

Список використаних джерел

1. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безрукова И.Я. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981, 215 с.
Muzgin V.N., Hamzina L.B., Zolotavin V.L., Bezrukova I.Ja. Analytical chemistry of vanadium. Moscow, Science, 1981, 215 p. (in Russian).
2. Брыкина Г.Д., Лебедева Г.Г., Агапова Г.Ф. Журн. аналит. химии, 1990, 45(9), 1838.
Brykina G.D., Lebedeva G.G., Agapova G.F. Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 1990, 45(9), 1838.
3. Трутнева Л.М., Швоева О.П., Савин С.Б. Журн. аналит. химии, 1989, 44(10), 1804.
Trutneva L.M., Shvoeva O.P., Savin S.B. Zhurnal analiticheskoi khimii, 1989, 44(10), 1804.
4. Холин Ю.В., Корнеев С.В., Христенко И.В., Pissetti F., Gushikem Y. Методы и объекты химического анализа, 2008, 3(1), 64–74.
Holin Ju.V., Korneev S.V., Hristenko I.V., Pissetti F., Gushikem Y. Metody i ob'ekty himicheskogo analiza, 2008, 3(1), 64–74.
5. Zaporozhets O.A., Tsyukalo Ye. Talanta, 2002, 58, 861–868.
6. Запорожец О.А., Цюкало Л.Е. Журн. аналит. химии, 2004, 59(4), 434–439.
Zaporozhchec O.A., Cjukalo L.E. Zhurnal analiticheskoi khimii, 2004, 59(4), 434–439.
7. Trofimchuk A.K., Maglovana T.V., Leshchenko V.N. Polish. J. Chem., 2008, 82, 453–459.
8. Лещенко В.Н., Андрианова Е.Б., Грицкив А.Я., Трофимчук А.К. Укр. хим. журнал, 2010, 76(4), 9–15.
Leshchenko V.N., Andrianova E.B., Grickiv A.Ja., Trofimchuk A.K. Ukrainskii khimicheskii zhurnal, 2010, 76(4), 9–15.
9. Трохимчук А.К., Магльована Т.В., Баранова Г.И. Патент 81830. Україна, 2008.
Trokhymchuk A.K., Mahl'ovana T.V., Baranova H.I. Patent of Ukraine 81830, 2008 (in Ukrainian).
10. Murakami M., Yoshino T., Harasawa S. Talanta, 1967, 4, 1293–1307.
11. Ghjilvand M.B., Bamdad F., Chasemi J. Talanta, 1998, 46, 875–894.
12. Giles C.H., MacEwan T.N., Nakhwa S.N., Smith D. J. Chem. Soc., 1960, 9, 3973–3993.
13. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986, 448 с.
Parfit G., Rochester K. Adsorption from solutions onto solid surfaces. Moscow, Mir, 1986, 448 p. (in Russian).
14. Садикова З.А., Тихомирова Т.И., Лапук А.В., Фадеева В.И. Журн. аналит. химии, 1997, 52(3), 234–236.
Sadikova Z.A., Tihomirova T.I., Lapuk A.V., Fadeeva V.I. Zhurnal analiticheskoi khimii, 1997, 52(3), 234–236.

Надійшла до редколегії 19.03.15

А. Трофимчук, д-р хим. наук, Е. Андрианова, канд. хим. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
Е. Сирьк, асп., olena-siryk@yandex.ua
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ФОРМА СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ(V)

Получен сорбент на основе силикагеля последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и ксиленоловым оранжевым. Изучены закономерности сорбции и десорбции ванадия(V) на полученном сорбенте в статическом и динамическом режимах. Показано перспективность использования сорбента для определения ванадия(V) спектрофотометрическим методом.

Ключевые слова: сорбция, силикагель, ксиленоловый оранжевый, ванадий.

A. Trokhymchuk, Dr. Sci., O. Andrianova, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
O. Siryk, PhD-Student, olena-siryk@yandex.ua
F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

ANALYTICAL FORM OF SILICA MODIFIED BY XYLENOL ORANGE FOR THE DETERMINATION OF VANADIUM(V)

Silica gel based sorbent (SG) sequentially modified by polyhexamethylene guanidine (PHMG) and xylene orange (XO) was obtained. It is found that XO quantitatively recover from solution in a wide range of pH 3-7, which corresponds to its presence in solution in anionic form. Fixation of XO on SG-PHMG-surface is realized due to electrostatic interaction between guanidine groups of the sorbent surface with sulfo- and carboxyl groups of the dye. Quantitative desorption of XO occurs in the dynamic conditions by 0.1 M HCl. Sorption of vanadium (V) occurs in the form of anion VO₃⁻. Reduction of contents of this form, which occurs in subacid and alkaline conditions, leads to a decrease in the degree of extraction of vanadium. Quantitative sorption of vanadium in dynamic mode occurs in the range of pH 3.5-6 whereas in static conditions, maximal sorption observed at pH range of 4-5 and is only 77%. Distribution coefficient in optimal pH conditions for dynamic sorption is 2.3·10⁴ cm³/g.

Desorption of vanadium from the surface of the sorbent using 1M HCl in static conditions is quantitative and allows to conduct its further determination by spectrophotometric method.

Characteristics of the obtained sorbent is not inferior chemically modified silica with iminodiacetic acid groups, however, has a significant advantage in simplicity and environmental security of synthesis, low cost and availability of consumables and the possibility of determination of vanadium(V) directly after desorption by spectrophotometric method.

Keywords: sorption, silica gel, xylene orange, vanadium.

