

В. Лесняк, д-р хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) использован для определения фосфора в ферросплавах и легатурах. Показано, что этот экспресс-метод аналитического определения содержания фосфора имеет ряд преимуществ по сравнению с хорошо известным спектрофотометрическим методом. Корректность полученных результатов электронно-зондового микроанализа определяли методом "еведено-найдено". Удовлетворительное соответствие между результатами РСМА и данными, полученными по стандартной спектрофотометрической методике, подтверждает их достоверность. РСМА характеризуется достаточной точностью, что достигается путем подбора вещества-стандарта, которое обеспечивает учет матричного эффекта, и воспроизводимостью результатов измерений. РСМА целесообразно использовать для определения микроколичеств фосфора в промышленных высоколегированных сплавах с целью контроля качества их производства.

Ключевые слова: электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, экспресс-анализ, определение фосфора.

V. Lisnyak, Dr,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

ELECTRON PROBE MICROANALYSIS AND ITS APPLICATION FOR ANALYTICAL DETERMINATION OF PHOSPHORUS

Electron probe X-ray microanalysis (EPMA) has been used to determine the content of phosphorus in the ferroalloys and the iron master alloys. This analytical method is useful for the express determination of phosphorus and has several advantages if compared with the well-known colorimetric method, which is achieved by adjusting the standard substance, the latter is used to keep the matrix effect. It has been determined that standards for the quantitative determination of phosphorus by EPMA should be homogeneous on the distribution of phosphorus in their volume, should have a clearly defined stoichiometry and should be characterized by high stability on the impact of high-energy electrons. These standards could be vitreous or crystalline; however, they should possess sufficient hardness and fracture toughness. The last determine the conditions of standards polishing, which is a technological operation that should be performed in order to minimize the influence of the surface topography on the results of microanalysis. These conditions, among the investigated materials, is the best suited to the plates of single crystal synthetic monazite CePO₄, which is a typical representative of the final stoichiometric number of mineralogical row and belongs to a broad family of refractory thermostable complex transition metal oxides. It is shown that the express WDS-EPMA method in the presence of an appropriate standard allows analytical determination of phosphorus in ferroalloys and ligatures and has significant advantage over spectrophotometric methods due to the rapid and nondestructive testing of alloys composition. Satisfactory agreement between the results of analysis that is conducted by using the WDS-EPMA method and standard spectrophotometric method confirms these data validity. The WDS-EPMA method has sufficient accuracy and shows reproducibility of the measurements. By using the WDS-EPMA method, 0.04-0.15 wt. % of phosphorus can be determined in the industrial ferroalloys. The data obtained allowed to apply this analytical technique for express analysis of trace phosphorus in industrial ferroalloys and the iron master alloys in order to control their production grade.

Key words: electron probe X-ray microanalysis, express analysis, determination of phosphorus.

УДК 543.068.8:547.466

С. Бучик, студ.
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
О. Іщенко, д-р хім. наук
Інститут органічної хімії НАН України, Київ,
О. Тананайко, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ НА ПОВЕРХНІ ГІБРИДНИХ ПЛІВОК

Показана можливість модифікації поверхні гібридних плівок на основі SiO₂, та катіонообмінних поліелектролітів поліметиновими барвниками класу NH-ціанінів. Встановлені оптимальні умови іммобілізації барвників та на прикладі хлору продемонстрована перспективність застосування гібридних плівок, модифікованих ціаніновими барвниками, для сорбційно-люмінесцентного визначення окисників.

Ключові слова: золь-гель синтез, гібридні плівки, діоксид силіцію, поліметинові барвники

Вступ. Актуальним питанням аналітичної хімії є розробка чутливих елементів оптичних сенсорів для експресного визначення забрудників в об'єктах довкілля. Золь-гель технологія знаходить широке застосування в одержанні матриць для чутливих елементів таких сенсорів [1, 2]. Плівкові покриття на основі діоксиду силіцію, отримані за золь-гель технологією, є одними із перспективних та зручних у роботі матеріалів, завдяки своїй стійкості, прозорості у видимому діапазоні світла, міцному закріпленню реагентів на поверхні та можливістю впливати на сорбційні властивості матеріалів шляхом варіювання умов синтезу [3]. На отриманих таким шляхом поверхнях можна іммобілізувати аналітичні органічні реагенти. Введення в золь оксиду силіцію органічних модифікаторів, а саме поліелектролітів (ПЕ), дає можливість одержати стійкі гібридні плівки, що поєднують переваги жорсткої матриці та іонообмінні властивості органічних полімерних матеріалів і здатні концентрувати протилежно заряджені молекули [4]. Раніше нами було показано, що введення у золь оксиду силіцію полімерних сульфокислот, а саме, полівініл сульфокислоти (ПВСК) та полістирол сульфокислоти (ПССК), дає можливість отримати гібридні

