability-indicating RP-HPLC method for the simultaneous determination of escitalopram oxalate and clonazepam / R. B. Kakde, D. D. Satone, K. K. Gadapayale, M. G. Kakde. // *J. Chromatog. Sci.* – 2013. – №6. – P. 490–495.

192. Simultaneous HPTLC determination of escitalopram oxalate and clonazepam in combined tablets / N. Dhavale, S. Gandhi, S. Sabnis, K. Bothara. // *Chromatographia*. – 2008. – №6. – P. 487–490.
193. Development of normal phase chiral liquid chromatographic method for estimation of escitalopram oxalate and determination of R-citalopram enantiomer from escitalopram oxalate in bulk drug and tablet / [V. V. Dighe, P. Pawaskar, S. Adhyapak and other]. // *J. Chem. Pharm. Res.* – 2012. – №11. – P. 4804–4809.
194. Wen, Y.-G. Rapid determination of escitalopram in plasma by LC-ESI-MS/MS / Y.-G. Wen, R.-F. Liao, Z.-P. Zeng. // *Chinese Pharmaceutical Journal*. – 2007. – №24. – P. 1898–1900.
195. Al-Amri F. M. G. Development of new sensors for determination of escitalopram oxalate in dosage forms and biological fluids / F. M. G. Al-Amri, N. A. Alarfaj, F. A. Aly. // *Intern. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – №7. – P. 10044–10058.
196. Alarfaj N. A. Flow-injection chemiluminescence and electrogenerated chemiluminescence determination of escitalopram oxalate in tablet form / N. A. Alarfaj, F. A. Aly, A. A. Al-Qahtany. // *Luminescence*. – 2013. – №1. – P. 84–92.
197. Kakde R. B. Spectrophotometric method for simultaneous estimation of escitalopram oxalate and clonazepam in tablet dosage form / R. B. Kakde, D. D. Satone. // *Ind. J. Pharm. Sci.* – 2009. – №6. – P. 702–705.
198. Zero order spectrophotometric method for estimation of escitalopram oxalate in tablet formulations / [S. Sharma, H. Rajpurohit, C. Sonwal and other]. // *J. Young Pharmacists*. – 2010. – №4. – P. 420–423.
199. Al-Tamimi S. A. Kinetic spectrophotometric determination of escitalopram oxalate in bulk and pharmaceutical formations using alkaline potassium permanganate / S. A. Al-Tamimi, F. A. Aly, O. M. Al-Otaibi. // *J. Ind. Chem. Soc.* – 2013. – №3. – P. 309–317.
200. Al-Tamimi S. A. Spectrophotometric determination of escitalopram oxalate in bulk and pharmaceutical formulations using 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane / S. A. Al-Tamimi, F. A. Aly, O. M. Al-Otaibi. // *Asian J. Chem.* – 2012. – №12. – P. 5515–5518.

201. Ермаков А. Н. Инфракрасные спектры комплексных соединений Циркония с оксикарбоновыми кислотами / А. Н. Ермаков, И. Н. Маров, Л. П. Казанский. // Журн. Неорг. Хим. – 1967. – №12. – Р. 2725–2730.
202. FAO/WHO Codex Alimentarius Commission. Food additives and contaminants / Joint FAO/WHO Food Standards Programme. – ALINORM 01/12A, 2001. – 289 p.
203. Determination of free and total fluoride in rain water using a continuous-flow system equipped with a fluoride ion-selective electrode detector / H. Hara, K. Yabuuchi, M. Higashida, M. Ogawa. // Anal. Chim. Acta. – 1998. – №1-3. – Р. 117–123.
204. Galvis-Sánchez A. C. Standard addition flow method for potentiometric measurements at low concentration levels: Application to the determination of fluoride in food samples / A. C. Galvis-Sánchez, J. Santos, A. O. S. S. Rangel. // Talanta. – 2015. – №133. – Р. 1–6.
205. Тёрёк Т. Эмиссионный спектральный анализ / Т. Тёрёк, Й. Мика, Э. Гегуш. – Москва: Мир, 1982. – 83 с.
206. Державна фармакопея України – Харків: Рірег, 2001. – 531 с.
207. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
208. Estefan S. F. Adsorption and desorption of cetyl trimethyl ammonium bromide in cationic flotation of quartz / S. F. Estefan. // Tenside. – 1976. – №1. – Р. 34–37.
209. Lee B.-H. Relationship between the micellization of ТТАВ and the solubilization of p-bromophenol in ТТАВ solution / B.-H. Lee. // Journal of the Korean Chemical Society. – 2013. – №6. – Р. 665–671.
210. Назаренко В. А. Триоксифлуорены / В. А. Назаренко, В. П. Антонович. – Москва: Наука, 1973. – 192 с.
211. Назаренко В. А. Установление химизма взаимодействия ионов многовалентных элементов с органическими реактивами / В. А. Назаренко. //

Органические реагенты в неорганическом анализе: труды комиссии по аналитической химии. – Саратов, 1969. – №16. – с. 57–60.

212. Черкесов А. И. Расчет  $\pi$ -электронной структуры некоторых фталексонов / А. И. Черкесов, В. Н. Рыжов. // Фталексоны. – Саратов, 1970. – с. 50–55.

213. Rather G.M. Conductometric and Viscometric Investigation of Cetylpyridinium Chloride in Water and in Aqueous Potassium Chloride / G.M. Rather, M. R. Islam. // Journal of Surface Science and Technology. – 1998. – №1-4. – P. 128–140.