УДК 543.48: 543.6: 54.06

А. Паустовська, асп., anastassin89@gmail.com,
О. Запорожець, д-р хим. наук,
К. Поліщук, асп.,
А. Коноваленко, студ.
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

АДСОРБЦІЙНО ЗАКРІПЛЕНА НА АЕРОСИЛІ ІНДИКАТОРНА СИСТЕМА "Zr(IV)-АРСЕНАЗО І" ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ У ВОДІ, ЗАСОБАХ ДОГЛЯДУ ЗА РОТОВОЮ ПОРОЖНИНОЮ ТА БІОАКТИВНИХ ДОБАВКАХ

Запропоновано методику сорбційно-спектроскопічного визначення 0,04–1,0 мг/л флуориду за забарвленням закріпленого на модифікованому тетрадециламонії бромідом аеросилі комплексу Zr(IV) з Арсеназо І. Заважаючий вплив гідрофосфатів та сульфатів усували додаванням Барю хлориду. Апробація методики на зразках бутильованої води, засобів догляду за ротовою порожниною та вітамінно-мінерального комплексу свідчить про задовільну правильність та відтворюваність результатів.

Ключові слова: флуорид, арсеназо І, цирконій, четвертинна амонієва сіль.

Вступ. Флуорид є важливим мікроелементом для людського життя та здоров'я. Оскільки нестача флуориду в організмі призводить до виникнення карієсу, його вводять до засобів догляду за ротовою порожниною

та біологічно-активних добавок [1; 2]. Однак, потрапляння надлишкових кількостей флуориду до організму людини сприяє розвитку важкого захворювання – флюорозу, а також порушенням мови, пам'яті, нейророзла-

дам [3; 4]. Крім того значні кількості флуориду можуть міститися у питній воді та напоях [5]. Тому контроль вмісту флуориду у воді, засобах догляду за ротовою порожниною та біологічно-активних добавках є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

На сьогоднішній день в науковій літературі існує значна кількість присвячених визначенню флуориду публікацій. Хроматографічні методи [6-8] є чутливими, проте, потребують складної та тривалої пробопідготовки, залучення висококваліфікованого персоналу та передбачають застосування високошвидкісного обладнання. Визначення аніону за допомогою флуорид-селективного електроду [9] характеризується недостатньою вибірковістю та точністю. При концентрації флуориду 10^{-2} моль/л похибка становить 10%, а при концентрації – 10^{-5} моль/л істотно перевищує цей показник.

Спектрофотометричні методи (СФ) [10] є більш точними та простими та попри недостатню вибірковість широко застосовуються в аналізі. Так, для визначення флуориду у стоматологічних препаратах (зубна паста, стоматологічний гель) запропонована індикаторна реакція знебарвлення розчину Fe(III) з метилсаліцилатом [11]. Визначення флуориду у фруктах, овочах та ґрунті [12] базується на знебарвленні розчину комплексу Zr(IV) з Алізариновим червоним С. Застосування сорбційно-спектроскопічних (СС) методик дає можливість підвищити чутливість за рахунок концентрування індикаторної речовини або продуктів реакції. При цьому покращується вибірковість і екобезпечність, скорочується час елементовизначення та відкривається можливість для аналізу на місці відбору проби [13-15]. Так, шляхом концентрування на поверхні модифікованого силікагелю різнолігандного комплексу La(III) з Алізаринкомплесом (АК) та F^{-} [16], що є найбільш чутливою аналітичною формою для визначення флуориду у розчині, вдалося скоротити вдвічі час елементовизначення.

Для сорбційно-спектроскопічного визначення флуориду запропоновано індикаторну систему на основі комплексу Th(IV) з Арсеназо I (АРС I) [17]. Завдяки концентруванню забарвленого комплексу на поверхні аеросилу вдалося підвищити чутливість визначення флуориду у 3 рази [17]. Відомо, що реакція Zr(IV) з АРС I протікає в кислому середовищі при рН 1,3-2,0 [18] і є більш контрастною порівняно із реакцією Th(IV) з АРС I. В літературі існують відомості щодо використання комплексів Zr(IV) і Al(III) з АРС I для твердофазно-спектрофотометричного та візуального тест-визначення флуориду з використанням індикаторних трубок та порошоків [19]. Методика ґрунтується на нековалентній іммобілізації АРС I шляхом включення його до ксерогелевої кремнієвої кислоти (КГ) з подальшою взаємодією з розчином, що містить Zr(IV) або Al(III) та флуорид. Водночас відомостей щодо чутливості такого методу та його застосування в аналізі нами не знайдено. Оскільки, комплекс Zr(IV) з АРС I має від'ємний заряд, для його іммобілізації на поверхні твердої матриці більш доцільно використати орґано-мінеральний аніоніт на основі кремнеземів, що адсорбційно модифіковані високомолекулярною четвертинною амонієвою сіллю аліфатичної природи (ЧАС). Такі сорбенти добре зарекомендували себе для вилучення металів та аніонних поверхнево-активних речовин з подальшим застосуванням їх в аналітичних цілях із спектроскопічним детектуванням [20-22]. Крім того до їх переваг належать задовільні кінетичні та стійкісні характеристики [20-22].

Метою роботи була розробка методики визначення флуориду з використанням спектроскопії дифузного відбиття за допомогою адсорбційно іммобілізованого на модифікованому четвертинною амонієвою сіллю аеросилі комплексу Zr(IV) з Арсеназо I.