дні плівки (SiO₂-ПЕ) з катіонообмінними властивостями і закріпити на їх поверхні катіонні ціанінові барвники. На основі таких модифікованих гібридних плівок було розроблено чутливий елемент оптичного сенсору для визначення формальдегіду [5, 6].

Важливими характеристиками хімічних сенсорів є швидкість появи і відтворюваність аналітичного відгуку, їх чутливість і селективність до аналіту. Суттєву роль в забезпеченні цих вимог відіграє структурованість та поруватість поверхні чутливого елементу. Таким вимогам відповідають гібридні покриття на основі SiO₂. Введення структуруючих темплатів, молекул поверхнево активних речовин (ПАР), в золь оксиду силіцію в процесі синтезу таких покриттів дозволяє варіювати топографію поверхні [7]. Це відбувається за рахунок утворення мезопоруватої однорідної структури після вимивання молекул ПАР з поверхні утворених плівок. Розмір пор можна корегувати шляхом зміни типу і природи ПАР [6, 11, 12]. Нами раніше було досліджено вплив nПАР Tween 20 (розгалуженої будови) і триблок сополімеру Pluronic F 127 (лінійної будови) та їх сумішей на сорбцію ціанінових барвників гібридними плівками на основі SiO₂ [4, 5]. Найефективніше

сорбція барвників відбувається плівками, одержаними у присутності суміші нПАР Tween 20 і Pluronic F 127. Згідно результатів скануючої електронної мікроскопії за цих умов спостерігається найбільш упорядкована структура SiO₂-ПЕ, середній діаметр пор сягає 7 нм [5, 6, 10]. Залишається не з'ясованим питання повноти вилучення темплатів нПАР з таких гібридних плівок.

У роботі досліджено сорбцію катіонних поліметинових барвників класу NH-ціанінів, що відрізняються довжиною поліметинового ланцюга, гібридними плівками SiO₂-ПЕ. Барвники даного класу мають люмінесцентні властивості та високі молярні коефіцієнти поглинання. Спектральні характеристики досліджених барвників залежать від природи мікрооточення, зокрема гідрофобних властивостей середовища [8, 9]. Таким чином, поліметинові барвники можуть бути перспективними оптичними зондами при дослідженні поверхні гібридних плівок, що синтезовані у присутності нПАР. Чутливість барвників до дії окисників відкриває перспективи їх застосування в окисно-відновних реакціях [8].

Метою даної роботи була оптимізація умов одержання гібридних плівок на основі діоксиду силіцію у присутності нПАР Tween 20, Pluronic F 127 та суміші ПЕ полівінілсульфофосфатної і полістиролсульфофосфатної за сорбцією поліметинових барвників, дослідження спектроскопічних властивостей цих барвників на поверхні плівок, синтезованих у присутності різних концентрацій нПАР, та подальше застосування гібридних плівок, модифікованих поліметиноними барвниками, для визначення окисників.

Об'єкти та методи досліджень. У роботі використовували: бідистильовану воду; тетраетоксисилан (ТЕОС) "Aldrich"; водно-етанольні (1:10) розчини NH-ціанінових барвників з концентрацією 2·10⁻⁴ моль/дм³ з брутто-формулою [C₂₄H₂₆N₂]⁺BF₄⁻ (барвник №1), брутто-формулою [C₂₆H₂₈N₂]⁺BF₄⁻ (барвник №2) та брутто-формулою [C₂₈H₃₀N₂]⁺BF₄⁻ (барвник № 3) [8]. Як поліелектроліти використовували 4%-ий розчин ПВСК та 5%-ий розчин ПССК "Aldrich" (суміш в об'ємному співвідношенні ПВСК : ПССК = 2 : 1). Як нПАР використову-

вали адукт монолаурата сорбітану Tween 20 (Merck) та триблок-сополімеру (ТБС) типу Pluronic F-127(Merck). Для створення необхідного рН використовували хлорводневі і сульфатну кислоти.