214. Chung J.J. Solubilization of Alcohols in Aqueous Solution of Cetylpyridinium Chloride / J.J. Chung, S.W. Lee, Y.C. Kim. // Bull. Korean Chem. Soc. – 1992. – Vol. 13. – P. 647–649.

215. Investigating the micellization of the triton-X surfactants: A non-invasive fluorometric and calorimetric approach / S. Jaiswal, R. Mondal, D. Paul, S. Mukherjee. // Chemical Physics Letters. – 2016. – №646. – P. 18–24.

216. Россоти Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Ф. Россоти, Х. Россоти. – Москва: Книга по требованию, 2012. – 563 с.

217. Hirose K. A practical guide for the determination of binding constants / K. Hirose. // Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry. – 2001. – №3. – P. 193–209.

218. Rurack K. Fluorescence Quantum Yields: Methods of Determination and Standards / K. Rurack. // Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I. – Berlin, 2008. – (Springer Berlin Heidelberg). – (Springer Series on Fluorescence; № 5). – P. 101–145.

219. Critical review of the determination of photoluminescence quantum yields of luminescent reporters / [C. Würth, D. Geißler, T. Behnke and other]. // Anal. and Bioanal. Chem. – 1915. – №1. – P. 59–78.

220. Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements / [H. Ishida, S. Tobita, Y. Hasegawa and other]. // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – №21-22. – P. 2449–2458.

221. Rusakowicz R. A comparison of quinine bisulfate and 9,10-diphenylanthracene as fluorescence standards / A. C. Testa. // *Journal of Physical Chemistry*. – 1968. – №3. – P. 793-796.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1А. Паустовська А. Методи молекулярної спектроскопії для визначення оксалатів і тартратів / А. Паустовська, В. Сушко, Г. Бойко, Л. Зінько, О. Запорожець // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*. – Хімія. – 2014. – №1 (50). – С. 13-17.

2А. Паустовська А. С. Адсорбційно закріплена на силікагелі індикаторна система «La(III)-Алізаринкомплексон» для визначення флуориду в слині / А. С. Паустовська, Л. С. Зінько, О. А. Запорожець, В. В. Наконечна, О. С. Погребняк. // *Методы и объекты химического анализа*. – 2015. – Т. 10, № 2. – С. 53-60.

3А. Паустовська А. Адсорбційно закріплена на аеросилі індикаторна система "Zr(IV)-Арсеназо I" для визначення флуориду у воді, засобах догляду за ротовою порожниною та біоактивних добавках / А. Паустовська, О. Запорожець, К. Поліщук, А. Коноваленко // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*. – Хімія. – 2015. – №1(51). – С. 42-47.

4А. Zaporozhets O. A. Formation of the intensively fluorescent mixed-ligand complex of  $Zr(OH)_3^+$  with 3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone in the presence of fluoride / O. A. Zaporozhets, A. S. Paustovska, L. S. Zinko, V. I. Davydov // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2015. – 170. – P. 52-56.

5А. Zaporozhets O. A. A Simple and Sensitive Fluorescence Method for Fluoride Determination in Dietary Supplements, Fluorinated Salts, and Tea / O. A. Zaporozhets, A. S. Paustovska, L. S. Zinko, V. I. Davydov // *Food Analytical Methods*. – 2016. – Vol.9, №11 – P. 3193-3200.

6А. Спосіб флюоресцентного визначення фториду у розчині. Патент України на винахід № 107168. МПК G 01 N 21/64, G 01 N 33/14, G 01 N 33/18/

О. А. Запорожець, Л. С. Зінько, А. С. Паустовська №а 2013 13830; заявлено 28.11.13; надруковано 25.11.14, Бюл. № 22/2014.

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

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

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

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

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

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

13А. Бойко Г. І. 3,5,7,2',4'-пентагідроксифлавоон (морин) для люмінесцентного визначення тартрату / Г. І. Бойко, А. С. Паустовська, Л. С. Зінько,

О. А. Запорожець // Тези доповіді на 15-й Міжнародній конференції студентів та аспірантів, присвячена 200-річчю з дня народження Тараса Шевченка “Сучасні проблеми хімії”. – Київ, 2014. – С. 100.14.

14А. Зінченко Н. І. Різнолігандний комплекс Церію з алізаринкомплексом та флуоридом як індикаторна система для тест-визначення флуориду / Н. І. Зінченко, А. С. Паустовська, Л. С. Зінько, О. А. Запорожець // Тези доповіді Київської Конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції». – Київ, 2014. – С. 55.

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

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

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

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

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

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

## Додаток А

Оскільки ЦТМАБ є водорозчинною речовиною [207] досліджували його десорбцію [208] з поверхні силікагелю та аеросилу у водному розчині за оптимальних умов утворення РЛК La(III), Ce(III) з АК та флуоридом (рН=4,5; φ(ацетон)=4%). Для цього будували ГГ визначення ЦТМАБ за власним поглинанням. Аліквотні частини (0,13-2,60) мл  $2 \cdot 10^{-4}$  розчину ЦТМАБ (рН=3,5) додавали до мірних колб ємністю 5,0 мл, що вже містили 0,1 мл ацетону та 0,6 мл буферного розчину з рН 4,5 та доводили до мітки дистильованою водою, ретельно перемішували та реєстрували спектри поглинання отриманих розчинів. Як розчин порівняння використовували розчин, приготовлений аналогічно без додавання ЦТМАБ. При максимумі поглинання реагенту ( $\lambda=208$  нм) було отримано ГГ визначення ЦТМАБ:  $A_{208}=(5\pm 4) \cdot 10^{-2}+(4,3\pm 0,1) \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{ЦТМАБ}}$ , мкмоль/л (R=0,998).