Експериментальна частина. У роботі використовувались: аеросил Силлард П виробництва "Калуш" (Україна) без попередньої обробки, силікагель SG 60 "Merck" (Німеччина) без попередньої обробки, хлоридна кислота (Merck, 32%), гексан (х.ч.), хлороформ (х.ч.), тетрадециламоній бромід (ч.д.а.), $ZrOCl_2 \cdot 5H_2O$ (х.ч.), NaF "Merck" (Німеччина), АРС I (ч.д.а.).

Вихідний розчин Zr(IV) ($1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готували шляхом розчинення точної наважки $ZrOCl_2 \cdot 5H_2O$ (х.ч.) в 5,0 моль/л HCl, та стандартизували відповідно до [23]. Робочі розчини отримували розбавленням вихідного розчину 0,2 моль/л HCl. Вихідний розчин АРС I ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готували шляхом розчинення точної наважки препарату (ч.д.а.) у дистильованій воді. Робочі розчини отримували розбавленням вихідного розчину дистильованою водою. Вихідний розчин флуориду ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) готували шляхом розчинення у дистильованій воді точної наважки NaF виробництва "Merck". Робочі розчини отримували розбавленням вихідного розчину дистильованою водою. Розчини флуориду зберігали у пластиковому посуді.

Для спектральних досліджень використовувалися спектрофотометри UV-2401 PC SHIMADZU (Японія) з кварцевими кюветами та Specord M-40 (Carl Zeiss Jena, Німеччина). Перемішування суспензій здійснювали за допомогою магнітної мішалки MM-5.

Взаємодію Zr(IV) з АРС I за відсутності та у присутності флуориду вивчали наступним чином: у колби ємністю 10,0 мл додавали по 1 мл розчину Zr(IV) ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в 0,2 моль/л HCl, по 1 мл розчину АРС I ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та аліквотні частини розчину ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) флуориду об'ємом 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл, доводили до мітки дистильованою водою та ретельно перемішували. Очікували 5 хвилин для встановлення рівноваги. Реєстрували спектри поглинання отриманих розчинів. Як зразок порівняння використовували 0,02 моль/л розчин HCl.

Модифікацію аеросилу четвертинною амонієвою сіллю здійснювали за статичних умов. Для цього 40,0 мл розчину, що містить $6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л реагенту, перемішували з 1,00 г аеросилу впродовж 15 хв. Отриманий сорбент (ЧАС-А) відокремлювали та сушили при 70°C впродовж 60 хв.

Вилучення комплексу Zr(IV) з АРС I за допомогою ЧАС-А здійснювали за статичних умов. Для цього 250 мл розчину, що містить 30 мкмоль/л комплексу Zr(IV) з АРС I, перемішували з 1,000 г ЧАС-А впродовж 15 хв. Отриманий сорбент відокремлювали від розчину і висушували при 60-80°C впродовж 1 год.

Для приготування 250 мл розчину (30 мкмоль/л) комплексу Zr(IV) з АРС I у колбу ємністю 250 мл додавали 25 мл розчину Zr(IV) ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в 0,2 моль/л HCl, 25 мл розчину АРС I ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л), доводили до мітки дистильованою водою та ретельно перемішували.

Залишкову або рівноважну концентрацію комплексу Zr(IV) з Арсеназо I у розчині після сорбції контролювали СФ методом, як вказано у [23].

Ємність ЧАС-А за комплексом Zr(IV) з АРС I (а, моль/г) розраховували за формулою $a = (C_0 - C) \cdot V / m$, де C_0 , C – початкова і рівноважна концентрації комплексу в розчині (моль/л), відповідно; V – об'єм розчину, л; m – маса ЧАС-А, г.

Взаємодію на межі розділу фаз "комплекс Zr(IV) з АРС I сорбований на ЧАС-А – розчин флуориду" вивчали за статичних умов. Для цього 0,050 г ЧАС-А модифікованого комплексом Zr(IV) з Арсеназо I перемішували з розчинами флуориду впродовж 8 хв. Серію розчинів флуориду готували наступним чином у колби об'ємом 10,0 мл додавали аліквотні частини $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину флуориду об'ємом 0,0; 0,1; 0,5; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл, доводили до мітки дистильованою водою та ретельно перемішували. Отриманий

сорбент висушували при 60-80°C протягом 30 хв та вимірювали спектри дифузного відбиття сухих зразків. Як зразок порівняння використовували чистий ЧАС-А.

Результати та їх обговорення. Відомо [17], що при рН 1,7 Zr(IV) взаємодіє з Арсеназо I утворюючи стійкі комплекси складу 1:1 та 1:2. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу еквімолярного складу становить $\epsilon=9 \cdot 10^3$ [24], а логарифм константи його стійкості – 17,8 [25]. При додаванні до розчину комплексу Zr(IV) з АРС I флуориду спостерігається послаблення фіолетового забарвлення комплексу та поява червоного забарвлення АРС I, що супроводжується зменшенням інтенсивності у максимумі поглинання комплексу (575 нм) та зростанням інтенсивності у максимумі поглинання реагенту (500 нм) (рис. 1). Це свідчить про руйнування флуоридом комплексу Zr(IV) з АРС I через зв'язування Zr(IV) у більш стійкий безбарвний комплекс. Відомо, що залежно від порядку зливання реагентів, реакції у трикомпонентних системах можуть пробігати з утворенням різних продуктів [26]. Дослідження показали, що для досягнення відтворюваності результатів, в розчині солі Zr(IV) спочатку необхідно створити кінцеву кислотність. Зміна порядку змішування усіх інших компонентів реакції не впливає на результати вимірювань.