Спектри поглинання та оптичну густину розчинів та композитних плівок, модифікованих барвниками, вимірювали на спектрофотометрі СФ-46, кислотність розчинів контролювали рН-метром "Иономер И-130" (Росія), люмінесцентні характеристики у розчині та на поверхні плівок вимірювали за допомогою люмінесцентного спектрометра Perkin Elmer LS-55 (Великобританія).

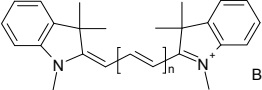
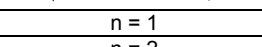
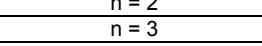
Методи експерименту. Плівки на основі SiO₂ одержували за золь-гель технологією, застосовуючи кислотний гідроліз ТЕОС у присутності структуруючих темплатів нПАР Tween 20 і Pluronic F-127, а також суміші ПЕ: полівінілсульфофосфатної (ПВСК) і полістиролсульфофосфатної (ПССК) у масовому співвідношенні ПССК:ПВСК=0,65:1,00 (% мас.). Золь наносили на покриті скельця, розміром 2,5×2,5 см за процедурою "spin-coating" [12–14]. Золь на поверхні висувували протягом 10–12 год на повітрі і отримували тонкі прозорі плівки (SiO₂-ПЕ), які перед використанням витримували у суміші вода : етанол = 3 : 7 (об'ємні співвідношення) для видалення темплатів нПАР та незв'язаних ПЕ.

Імобілізацію барвників на SiO₂-ПЕ проводили з водно-спиртових розчинів=1 : 9 (об'ємні співвідношення). Скло з нанесеною плівкою занурювали на 30–40 хв у 10 мл 3·10⁻⁶ моль/дм³ розчину барвника при рН 4–9. Далі скло з плівкою виймали, висувували на повітрі та вимірювали його оптичну густину, використовуючи як порівняння не модифіковане скло.

Результати та їх обговорення. В спектрах поглинання розчинів досліджених поліметинових барвників, спостерігається батохромний зсув максимуму зі зростанням кількості метинових груп між похідними індольних угруповань, в результаті збільшення ланцюга супротивлення в молекулі барвника (табл.1). Зміна рН в діапазоні 2–9 практично не впливає на спектральні характеристики розчинів.

Таблиця 1

Деякі характеристики використаних у роботі NH-ціанінових барвників

№ барвника	Загальна формула барвників	Mr, г/моль	λ _{max} , нм	Оптимальне рН _{сорбції}	Максимальна ємність SiO ₂ -ПЕ, за барвниками, мкмоль/г
1	 n = 1	444,33	545	4-7	5,0±0,2
2	 n = 2	470,37	640	4-7	*
3	 n = 3	496,40	742	**	-

*- моношар не утворюється.

**-сорбція не спостерігається.

З трьох досліджених барвників, поверхню гібридних плівок SiO₂-ПЕ краще сорбують барвники № 1 та № 2. Барвник № 3, що має найбільшу кількість метинових груп, з водно-етанольного розчину не сорбується. Сорбція перших двох барвників відбувається в діапазоні рН 4-7. Рівновага сорбції досягається за 60 та 35 хв контакту гібридної плівки з розчинами барвника № 1 та № 2 відповідно. Ізотерми сорбції барвників № 1 і 2 наведено на рис.1. На ізотермі сорбції барвника № 1 (рис. 1А) помітна полого ділянка, що свідчить про утворення моношару на поверхні SiO₂-ПЕ (рис. 1А). Для барвника № 2 ділянка моношару не спостерігається, що можна пояснити сорбцією полішарів на поверхні плівки внаслідок більшої агрегації молекул барвника. Останнє підтверджується помітним вимиванням барвника № 2 з поверхні SiO₂-ПЕ водою. Вимивання барвника № 1 і 2 з поверхні SiO₂-ПЕ складає відповідно 0,5 та 10%.

Надалі дослідження проводились з найбільш гідрофільним серед досліджуваного ряду барвником № 1.

Досліджено вплив концентрації та типу нПАР в золі оксиду силіцію на сорбцію барвника № 1 гібридними плівками. Як темплат обрано нПАР розгалуженої структури Tween 20 і триблок сополімер Pluronic F 127 лінійної будови. Результати наведені у табл. 2. Найменша сорбційна ємність за барвником спостерігається для плівок, синтезованих у відсутності нПАР.