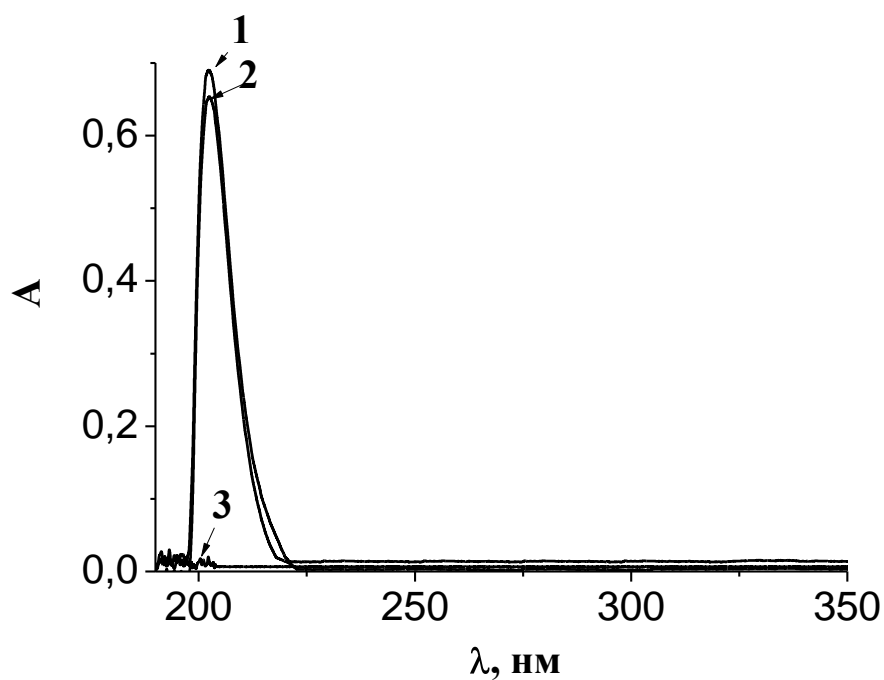
Десорбцію вивчали за статичних умов. Для цього 0,0200 г модифікованого ЦТМАБ аеросилу та силікагелю перемішували з 10 мл водно-ацетонового (φ(ацетон)=4%) розчину з рН=4,5±0,2 впродовж 5 хв. Розчин над осадом декантували, центрифугували впродовж 5 хв та реєстрували спектри його поглинання. Як розчин порівняння використовували такий самий розчин як при приготуванні ГГ. Результати наведено на рис. А.1. Ступінь десорбції ЦТМАБу розраховували за формулою:

$$R = \frac{V_{\text{ЦТМАБ, що перейшла у розчин}}}{V_{\text{ЦТМАБ, що залишилась на поверхні}}} \times 100\%$$

Ступінь десорбції ЦТМАБу за оптимальних умов утворення РЛК La(III), Ce(III) з АК та флуоридом з поверхні аеросилу становить (7±2)%, а з поверхні силікагелю (8±2)%.

Для порівняння дослідили також десорбцію нерозчинного у воді ТДАБ [209] з поверхні аеросилу у водному розчині за оптимальних умов вилучення комплексу Zr(IV) з Арсеназо I (рН=1,7). Дослідження проводили аналогічно до дослідження десорбції ЦТМАБ. Результати наведені на рис. А.1 свідчать про те,

ТДАБ не десорбується з поверхні аеросилу за оптимальних умов вилучення комплексу Zr(IV) з Арсеназо I.

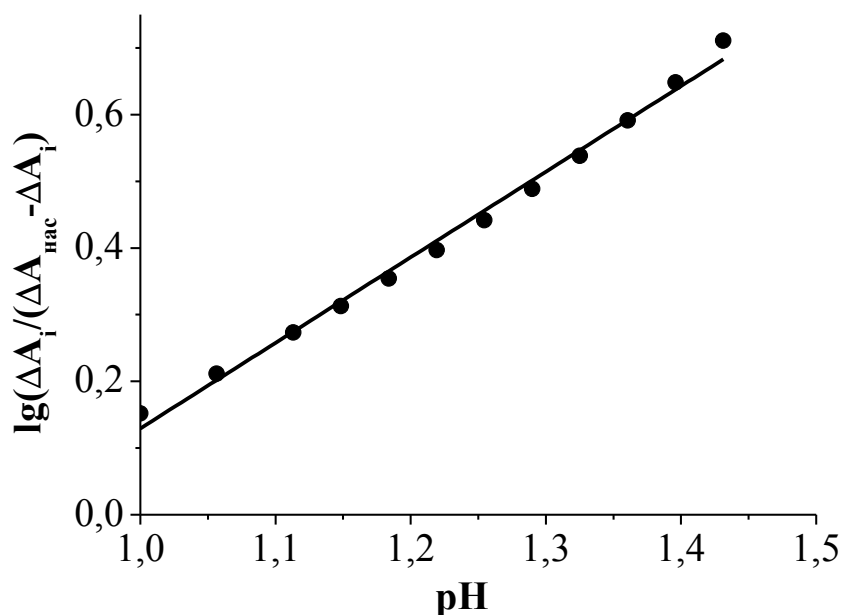


**Рис. А.1.** Спектри поглинання водно-ацетонового ( $\phi(\text{ацетон})=4\%$ ) розчину з  $\text{pH} = 4,5 \pm 0,2$  (1,2) та водного розчину з  $\text{pH} = 1,7 \pm 0,2$  (3) після перемішування з модифікованим ЦТМАБом силікагелем (1), та аеросилом (2), модифікованим ТДАБом аеросилом (3).