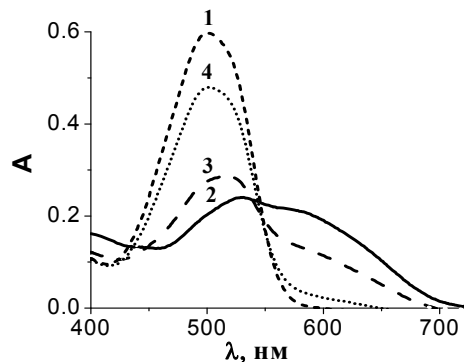
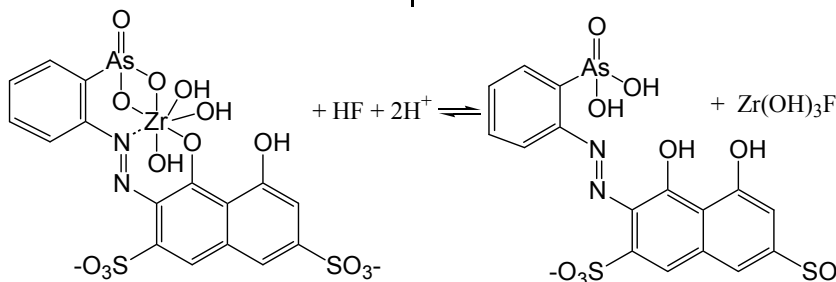


Рис. 1. Спектри поглинання Арсеназо I та комплексу Zr(IV) з Арсеназо I у розчині у присутності флуориду рН=1,7; С, мкМ: АРС I – 30; Zr(IV) – 0 (1), 30 (2-4); F⁻ – 0 (1,2), 5,0 (3), 500 (4)

Враховуючи домінуючі форми флуоридної кислоти (рK_a=3,14 [27]), АРС I [28], Zr(IV) [29, 30] та той факт, що інші ліганди не здатні заміщувати гідроксил-йони в координаційній сфері Zr(IV), за оптимальних умов реакції (рН=1,7), взаємодію флуориду з комплексом Zr(IV) з АРС I у розчині можна представити наступною схемою:

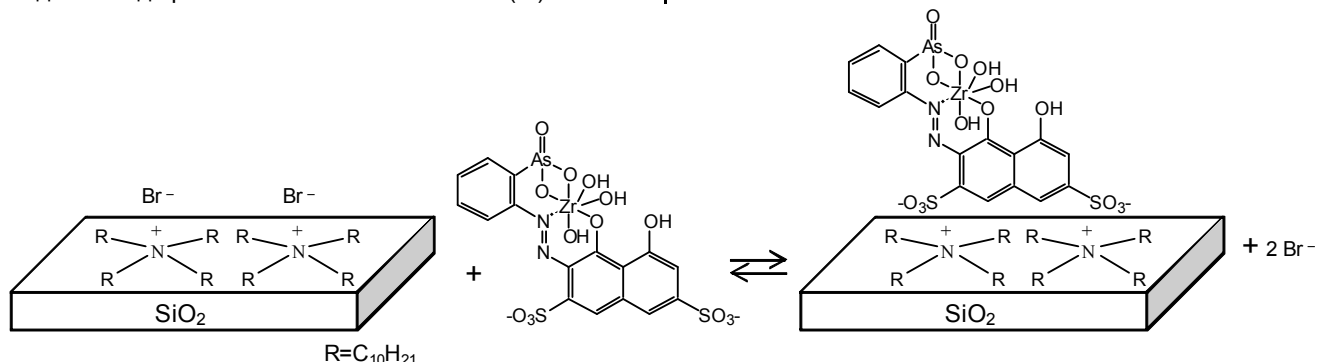


Рівняння градуального графіку (ГГ) для визначення флуориду спектрофотометричним методом має вигляд: $A_{575}=(0,250 \pm 0,002)+(-0,088 \pm 0,002) \cdot C_{F^-}$, мг/л; R²=0,999. Діапазон визначуваних концентрацій становить 0,19 – 1,90 мг/л. Межа виявлення (МВ), розрахована за 3-с критерієм, – 0,07 мг/л.

Для іммобілізації від'ємно зарядженого комплексу Zr(IV) з Арсеназо I як матрицю використовували модифіковані четвертинною амонієвою сіллю аліфатичної природи тетрадециламонію бромідом кремнезему, а саме поруватий силікагель і непоруватий аеросил. В обох випадках комплекс добре вилучається за оптимальних умов його утворення у розчині. Однак, іммобілізований на поверхні силікагелю комплекс не взаємодіє з розчинами флуориду. Ймовірно через закріплення його у порах сорбенту. Тому в подальших дослідженнях використовували як індикаторну систему аеросил, поспідовно модифікований ЧАС і комплексом Zr(IV) з АРС I.

Ємність сорбенту за ЧАС становила 25 мкмоль/г. Ізотерма сорбції комплексу з водного розчину на ЧАС-А наведена на рис. 2.