При додаванні у золь оксиду силіцію Tween 20 на рівні 0,2 ккм, ємність отриманих плівок SiO₂-ПЕ за барвником збільшується у 4 рази. Це може свідчити про кращу структурованість поверхні і збільшення діаметру пор плівок SiO₂-ПЕ, синтезованих у присутності структуруючого темплату [10, 15]. Ємність за барвником дещо збільшується при зростанні концентрації Tween 20 у золі до 500 ккм. При цьому значно зменшується

вимивання барвника водою з поверхні. Максимальна ємність за барвником (5 мкмоль/г), спостерігається для гібридних плівок, отриманих у присутності суміші нПАР (Tween 20 та Pluronic F-127) у молярному співвідношенні 14:1. Отримані дані корелюють з раніше одержаними результатами сорбції ціанінових барвників

плівками SiO₂-ПЕ [5, 6]. Це пов'язано з утворенням плівок регулярної структури з найбільшим серед досліджених діаметром пор, що забезпечує кращу доступність іонообмінних груп ПЕ для молекул барвника. Слід відмітити найменше вимивання барвника з поверхні таких плівок.

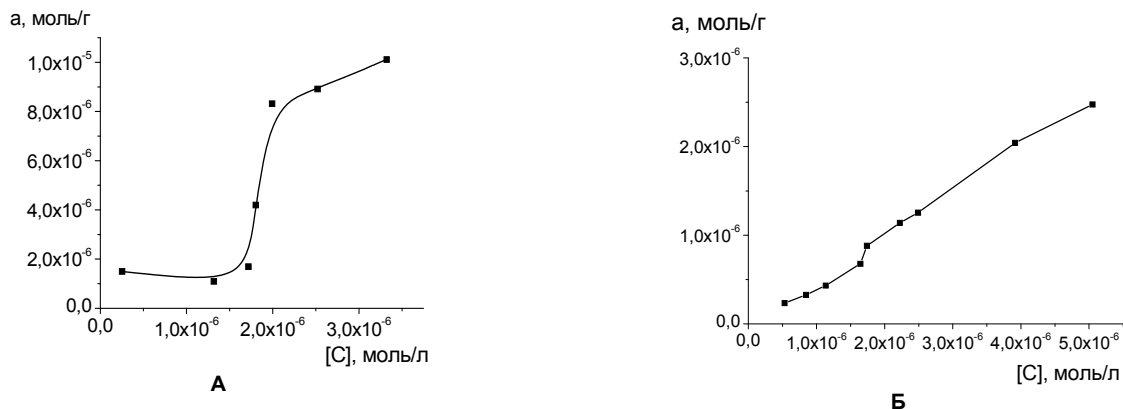


Рис. 1. Ізотерми сорбції барвника № 1 (А) та барвника № 2 (Б) гібридними плівками SiO₂-ПЕ, V_{водн.фаз.} = 15 мл, рН 6, m_{плівки} = 17±0,3мг. Плівки отримані в присутності нПАР (C(Tween 20)=1·10⁻⁴моль/дм³) та ПЕ у масовому співвідношенні ПССК:ПВСК=0,65:1,00 (% , мас.)

Таблиця 2

Вплив нПАР на сорбцію та вимивання барвника №1 з поверхні SiO₂-ПЕ

Тип нПАР	Концентрація нПАР у золі, моль/дм ³	Ємність за барвником a _{max} , мкмоль/г	Ступінь вимивання барвника,(%)
Без ПАР	-	0,5	2,0
Tween 20	1·10 ⁻⁴	2,0	2,2
Tween 20	3,5·10 ⁻²	2,7	0,4
Pluronic F 127	5·10 ⁻³	1,1	< 0,1
Pluronic F 127:Tween 20	3,5·10 ⁻² : 2,5·10 ⁻³	5,0	0,1

Порівняно спектральні характеристики барвника у розчині і на поверхні у відсутності і присутності нПАР. Спектри поглинання водно-етанольних розчинів барвника у відсутності та присутності Tween 20 на рівні 0,2 ккм майже не відрізняються. В той же час у спектрах поглинання у присутності Tween 20 на рівні 500 ккм і суміші Tween 20 та Pluronic F 127 спостерігається гіперхромний ефект, зсув максимуму поглинання барвника порівняно з його водно-етанольним розчином становить 10 нм. Таку залежність можна пояснити взаємодією барвника з міцелами нПАР у розчині, що супроводжується деагрегацією молекул барвника і зміною полярності їх мікрооточення. Аналогічний зсув максимуму поглинання барвника спостерігається на поверхні плівок, отриманих у присутності суміші нПАР Tween 20 та Pluronic F-127 (концентрація вище ккм), порівняно зі спектром на поверхні плівок, отриманих у присутності Tween 20 з концентрацією нижче ккм. Очевидно це є результатом взаємодії молекул барвника з молекулами нПАР на поверхні. При високих концентраціях нПАР у золі вони повністю не вимиваються з отриманих плівок.