### Додаток Б

При комплексоутворенні Zr(IV) з Ар I, для встановлення форм реагентів, у яких вони входять до складу комплексу, застосували методи Бента та Френча і Назаренка.

Для встановлення кількості протонів, що виділяються під час проходження реакції комплексоутворення обробляли другу висхідну залежності оптичної густини комплексу від рН (рис. 3.5) методом Бента та Френча [146]. В білогарифмічних координатах отримано лінійну залежність (рис. Б.1), рівняння прямої має вигляд:  $\lg \Delta A_i / (\Delta A_{\text{нас}} - \Delta A_i) = -(1,11 \pm 0,04) + (1,25 \pm 0,03) \cdot \text{pH}$ . Тангенс кута нахилу становить 1,25. Отримане значення є нецілочисельним через знаходження реагенту у кількох протолітичних формах за оптимальних умов проведення реакції.



**Рис. Б.1.** Залежність  $\lg \Delta A_i / (\Delta A_{\text{нас}} - \Delta A_i)$  від рН. Дані з рис. 3.5.  $\Delta A_i = A_i - A_i^{\text{хол}}$ ;  $\Delta A_{\text{нас}} = A_{\text{нас}} - A_{\text{нас}}^{\text{хол}}$ , де  $A_i$ ,  $A_{\text{нас}}$  та  $A_i^{\text{хол}}$ ,  $A_{\text{нас}}^{\text{хол}}$  – поглинання комплексу та реагенту при 575 нм при певній концентрації реагенту та в насиченні, відповідно

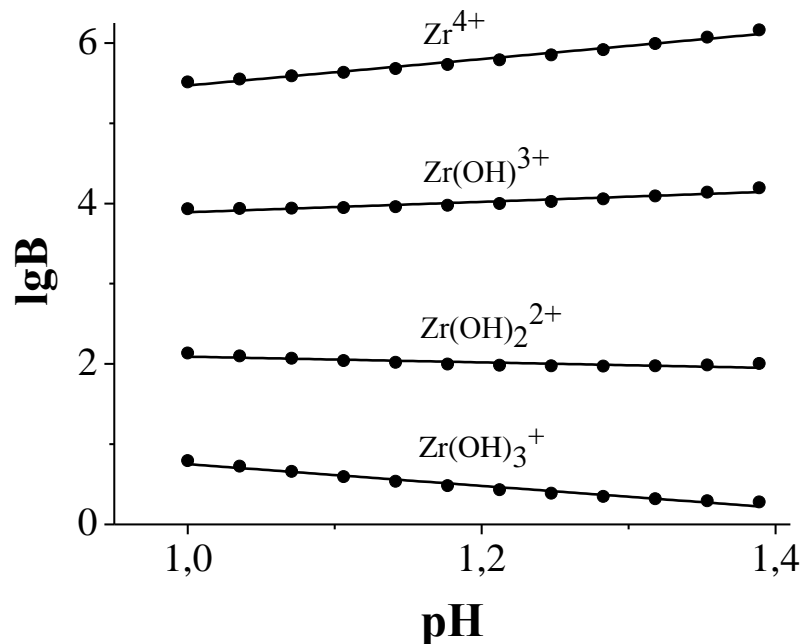
Для встановлення гідроксоформи Zr(IV), у якій метал входить до складу комплексу, обробляли другу висхідну залежності оптичної густини комплексу від

pH (рис. 3.5) методом Назаренка [210, 211]. Розглядали катіонні гідроксоформи Zr(IV):  $Zr^{4+}$ ,  $Zr(OH)^{3+}$ ,  $Zr(OH)_2^{2+}$ ,  $Zr(OH)_3^+$ . Отримані залежності наведено на рис.

Б.2, рівняння прямих мають вигляд:

- 1)  $Zr^{4+}$ :  $\lg B = (3,82 \pm 0,09) + (1,65 \pm 0,07) \cdot \text{pH}$ ,  $R = 0,9795$ ;
- 2)  $Zr(OH)^{3+}$ :  $\lg B = (3,24 \pm 0,09) + (0,65 \pm 0,07) \cdot \text{pH}$ ,  $R = 0,8794$ ;
- 3)  $Zr(OH)_2^{2+}$ :  $\lg B = (2,45 \pm 0,09) - (0,35 \pm 0,07) \cdot \text{pH}$ ,  $R = 0,6816$ ;
- 4)  $Zr(OH)_3^+$ :  $\lg B = (2,10 \pm 0,09) - (1,35 \pm 0,07) \cdot \text{pH}$ ,  $R = 0,9699$ .

З отриманих залежностей нам необхідно обрати ту, що має від'ємний нахил та є більш лінійною [210, 211]. Таким вимогам відповідає 4 рівняння. Отже, до складу комплексу Zr(IV) входить у вигляді  $Zr(OH)_3^+$ .



**Рис. Б.2.** Залежність  $\lg B$  від pH. Дані з рис. 3.5.  $B = \frac{\Delta A_i / \Delta A_{\text{нас}} \times C_{Zr(IV)} \times N}{[Zr(OH)_i] \times (C_X - \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{\text{нас}}} \times C_{Zr(IV)})}$ ,

$\Delta A_i = A_i - A_i^{\text{хол}}$ ;  $\Delta A_{\text{нас}} = A_{\text{нас}} - A_{\text{нас}}^{\text{хол}}$ , де  $A_i$ ,  $A_{\text{нас}}$  та  $A_i^{\text{хол}}$ ,  $A_{\text{нас}}^{\text{хол}}$  – поглинання комплексу та реагенту при 575 нм при певній концентрації реагенту та в насиченні, відповідно.