Видно, що ізотерма сорбції має H3-тип, що свідчить про високу спорідненість комплексу до поверхні сорбенту [31]. Ємність ЧАС-А відносно комплексу, що відповідає ділянці хемосорбції, становить 5,0 мкмоль/г при $a_{\text{ЧАС}}=25$ мкмоль/г. З огляду на те, що заряд комплексу дорівнює "-4", а катіону ЧАС – "+1", при вказаній ємності на поверхні досягається електронейтральність, подальше збільшення концентрації комплексу у розчині не супроводжується відповідним зростанням сорбції (рис. 2). При концентрації комплексу у розчині $>5 \cdot 10^{-3}$ моль/л очевидно відбувається полішарова сорбція. На підставі отриманих результатів взаємодію розчину Zr(OH)₃APC на межі розділу фаз можна представити наступною схемою:



При обробці зразків сорбенту, модифікованого комплексом Zr(OH)₃APC, розчинами флуориду спостерігалася зміна забарвлення сорбенту від фіолетового до

червоного, що є наслідком руйнування комплексу на поверхні. На рис. 3 наведено спектри дифузного відбиття отриманих сухих зразків.

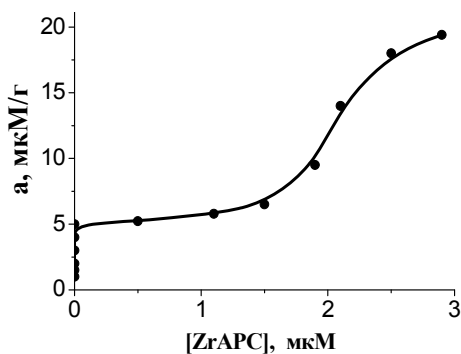


Рис. 2. Ізотерма сорбції комплексу Zr(IV) з Арсеназо I на ЧАС-А з водного розчину з pH=1,7
V/m=100 мл/г; a_{ЧАС}=25 мкмоль/г; T=298±2 К

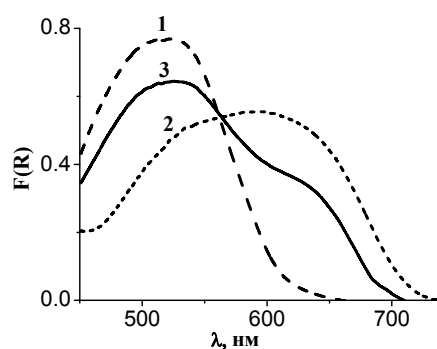
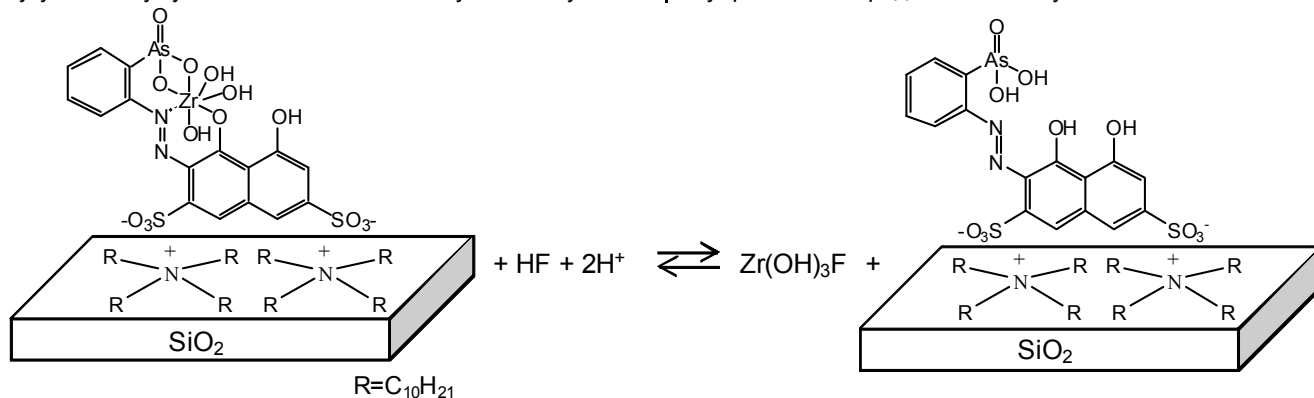


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття сухих зразків ЧАС-А, оброблених розчинами Арсеназо I (1) та Zr(OH)₃APC за відсутності (2) та у присутності флуориду (3) у розчині з pH=1,7
ℓ=1,0 см; C, мкмоль: APC – 30; Zr(IV) – 0 (1); 30 (2;3); F⁻ – 0 (1, 2); 500 (3)

Видно, що при збільшенні концентрації флуориду у розчині зменшується інтенсивність аналітичного відгук у максимумі поглинання комплексу і збільшується

у максимумі поглинання реагенту, що підтверджує зроблені раніше припущення. Взаємодію на межі розділу фаз можна представити наступною схемою:



Рівняння ГГ для сорбційно-спектроскопічного (СДВ) визначення флуориду наведено у табл. 1, №1.

Отримані спектри було оброблено також за методом кольориметрії. Параметри отриманих ГГ з використанням кольориметричних характеристик (загальна кольорова відмінність (ΔE), світлота (ΔL), насиченість (ΔS), кольоровий тон (ΔT)) наведено у табл. 1, № 2-5. Видно, що МВ при застосуванні методу кольориметрії ≥ 50 разів вища порівняно із спектроскопічною методикою при використанні як аналітичного сигналу функції Гуревича-Кубелки-Мунка. Розрахована за 3 σ -критерієм МВ становить 0,02 мг/л і є в 3,5 рази нижчою порівняно з МВ у випадку проведення індикаторної реакції у розчині.

Кольори отриманих сорбентів змінюються від фіолетового до рожевого, що може бути використано для розробки кольорової шкали для візуального тест-визначення флуориду. За крок шкали обрали концентрації, при яких

$\Delta E=10$ [32]. Втім виявилось, що око людини починає розрізняти кольори при концентрації флуориду $\geq 10^{-4}$ моль/л, що не є привабливим для аналітичних цілей.