Спектри люмінесценції барвника у розчині та на поверхні наведені на рис.2. У присутності міцелярних розчинів Tween 20 а також суміші Tween 20 та Pluronic F 127 спостерігається батохромний зсув максимуму та збільшення інтенсивності люмінесценції барвника у 5 разів (рис. 2А, криві 3, 4) у порівнянні з розчинами без ПАР, або у присутності Tween 20 нижче ккм (рис. 2А, криві 1, 2). Цей факт підтверджує взаємодією молекул барвника у розчині саме з міцелами нПАР та суттєвий вплив полярності мікрооточення на люмінесцентні характеристики барвника. В спектрах люмінесценції барвника на поверхні плівок SiO₂-ПЕ, отриманих у присутності різної концентрації нПАР, спостерігаємо схожу залеж-

ність. Інтенсивність люмінесценції барвника зростає у 30 разів на поверхні плівок, одержаних у присутності суміші нПАР, порівняно з плівками, що отримані без ПАР, або у присутності Tween 20 з концентрацією на рівні 0,2 ккм (рис. 2.Б). Максимум люмінесценції барвника на поверхні 568 нм співпадає з максимумом його водно-міцелярних розчинів. Слід відмітити зменшення інтенсивності люмінесценції і незначний батохромний зсув максимуму спектрів SiO₂-ПЕ після їх контакту з більш концентрованим розчином барвника (рис. 2.Б крива 4), що можна пояснити агрегацією молекул барвника на поверхні.

Отримані дані свідчать, що спектрофотометричні і люмінесцентні характеристики дослідженого поліметинового барвника суттєво залежать від природи і концентрації нПАР у золі SiO₂, а також від агрегації молекул самого барвника. Отже, такий барвник є перспективним оптичним зондом при дослідженні поверхні гібридних плівок SiO₂-ПЕ, отриманих у присутності нПАР.

Відомо, що досліджений клас поліметинових барвників активно вступає в окисно-відновні реакції, що супроводжується зменшенням оптичної густини їх розчинів у результаті руйнування молекул барвників [8]. Було досліджено дію ряду окисників на спектрофотометричні характеристики барвника №1 на поверхні SiO₂-ПЕ. Для цього гібридні плівки, з іммобілізованим барвником, занурювали в 1 ммоль/дм³ розчини наступних речовин: калій бромату, натрій нітриту, калій йодату, пероксиду водню, ферум (III) нітрату, калій перманганату, хлорної води (насичений водний розчин). Порівняно оптичні характеристики барвників іммобілізованих на поверхні SiO₂-ПЕ до та після контакту з окисниками. Найбільший відсоток знебарвлення (53, 48 та 30%) спостерігався після контакту гібридних плівок з хлорною водою, калій

перманганатом та натрій нітритом відповідно. Більш детально досліджено взаємодію барвника, іммобілізованого на поверхні SiO_2 -ПЕ, з хлорною водою. Максимальне знебарвлення поверхні гібридних плівок спостерігалось в діапазоні рН 2,5 - 3 через 10 хв контакту фаз. Отримано градувальний графік для сорбційно-спектрофотометричного визначення хлору у воді за допомогою гібридних плівок, модифікованих барвником

№1. Рівняння прямої має вигляд: $\Delta A(\%) = (-0,15 \pm 0,05) + (2,64 \pm 0,06) \cdot C(\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$, мг/дм³; де $\Delta A(\%)$ – зменшення оптичної густини плівки у відсотках при $\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм; $R^2 = 0,997$; межа виявлення: 0,1 мг/дм³; діапазон лінійності градувального графіка 0,1–1,1 мг/дм³. Отримані результати дозволяють використати розроблену методику для визначення хлору у водопровідній воді на рівні та вище ГДК 0,2–0,5 мг/дм³ [17].