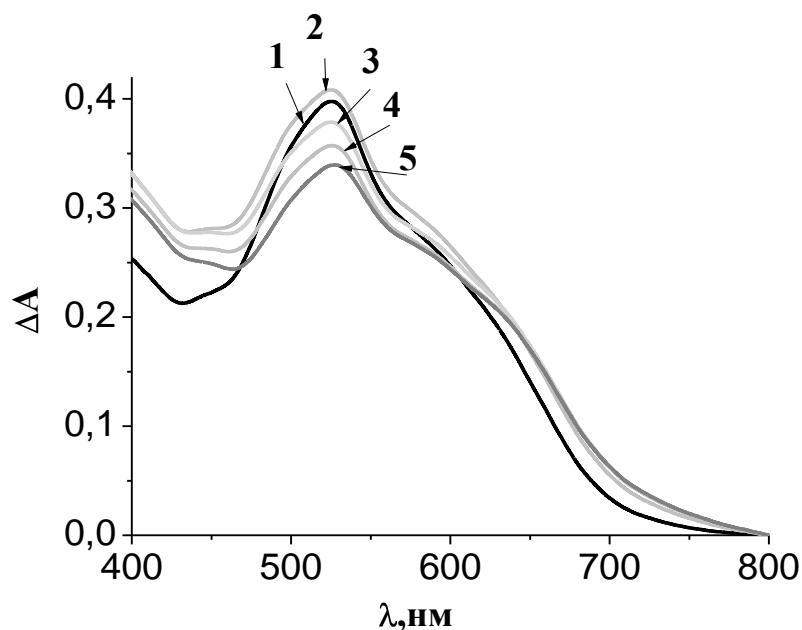
Таким чином, враховуючи домінуючі форми реагенту та металу за оптимальних умов (pH=4,5) утворення комплексу (рис. 3.12 та 3.3), а також дані літератури щодо координації Zr(IV) до Арсеназо I можна запропонувати, що в

результаті комплексоутворення Zr(IV) з Арсеназо I, відбувається заміщення двох протонів у молекулі реагенту та витіснення однієї гідроксо-групи з координаційної сфери металу з подальшим утворенням циклів [212]. За методом Бента та Френча ми бачимо витіснення 1,25 протонів, що є близьким до 1 і обумовлене існуванням реагенту у кількох протолітичних формах за оптимального рН (рис. 3.12), а витіснення другого протону відбувається без зміни рН середовища внаслідок утворення молекули води з витісненою гідроксо-групою з металу.

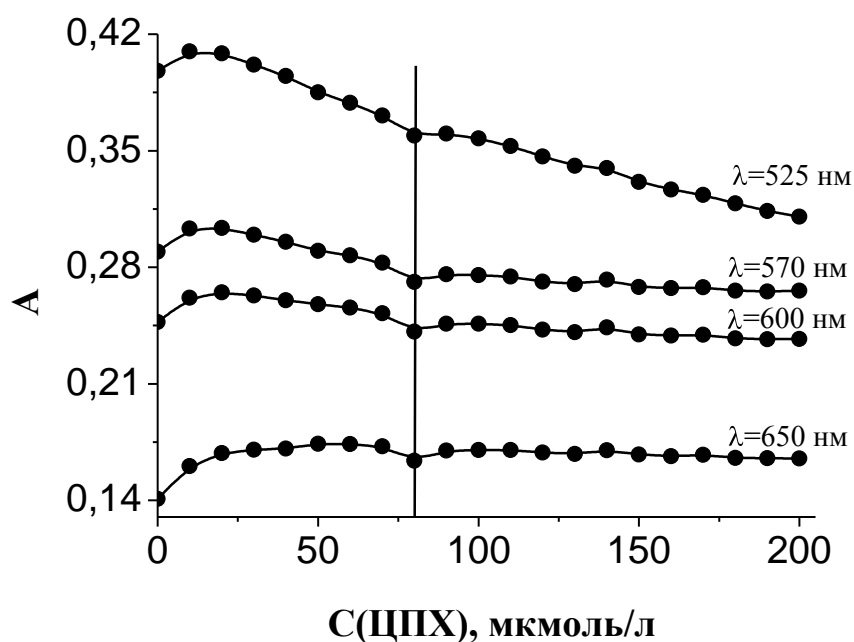
## Додаток В

Значення заряду комплексу утвореного при взаємодії  $Zr(IV)$  з Арсеназо I у розчині при  $pH=1,7$  встановлювали шляхом титрування розчину комплексу катіонною поверхнево-активною речовиною (ПАР) – цетилпіридиній хлоридом [213; 214] (ЦПХ) у присутності неіоногенної ПАР – Triton X 114 [215] з концентрацією вище критичної концентрації міцелоутворення зі спектрофотометричним детектуванням. При поступовому додаванні ЦПХ до розчину комплексу відбувається поетапна компенсація негативного заряду комплексу позитивним зарядом ЦПХ, що становить «+1». Зсув спектрів поглинання комплексу (рис. В.1) у присутності ЦПХ в довгохвильову область та наявність кількох ізобестичних точок свідчить про утворення у розчині різних іонних асоціатів. На рис. В.2 наведена залежність інтенсивності поглинання комплексу при кількох довжинах хвиль від концентрації ЦПХ у розчині. Враховуючи складність системи, що зумовлена знаходженням Арсеназо I у кількох протолітичних формах та можливістю існування кількох комплексних сполук  $Zr(IV)$  з Арсеназо I за оптимального  $pH$ , з рис. Д4.2 можна зробити висновок, що домінує у системі комплекс із значенням заряду «-3».