Метрологічні характеристики розробленої методики перевірено при визначенні флуориду у робочих розчинах. Визначення проводили за ГГ. Результати наведено у табл. 2.

З табл. 2 видно, що методика характеризується правильністю та повторюваністю. Дослідження стабільності готової аналітичної форми у часі показало, що вона є придатною до використання впродовж двох років.

Дослідження заважаючого впливу показало, що визначенню флуориду заважають сульфати та фосфати, вплив яких усували додаючи розчин барію хлориду.

Розроблену методику було апробовано на питній воді, засобах догляду за ротовою порожниною та вітамінно-мінеральному комплексі. Результати наведено у табл.3.

Таблиця 1

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

Метод	№	Аналітичний відгук	$a\pm\Delta a$	$b\pm\Delta b$	R^2	МВ, мг/л	Діапазон лінійності, мг/л
СДВ	1	F(R)	0,482±0,003	-0,52±0,03	0,998	0,02	0,04–1,0
	2	ΔE	42±1	90±13	0,9016	1,0	2,0 – 20
Кольориметрія	3	ΔL	41±2	104±21	0,9327	3,0	4,0 – 20
	4	ΔS	40,0±0,1	210±32	0,9119	1,0	2,0 – 20
	5	ΔT	-5,39±0,004	29±1,0	0,9964	2,0	3,0 – 20

Таблиця 2

Перевірка правильності визначення F⁻ сорбційно-спектроскопічним методом (n=3, P=0,95)

№	C(F ⁻), мг/л		S _r
	Введено	Знайдено	
1	0,095	0,092±0,014	0,01
2	0,140	0,135±0,020	0,02
3	0,190	0,196±0,027	0,01

Таблиця 3

Результат визначення вмісту флуориду (n=3, P=0,95)

Об'єкт	Вміст F ⁻		S _r
	Заявлено	Знайдено, $\bar{X} \pm \Delta x$	
Вода Боржомі	≤8 мг/л	6,4±0,3	0,04
Ополіскувач Colgate Plax	4,5 мг/порція (20 мл)	4,4±0,2	0,02
Зубна паста Procudent	1,45 мг/г	1,5±0,1	0,03
Вітамінно-мінеральний комплекс "Фтор-активний"	1,0 мг/табл	1,1±0,1	0,04

Визначення флуориду у питній воді "Боржомі" проводили методом добавок. Для цього аліквоту аналізованої води об'ємом 2,50 мл переносили у колбу об'ємом 25,0 мл, додавали добавку 0,001 моль/л розчину флуориду об'ємом: 0,00; 0,50; 1,00; 1,50 мл, та 1,50 мл 0,001 моль/л розчину BaCl₂, доводили до мітки дистильованою водою. Розчин ретельно перемішували та відфільтровували крізь фільтр "синя стрічка". Відбирали аліквоту фільтрату об'ємом 10,0 мл та проводили подальші операції згідно методики.

Визначення флуориду в ополіскувачі Colgate Plax. Аналізований ополіскувач забарвлений у синій колір, з використанням барвника аніонного типу, що заважати визначенню флуориду за розробленою методикою. Барвник запропоновано вилучати аніонообмінником, модифікованим ЧАСом силікагелем (ЧАС-СГ). Аліквоту зразка об'ємом 20,0 мл премішували 10 хв з 0,075 г сорбенту ЧАС-СГ. Отриману суспензію відфільтровували крізь фільтр "синя стрічка". У мірному стакані до аліквоти фільтрату об'ємом 0,02 мл додавали 2 мл 0,1 моль/л HCl, дистильовану воду до загального об'єму 10,0 мл та проводили подальші операції згідно методики. Вміст флуориду визначали за ГГ.

Визначення флуориду у зубній пасті Procudent проводили за ГГ. Для цього 0,2500 г зразку розмішували з 50,0 мл дистильованої води, отриману суспензію фільтрували через мембранний фільтр. Аліквоту отриманого фільтрату об'ємом 2,50 мл переносили у колбу об'ємом 25,0 мл, додавали 1,50 мл 0,001 моль/л розчину BaCl₂ та доводили до мітки дистильованою водою.

Розчин ретельно перемішували та відфільтровували крізь фільтр "синя стрічка". У мірному стакані до аліквоти фільтрату об'ємом 8,0 мл додавали 2 мл 0,1 моль/л HCl, та проводили подальші операції згідно методики.

Визначення флуориду у вітамінно-мінеральному комплексі "Фтор-активний" проводили за ГГ. Для цього 10 таблеток зважували на аналітичних терезах і рахували середню масу однієї таблетки (m=0,4899 г). Потім таблетки розтирали у ступці і відбирали отриманого порошку масою 0,4899 г. Порошок розчиняли у 100 мл дистильованої води, перемішували та відфільтровували крізь фільтр "синя стрічка". У мірному стакані до аліквоти фільтрату об'ємом 0,50 мл додавали 9,50 мл дистильованої води, та проводили подальші операції згідно методики. Вміст флуориду визначали за ГГ.

Наведені в табл. 3 дані свідчать про задовільну правильність, точність та відтворюваність розробленої методики, а також про можливість її використання для контролю вмісту флуориду у об'єктах різного виду.