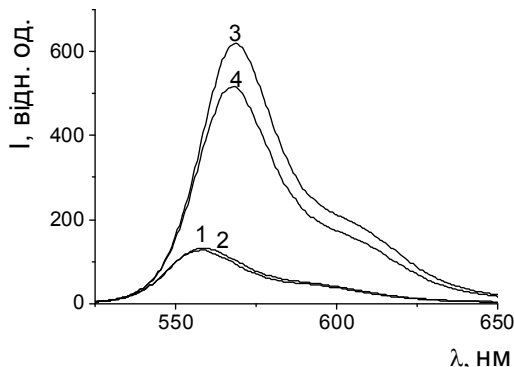


Рис. 2 А. Спектри люмінесценції $3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ водно-етанольних розчинів барвника № 1 за відсутності (1); і у присутності нПАР (2-4), $\lambda_{\text{ex}} = 509$ нм. Концентрація нПАР, моль/дм³: Tween 20 = $1 \cdot 10^{-5}$ (2); $3 \cdot 10^{-2}$ (3); суміш ПАР Tween 20 = $1 \cdot 10^{-2}$, Pluronic F 127 = $1 \cdot 10^{-3}$ (4), $t = 18^\circ\text{C}$; рН = 6

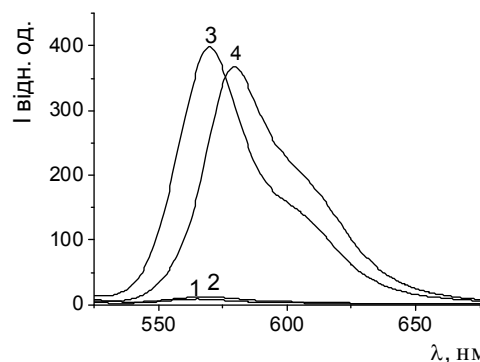


Рис. 2 Б. Спектри люмінесценції гібридних плівок після контакту з розчином барвника № 1; $\lambda_{\text{ex}} = 509$ нм; Вміст нПАР у золі, моль/дм³: Tween 20 = $1 \cdot 10^{-4}$ (1; 2); $2,5 \cdot 10^{-3}$ (3,4), Pluronic F 127 = $3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ (3; 4); Концентрація барвника у розчині, моль/дм³: $2,5 \cdot 10^{-6}$ (1; 3); $5 \cdot 10^{-6}$ (2, 4); $t = 18^\circ\text{C}$, рН = 6

Висновки. Поліметинові барвники є перспективними люмінесцентними зондами для дослідження поверхні гібридних плівок на основі SiO_2 -ПЕ, отриманих у присутності нПАР, а також чутливими елементами оптичних сенсорів для визначення окисників.

Список використаних джерел

1. Yining Shi. Optically Transparent Polyelectrolyte-Silica Composite Materials: Preparation, Characterization, and Application in Optical Chemical Sensing / Yining Shi, C. J. Selisshar // Chem. Mater. – 1997. – 9. – P. 821–829.
2. Optical Sensors and Biosensors Based On Sol-Gel Films / P. C. A. Jeromino, A. N. Araujo, M. Conceicao B. S. M. Montenegro // Talanta. – 2007. – 71. – P. 13–17.
3. Preparation of M41S family mesoporous silica thin films on porous oxides / L. Huang, S. Kawi, K. Hidajat, S.C. Ng // Microporous Mesoporous Mater. – 2005. – Vol. 82. – P. 87–97.
4. Shi Y. Optically Transparent Polyelectrolyte-Silica Composite materials: Preparation, Characterization, and Application in Optical Chemical Sensing / Y. Shi, C.J. Selisshar // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 821–829.
5. Тананайко О.Ю. Оптимизация условий спектроскопического определения формальдегида с помощью гибридных пленок с иммобилизованным малахитовым зеленым / О.Ю. Тананайко, А.С. Моторина, Ю.И. Шмайдено // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 6, № 1. – С. 49–55.
6. Моторина А.С. Спектроскопические характеристики композитных пленок на основе диоксида кремния, модифицированных цианиновыми красителями / А.С. Моторина, О.Ю. Тананайко, М.-П. Мазьер // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, Вып. 5. – С. 745–750.
7. Наджафова О.Ю. Влияние поверхностно-активных веществ на сорбционные свойства композитных пленок на основе оксида силиция и

органического катионообменника, полученных по золь-гель технологии / Наджафова О. Ю., Дроздова М. В., Чурилова И. В. // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 4. – С. 98–102.