Для встановлення значення зарядів ОЛК та РЛК у системах « $Zr(IV)$ -Морин-флуорид/оксалат» використали підхід описаний вище, але із флюоресцентним детектуванням. З рис. В.3 бачимо, що при додаванні розчину ЦПХ до розчину комплексу  $Zr(IV)$  з Морином, аналітичний відгук не змінюється (крива 1); до розчину комплексу  $Zr(IV)$  з Морином та флуоридом, флюоресценція комплексу збільшується до моменту досягнення співвідношення комплекс:ЦПХ~1:1, а потім не змінюється (крива 3); до розчину комплексу  $Zr(IV)$  з Морином та оксалатом, флюоресценція комплексу збільшується до моменту досягнення співвідношення комплекс:ЦПХ~1:1, потім зменшується до моменту досягнення співвідношення комплекс:ЦПХ~1:2, а потім не змінюється (крива 2).

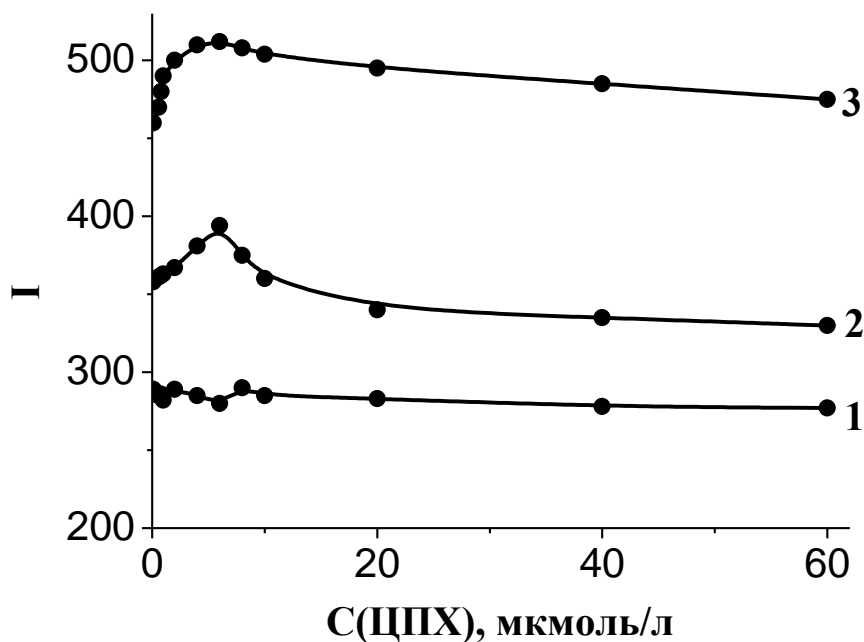


**Рис. В.1.** Спектри поглинання розчину комплексу Zr(IV) з Арсеназо I у присутності Triton X114 та цетилпіридиній хлориду. рН=1,7; концентрація, ммоль/л: комплексу – 0,03; Triton X 114 – 2; цетилпіридиній хлорид – 0 (1), 20 (2), 60 (3), 100 (4), 140 (5);  $\Delta A = A - A_{800}$ , де  $A$  та  $A_{800}$  – поглинання в кожній точці та при 800 нм, відповідно



**Рис. В.2.** Залежність поглинання розчину комплексу Zr(IV) з Арсеназо I при різних довжинах хвиль від концентрації цетилпіридиній хлориду. рН=1,7; концентрація, ммоль/л: комплексу – 0,03; Triton X 114 – 2;  $\Delta A_{525} = A_{525} - A_{800}$ , де  $A_{525}$  та  $A_{800}$  – поглинання при 525 та 800 нм, відповідно

Отримані результати свідчать про те, що комплекс Zr(IV) з Морином не заряджений і у системі не відбувається утворення іонних асоціатів; комплекс Zr(IV) з Морином та флуоридом заряджений «-1», а комплекс Zr(IV) з Морином та оксалатом – «-2». При цьому негативно заряджені РЛК утворюють з катіонною поверхнево-активною речовиною іонні асоціати, інтенсивність флюоресценції яких відрізняється від інтенсивності флюоресценції РЛК.



**Рис. В.3.** Флюоресценція комплексу Zr(IV) з Морином (1) у присутності оксалату (2) і флуориду (3) залежно від концентрації ЦПХ.  $C(\text{комплексів})=6$  мкмоль/л;  $pH=1,0$

## Додаток Д

Формулу для розрахунку константи утворення [216, 217] комплексу  $Ce_2L_2H^-$  можна представити наступним чином:

$$\beta_{221} = \frac{[Ce_2L_2H^-]}{[Ce^{3+}]^2 \times [L^{3-}]^2 \times [H^+]}, \quad (1)$$

Враховуючи, що  $C_{Ce(III)} = \frac{\Delta A_{нас}}{\varepsilon \cdot l}$ , а  $[Ce_2L_2H^-] = \frac{\Delta A_i}{\varepsilon \cdot l}$ , рівноважну концентрацію комплексу можна обчислити використовуючи вираз:

$$[Ce_2L_2H^-] = C_{Ce(III)} \times \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{нас}} \quad (2)$$

Рівняння матеріального балансу для  $Ce(III)$  і АК можна представити наступним чином:

$$C_{Ce(III)} = [Ce^{3+}] + 2[Ce_2L_2H^-] \Rightarrow [Ce^{3+}] = C_{Ce(III)} \times \frac{\Delta A_{нас} - 2\Delta A_i}{\Delta A_{нас}} \quad (3)$$

$$C_L = [H_4L] + [H_3L^-] + 2[Ce_2L_2H^-] \Rightarrow [L^-] = (C_L - 2 \times C_{Ce(III)} \times \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{нас}}) \times \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4}}{[H^+]^4 + K_{a1} \times [H^+]^3}, \quad (4)$$

де  $K_{a1}^{AK}$ ,  $K_{a2}^{AK}$ ,  $K_{a3}^{AK}$  – константи дисоціації АК [13].