У табл. 4 наведено порівняння запропонованої методики зі стандартними потенціометричною (ПТ) та СФ методиками, а також з кращими аналогами з літератури. Сорбційно-спектроскопічна методика не поступається за чутливістю стандартній ПТ [9] і є чутливішою за стандартну СФ [33] та за усі аналоги [2, 15, 16, 18, 19]. Порівняно з твердофазно-спектрофотометричною методикою, що раніше було запропоновано для визначення флуориду у зубній пасті та воді [2], запропонована є більш контрастною та на порядок чутливішою.

Таблиця 4

Порівняння запропонованої методики визначення F⁻ з аналогами та стандартними ПТ та СФ методиками

Метод	Індикаторна система (Сорбент)	Діапазон лінійності, мг/л	МВ, мг/л	Час аналізу, хв	Література
ПТ	Фтор селективний електрод	0,03–9	0,02	30	[9]
СФ	La(III)-АК	0,05–1,0	0,04	30	[33]
	Zr(IV)-АРС I	5,0–100	0,07	20	Запропонована
СС	Zr(IV)-Метилтимоловий синій (ЧАС-СГ)	0,4–4,0	0,3	10	[2]
	Th(IV) – АРС I (А)	4,0–30	0,04	15	[18]
	Zr(IV)-Алізарин (СГ)	0,2–4,0	0,1	15	[15]
	Zr(IV)-Ксиленоловий оранжевий (КГ)	0,5–10	0,04	30	[19]
	La(III)-АК (ЧАС-СГ)	0,04–0,4	0,02	15	[16]
	Zr(IV)-АРС I (ЧАС-А)	0,04–1,0	0,02	45	Запропонована

Висновки. Розроблено методику сорбційно-спектроскопічного визначення флуориду, що базується на знебарвленні закріпленого на модифікованому тетрадециламоній бромідом аеросилі комплексу Zr(IV) з Арсеназо I у присутності флуориду у розчині. Методика є чутливою, простою у виконанні, не потребує високо-вартісного обладнання і може бути використана для визначення флуориду у питній воді, засобах догляду за ротовою порожниною та біологічно-активних добавках.

Список використаних джерел

- Galvis-Sánchez A.C., Santos J., Rangel A.O.S.S. Talanta, 2015, 133, 1–6.
- Zaporozhets O.A., Tsyukalo L.Ye. Anal. Chim. Acta, 2007, 597, 171–177.
- Kirk K.L. Biochemistry of the Halogens and Inorganic Halides. New York, Plenum Press, 1991, 58 p.
- Cerklewski F.L. Nutr. Res., 1997, 17, 907–929.
- Li H-r., Liu Q-b., Wang W-y., Yang L-s., Li Y-h., Feng F-j., Zhao X-y., Hou K., Wang G. J. Hazard. Mater, 2009, 167, 892–895.

- Yusenko E.M., Kapsargin F.P., Nesterenko P.N. J. Analyt. Chem., 2014, 5, 474–479.
- Wejnerowska G., Korczmarek A. J. Chromatography A, 2007, 1150, 173–177.
- Xu X. R., Li H. B., Gu J., Paeng K. J. Chromatographia, 2004, 59, 745–747.
- Harwoo J. E. Water Research, 1969, 3, 273–280.
- Marczenko Z., Balcerzak M. Spectrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe, 1998, 712 (in Polish).
- Marczenko Z., Balcerzak M. Spectroscopic methods in inorganic analysis. Warsaw: Scientific Publishers, 1998, 712 p.
- Sundulescu R., Florean E., Roman L. J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1996, 14, 951–958.
- Paul E.D., Gimba C.E., Kagbu J.A. J. Basic Appl. Chem., 2011, 1(6), 33–38.
- Zaporozhets O.A., Tsyukalo L.Ye. Anal. Chim. Acta, 2007, 597, 171–177.
- Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002, 198 с.
- Zolotov Yu. A., Ivanov V. M., Amelin V. G. Chemical Test Methods of Analysis. Moscow, Editorial URSS, 2002, 198 p. (in Russian).
- Запорожець О.А., Іванько Л.С., Капітан О.О. Наукові записки Національного університету Києво-Могиллянська академія, 2002, 20, 493–496.
- Zaporozhets' O.A., Ivan'ko L.S., Kapitan O.O. Naukovi zapiski Natsional'no-go universitetu Києво-Могиллянська академія, 2002, 20, 493–496.

16. Паустовська А.С., Зінко Л.С., Запорожець О.А., Наконечна В.В., Погребняк О.С. Методы и объекты химического анализа, 2015, 2, 53–60
 Paustovska A.S., Zinko L.S., Zaporozhets O.A., Nakonechna V.V., Pogrebnyak O.S. Metody i objekty himicheskogo analiza, 2015, 2, 53–60.
 17. Ivanov V. M., Ershova N. I., Figurovskaya V. N. J. Analyt. Chem., 2004, 59, 314–318.
 18. El-Sweify F. H., Kamel M. M. Proceedings of the sixth conference of nuclear sciences and applications, 1996, 6, 77–97.
 19. Morosanova E.I., Velikorodnyi A.A., Myshlyakova O.V., Zolotov Yu. A. J. Analyt. Chem., 2001, 3, 284–289.
 20. Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Zubenko A.I., Sukhan V.V. Talanta, 1994, 41, 2067–2071.
 21. Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Dolenko S.A., Keda T.Ye., Sukhan V.V. Analyst, 1998, 123, 583–586.
 22. Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Zinchenko N.M., Sukhan V.V. Int. J. Environ. Anal. Chem., 1999, 74, 243–254.
 23. Коростелев Т. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М: Химия, 1967, 304 с.
 Korostelev T. P. Preparation of solutions for chemical and analytical works. Moscow, Chemistry, 1967, 304 p.
 24. Саввин С. Б. Органические реагенты группы Арсеназо III. М: Атомиздат, 1971, 350 с.
 Savvin S. B. Organic reagents Arsenazo Group III. Moscow, Atomizdat, 1971, 350 p.