8. Ищенко А. А. Строение и спектрально – люминесцентные свойства полиметинового красителя – Киев : Наукова думка, 1994. – 231 с.
9. Моторина А.С. Сорбция фосфоромісних похідних ціанінових барвників плівковими покриттями на основі діоксиду силіцію та катіонних поліелектролітів / А.С. Моторина, О.Ю. Наджафова, М.-П. Мазьер // Вісник Київ. нац. ун-ту. Сер.Хімія. -2008. –Вип.47. – С.21-23.
10. Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты) / Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
11. Bujdák J. The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions / J. Bujdák, N. Iyi, T. Fujita // Clay Miner. – 2002. – V. 37, № 1. – P. 121–133.
12. Brinker C.I. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / Brinker C.I., Scherer G.W. – San Diego Academic Press, 1990.
13. Raman N.K. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas / Raman N.K., Anderson M.T., Brinker C.J. // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 5. – P. 1682–271.
14. Mechanical stability of templated mesoporous silica thin films / Williford, R.E., Li X.S., [et al] // Microporous Mesoporous Mater. – 2005, № 85. – P. 260–266.
15. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating / Lu Y., Gangull R, Drewlen C. A. [et al.] // Nature. – 1997. – V. 389. – P. 364–368.
16. Brinker C.I. Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing / C.I. Brinker, G.W. Scherer – San Diego: Academic Press, 1990. – 912 p.
17. ДСанПіН 2.2.4-171-10 "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною".

Надійшла до редколегії 30.04.14

С. Бучик, студ.

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,

А. Іщенко, д-р хім. наук

Інститут органічної хімії НАН України, Київ,

О. Тананайко, канд. хім. наук

КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК

Показана возможность модифицирования поверхности гибридных пленок на основе SiO_2 , и катионообменных полиэлектролитов катионными полиметиновыми красителями (индополикарбоцианинами). Установлены оптимальные условия иммобилизации красителей, а также на примере хлора продемонстрирована перспектива использования гибридных пленок, модифицированных индополикарбоцианинами, для сорбционно-спектроскопического определения окислителей.

Ключевые слова: золь-гель синтез, гибридные пленки, оксид кремния, полиметинового красители

S. Buchyk, Student
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
A. Ischenko, Professor
Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv
O. Tananaiko, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

SPECTROPHOTOMETRIC AND LUMINESCENT PROPERTIES OF CATIONIC POLYMETHINE DYES ON THE SURFACE OF HYBRID FILMS

Hybrid silica films contained cation exchange polyelectrolytes were examined as optical sensor elements for sorption-luminescent detection of oxidants. The adsorption of polymethine cationic dyes (indopolycarbocyanines) 1–3 with different length of polymethine chain onto hybrid silica films was studied for this purpose. The sol-gel synthesis of hybrid silica films performed in the presence of structure directed compounds, non-ionic surfactants Tween 20 and Pluronic F127, and a mixture of poly sulfonates: polyvinyl and polystyrenesulfonic acids. The adsorption capacity of hybrid films was a function of the length of polymethine chain of the dyes and the surfactants content in silica sol. The highest adsorption capacity (5.0 $\mu\text{mol/g}$) was observed for the dye with the shortest methine chain onto the films obtained in the presence of mixture of non-ionic surfactants (Tween20 : Pluronic F127= 14 : 1, molar ratio). The obtained results correlate with the highest pore diameter of the studied films. The luminescent properties of the polymethine dye on the surface of the films are a function of surfactant content in silica sol. The luminescent intensity of the dye on the surface of hybrid film obtained in the presence of mixture of surfactants increases 30 times compare to the films without surfactant. That makes such dyes perspective luminescent probes for the testing of the surface hydrophobicity and porosity.

The absorption and luminescent intensities the hybrid films modified with polymethine dye decreased after their contact with the solution of oxidants. The highest discoloration (50–55%) was observed for chlorine solution, time of contact 10 minutes at pH 2.5–3.0. The calibration graph for sorption-spectrophotometric determination of chlorine using hybrid silica films modified with polymethine dye was obtained. The range of linearity is 0.1–1.0 mg/l, the LOD = 0,1 mg/l, which allow to determine chlorine in the tap water.

Keywords: sol-gel synthesis, hybrid films, silica, polymethine dyes.

УДК 543.05

І. Захарків, асп., М. Зуй, канд. хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

КАПІЛЯРНА РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ФТАЛАТІВ

Запропоновано методику вилучення фталатів з водних зразків, що базується на попередньому концентруванні цільових речовин за допомогою капілярної рідинної мікроекстракції, з подальшим їх газохроматографічним визначенням з полуменево-іонізаційним детектором. Оптимізовано умови проведення мікроекстракції та розраховано її кількісні характеристики. Методика характеризується хорошою точністю та відтворюваністю.