Підставивши отримані вирази для обчислення з рівнянь рівноважних концентрацій (2 – 4) у вираз (1), отримуємо формулу обчислення константи утворення комплексу  $Ce_2L_2H^-$ :

$$\beta_{221} = \frac{\Delta A_i \times \Delta A_{нас} \times [H^+]^5 \times ([H^+] + K_{a1})^2}{C_{Ce(III)} \times (\Delta A_{нас} - 2\Delta A_i)^2 \times (C_L - 2C_{Ce(III)} \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{нас}})^2 \times (K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4})^2}.$$

Формулу для розрахунку константи утворення комплексу  $Ce_2L_2^{2-}$  можна представити наступним чином:

$$\beta_{220} = \frac{[Ce_2L_2H^-]}{[Ce^{3+}]^2 \times [L^{3-}]^2}. \quad (5)$$

Підставивши отримані вирази для обчислення з рівнянь рівноважних концентрацій (2 – 4) у вираз (5), отримуємо формулу обчислення константи утворення комплексу  $Ce_2L_2^{2-}$ :

$$\beta_{220} = \frac{\Delta A_i \times \Delta A_{нас} \times [H^+]^6 \times ([H^+] + K_{a1})^2}{C_{Ce(III)} \times (\Delta A_{нас} - 2\Delta A_i)^2 \times (C_L - 2C_{Ce(III)} \frac{\Delta A_i}{\Delta A_{нас}})^2 \times (K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4})^2}.$$

Таблиця Д.1.

Результати обчислення констант утворення комплексів Се(III) з АК.

$$\Delta A_{\text{нас}}=0,253; \text{pH}=4,5; C_{\text{Ce(III)}}= 50,0 \text{ мкмоль/л}$$

## Комплекс CeLH

№	$C_{\text{АК}},$ мкМ	$\Delta A_i$	lgK	№	$C_{\text{АК}},$ мкМ	$\Delta A_i$	lgK
1	11,3	0,055	26,55	8	47,7	0,192	26,25
2	15,4	0,074	26,53	9	51,7	0,202	26,28
3	19,4	0,092	26,45	10	55,8	0,212	26,32
4	23,4	0,109	26,37	11	59,8	0,220	26,38
5	31,5	0,140	26,27	12	63,8	0,228	26,46
6	35,6	0,154	26,25	13	67,9	0,234	26,56
7	39,6	0,168	26,24	14	71,9	0,240	26,71
<b>S</b>			<b>lgK<sub>сер</sub></b>			<b><math>\Delta</math>lgK<sub>сер</sub></b>	
0,15			26,39			0,03	

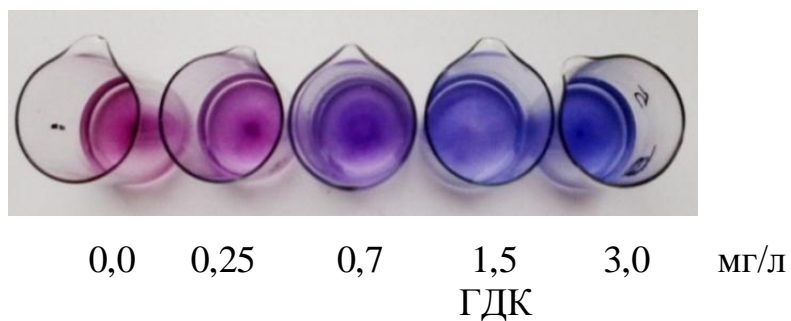
Комплекс Ce<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sup>-</sup>

№	$C_{\text{АК}},$ мкМ	$\Delta A_i$	lgK	№	$C_{\text{АК}},$ мкМ	$\Delta A_i$	lgK
1	11,3	0,055	51,0	8	47,7	0,192	50,7
2	15,4	0,074	51,2	9	51,7	0,202	50,6
3	19,4	0,092	51,5	10	55,8	0,212	50,5
4	23,4	0,109	52,0	11	59,8	0,220	50,5
5	31,5	0,140	52,0	12	63,8	0,228	50,5
6	35,6	0,154	51,4	13	67,9	0,234	50,5
7	39,6	0,168	51,1	14	71,9	0,240	50,5
<b>S</b>			<b>lgK<sub>сер</sub></b>			<b><math>\Delta</math>lgK<sub>сер</sub></b>	
0,53			51,0			0,3	

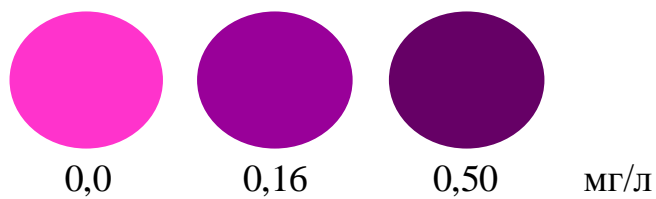
Комплекс Ce<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>2-</sup>