25. Кутейников Ф. Заводская лаборатория, 1958, 24, 1050–1052.
 Kuteynikov F. Zavodskaya laboratoriya, 1958, 24, 1050–1052.
 26. Соловкин А. С., Цветкова З. Н. Успехи химии, 1962, 11, 1394–1416.
 Solovkin A. S., Tsvetkova Z. N. Uspekhi Khimii, 1962, 11, 1394–1416.
 27. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия, 1989, 310 с.
 Lure Yu. Yu. Handbook of Analytical Chemistry. Moscow, Chemistry, 1989, 310 p. (In Russian).
 28. Perrin D. D. Stability constants of metal-ion complexes. Part B. Organic ligands. Oxford-N.Y.-Toronto-Sidney-Paris-Francfurt, Pergamon Press, 1988, 527 p.
 29. Perrin D. D. Dissociation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution, second ed. New York, Pergamon Press, 1982, 236 p.
 30. Baes C. F., Mesmer R. E. The hydrolysis of Cations. New York: John Wiley and Sons, 1976, 491 p.
 31. Giles C.H., MacEvan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. J. Chem. Soc, 1960, 10, 3973–3993.
 32. Кириллов Е. А. Цветоведение. М: Легпромбытиздат, 1987, 128 с.
 Kirillov E. A. Chromatics. Moscow, Legprombytizdat, 1987, 128 p. (In Russian).
 33. ГОСТ 4386-89. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации флуоридов. М: ИПК Издательств Стандартов, 2010, 12.
 GOST 4386-89. Voda pitevaya. Metodyi opredeleniya massovoy kontsentratsii fluoridov. M: IPK Izdatelstv Standartov, 2010, 12 (In Russian).
Надійшла до редколегії 15.09.15

A. Паустовская, асп., anastassin89@gmail.com,
 О. Запорожец, д-р хим. наук, К. Полищук, асп., А. Коноваленко, студ.
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

АДСОРБЦИОННО ЗАКРЕПЛЁННАЯ НА АЭРОСИЛЕ ИНДИКАТОРНАЯ СИСТЕМА "Zr(IV)-АРСЕНАЗО I" ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛУОРИДА В ВОДЕ, СРЕДСТВАХ УХОДА ЗА ПОЛОСТЬЮ РТА И БИОАКТИВНЫХ ДОБАВКАХ

Предложено методику сорбционно-спектроскопического определения 0,04–1,0 мг/л флуорида по изменению окраски, закреплённого на модифицированном тетрадециламмоний бромидом аэросиле, комплекса Zr(IV) з Арсеназо I. Мешающее влияние гидрофосфатов и сульфатов устраняли присадкой Бария хлорида. Апробация методики на образцах бутилированной воды, средства ухода за ротовой полостью и витаминно-минерального комплекса свидетельствует об удовлетворительной правильности и воспроизводимости результатов.

Ключевые слова: флуорид, Арсеназо I, Цирконий, четвертичная амониевая соль.

A. Paustovska, PhD student, A. Paustovska, PhD student, anastassin89@gmail.com,
 O. Zaporozhets, Dr. Sci., K. Polischuk, PhD student, A. Konovalenko, student
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

INDICATOR SYSTEM "Zr(IV)-ARSENAZO I" IMMOBILIZED ONTO AEROSIL FOR THE DETERMINATION OF FLUORIDE IN WATER, CARE PRODUCTS FOR THE ORAL CAVITY AND DIETARY SUPPLEMENTS

The complex of Zr(IV) with Arsenazo I has been immobilized onto organo-mineral strongly acidic anionite obtained by adsorption of tetradecylammonium bromide onto the surface of aerosil. Capacity of the anionite relatively complex that corresponds to the chemisorption was found to be 5.0 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Multilayer sorption of the complex starts at a concentration more than 5.0 mmol L^{-1} . The electrostatic immobilization mechanism has been proven. A color of the complex immobilized changes from purple to red upon the addition of fluoride. This effect could be attributed to the replacement of the Arsenazo I molecule with fluoride, which has a high affinity to Zr(IV). Analytical response turned to be maximum value under the conditions when the ratio of volume of the fluoride solution to mass of the complex Zr(IV) with Arsenazo I immobilized onto modified with tetradecylammonium bromide aerosil was 100 ml g^{-1} and the $\text{pH}=1.7$. Diffuse reflectance spectrometry has been proposed for the determination of fluoride in solution. The method is based on the measuring of the spectra of the diffuse reflectance of the complex immobilized after its interaction with fluoride solution. The detection limit and the range of linearity were found to be 0.02 mg L^{-1} and 0.04–1.00 mg L^{-1} , respectively. The characteristics of the analytical performance of the method proposed have been determined. The effect of foreign components from objects of analysis on the determination of fluoride has been studied. The influence of hydrophosphates and sulfates has been masked with Barium chloride. The proposed method has been successfully applied to analyses of bottled water, care products for the oral cavity and dietary supplements. The results obtained are shown to be reproducible and reliable.

Keywords: fluoride, Arsenazo I, Zirconium, quaternary ammonium salt.