Ключові слова: капілярна рідинна мікроекстракція, фталати, газова хроматографія.

Вступ. Фталати (діестери о-фталевої кислоти) широко застосовують як пластифікатори при виробництві полімерних матеріалів переважно на основі полівінілхлориду та полістиролу, а також синтетичних і натуральних каучуків для промислового, побутового, харчового і медичного використання. Фталати не утворюють хімічних зв'язків з полімером, тому здатні поступово мігрувати з готових виробів в навколишнє середовище. При застосуванні та утилізації полімерних виробів фталати можуть потрапляти у воду, ґрунт, повітря, харчові продукти і організм людини. Внаслідок високої термо- і фотостабільності, стійкості до гідролізу в нейтральних середовищах ці сполуки можуть накопичуватися в об'єктах навколишнього середовища [1, 2].

Фталати є токсичними речовинами, які здатні акумулюватися в жирових тканинах живих організмів і при впливі протягом тривалого часу проявляють мутагенну, канцерогенну і тератогенну дію [2, 3]. Для найбільш токсичних фталатів значення ГДК для питної води становлять кілька мкг/дм³ [1]. Для визначення таких кількостей аналізу необхідно застосовувати високоефективні методи вилучення і концентрування. В даний час відомі нормативно затверджені методики вилучення фталатів з води рідинною [4] або твердофазною екстракцією [5, 6] з подальшим їх газохроматографічним (ГХ) визначенням.

В останні роки спостерігається тенденція до мініатюризації та спрощення традиційних методів пробопідготовки, тому значного розвитку набувають нові методи виділення і концентрування, наприклад, такі, як мікроекстракція (МЕ). Рідинна МЕ має ряд переваг в порівнянні з традиційною екстракцією, основними з яких є зменшення кількості органічних розчинників і збільшення ефективності концентрування аналітів [7, 8, 9]. Запропоновано методики визначення фталатів за допомогою крапельної [10, 11] і твердофазної МЕ [12, 13] з подальшим ГХ визначенням.

Одним з типів рідинної МЕ є капілярна рідинна МЕ. Принцип її полягає у екстракції аналітів з водних розчинів через тонкий шар органічного розчинника, іммобілізованого в порах мембранного капіляра в розчин акцептора, що знаходиться всередині капіляра. Отриманий екстракт (розчин акцептора) використовують для аналізу хроматографічними методами. Для підвищення ефективності МЕ водний розчин аналіту перемішують [14].

Метою даної роботи є дослідження умов виділення й концентрування фталатів з водних зразків у акцепторну фазу методом капілярної рідинної МЕ з подальшим їх визначенням методом ГХ з полуменево-іонізаційним детектором (ПІД).

Об'єкти і методи дослідження. У роботі використовували диметилфталат (ДМФ), діетилфталат (ДЕФ), діізобутилфталат (ДіБФ), дибутилфталат (ДБФ) виробництва Sigma Aldrich, органічні розчинники та реактиви: толуол, гексан, гептан, октан, 1-октанол, хлорид натрію кваліфікації "х.ч.". Використовували мембранні поліпропіленові капіляри фірми „Membrana GmbH” (Wuppertal, Німеччина), характеристики капілярів наступні: внутрішній діаметр – 1,175 мм; товщина стінок – 0,3 мм; середній розмір пор – 0,2 мкм.

Визначення вмісту фталатів проводили на газовому хроматографі Agilent Technologies 6890N при наступних умовах: капілярна колонка HP-5 довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,32 мм, товщиною нерухомої фази 0,25 мкм. Газ-носії – гелій, швидкість потоку 3,1 мл/хв. Температурна програма печі – 120–300°C (20°C/хв), 300°C (3 хв), температура випарника – 300°C, режим без ділення потоку, детектор полуменево-іонізаційний, 350°C, об'єм інжекції 1 мкл.

Стандартні розчини фталатів з концентрацією 100 г/дм³ готували розчиненням ДМФ, ДЕФ, ДіБФ, ДБФ в ацетонітрілі. Робочі розчини з концентраціями 5–100 мг/дм³ готували розведенням стандартних розчинів ацетонітрилом. Робочі водні розчини фталатів з концен-