№	$C_{\text{АК}},$ мкМ	$\Delta A_i$	lgK	№	$C_{\text{АК}},$ мкМ	$\Delta A_i$	lgK
1	11,3	0,055	46,5	8	47,7	0,192	46,2
2	15,4	0,074	46,7	9	51,7	0,202	46,1
3	19,4	0,092	47,0	10	55,8	0,212	46,0
4	23,4	0,109	47,5	11	59,8	0,220	46,0
5	31,5	0,140	47,5	12	63,8	0,228	46,0
6	35,6	0,154	46,9	13	67,9	0,234	46,0
7	39,6	0,168	46,6	14	71,9	0,240	46,0
<b>S</b>			<b>lgK<sub>сер</sub></b>			<b><math>\Delta</math>lgK<sub>сер</sub></b>	
0,53			46,5			0,3	

## Додаток Е



**Рис. Е.1.** Візуальна тест-шкала для визначення  $F^-$  з використанням сорбованого на С6 комплексу  $Ce_2L_2F_2^{4-}$



**Рис. Е.2.** Візуальна тест-шкала для визначення  $F^-$  з використанням сорбованого на С7 комплексу  $La_2L_2F_2^{4-}$

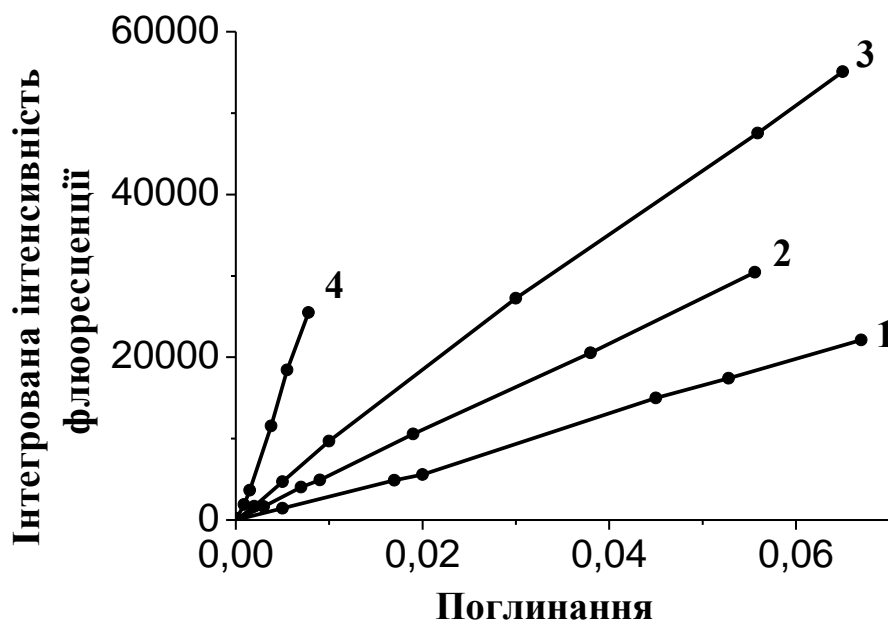
### Додаток Ж

Квантовий вихід флюоресценції комплексів Zr(IV) з Морином, Zr(IV) з Морином та флуоридом, Zr(IV) з Морином та оксалатом в 0,1 моль/л HCl та 24% етанолі встановлювали згідно [218-220]. Як стандарт обрали хініну сульфат [218, 221] в 0,10 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, оскільки він поглинає при довжині хвилі збудження комплексів ( $\lambda_{36}$ =420 нм) та випромінює у тій же області. Готували сім розчинів стандарту та досліджуваних зразків із концентрацією: 0; 0,4; 0,6; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 мкмоль/л. Вимірювали поглинання отриманих розчинів при довжині хвилі збудження. Усі досліджувані зразки відповідали критерію інтенсивності поглинання не більше 0,1. Вимірювали інтенсивність флюоресценції отриманих розчинів і розраховували інтегральну інтенсивність флюоресценції (площу флюоресцентного піку).

Будували залежність інтегральної інтенсивності флюоресценції від поглинання (рис. Ж.1). Відносний квантовий вихід комплексу обчислювали за формулою:

$$\Phi_x = \Phi_{ст} \times \left( \frac{\text{tg}\alpha_x}{\text{tg}\alpha_{ст}} \right),$$

де  $\Phi_x$ ,  $\Phi_{ст}$  – квантовий вихід досліджуваного комплексу та стандарту [218] відповідно;  $\text{tg}\alpha_x$ ,  $\text{tg}\alpha_{ст}$  – кути нахилу отриманих залежностей для досліджуваного комплексу та стандарту відповідно. У даній формулі не вносили поправку на ступені заломлення води та етилового спирту, оскільки вони близькі за значеннями [73]. Отримали значення квантових виходів флюоресценції 0,052; 0,13; 0,084 для комплексів Zr(IV) з Морином, Zr(IV) з Морином та флуоридом, Zr(IV) з Морином та оксалатом відповідно.



**Рис. Ж.1.** Залежність інтегральної інтенсивності флюоресценції сполук від їх поглинання. Комплекси: Zr(IV) з Морином (1), Zr(IV) з Морином та оксалатом (2), Zr(IV) з Морином та флуоридом (3); хініну сульфат (4)

$$1) Y = (-5 \pm 3) \cdot 10^2 + (33,7 \pm 0,7) \cdot 10^4 \cdot X; R = 0,998;$$

$$2) Y = (7 \pm 8) \cdot 10 + (54,5 \pm 0,3) \cdot 10^4 \cdot X; R = 0,999;$$

$$3) Y = (5 \pm 3) \cdot 10^2 + (84,4 \pm 0,8) \cdot 10^4 \cdot X; R = 0,999;$$

$$4) Y = (6 \pm 4) \cdot 10^2 + (33,4 \pm 0,9) \cdot 10^5 \cdot X; R = 0,998.$$