

На правах рукописи



Гавриленко Наталия Айратовна

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

1.4.2 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Саратов – 2022

Работа выполнена на кафедре аналитической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Официальные
оппоненты: Лосев Владимир Николаевич,
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Сибирский федеральный университет», старший
научный сотрудник научной лаборатории №2

Апями Владимир Владимирович,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», главный научный сотрудник
кафедры аналитической химии

Доронин Сергей Юрьевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный
исследовательский государственный университет имени
Н.Г. Чернышевского», профессор кафедры
аналитической химии и химической экологии

Ведущая
организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный университет им. Ф.М.
Достоевского»

Защита состоится 23 марта 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.392.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. I, Институт химии.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» (410012, г. Саратов, ул. Университетская, д. 42) и на сайте <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-03/>

Автореферат разослан 23 декабря 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.392.03



Т. Ю. Русанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Создание оптических аналитических систем является быстро развивающейся областью аналитической химии, сочетающей как фундаментальные задачи исследования процессов взаимодействия рабочей среды сенсоров с аналитом, так и прикладные задачи контроля веществ в пищевой промышленности, медицине и мониторинге окружающей среды. Перспективность применения оптических сенсоров связана с возможностью миниатюризации, охвата широкого спектра анализируемых веществ, простоты интерпретации сигнала с помощью стандартного лабораторного оборудования или визуальной оценки *in situ*.

Существующие оптические аналитические системы в основном предназначены для методов молекулярной абсорбционной спектроскопии и позволяют достоверно определять аналиты в сложных матрицах. Непрозрачные ионообменные смолы и волокнистые сорбенты стали первыми рабочими средами для оптических сенсоров, однако, затем вектор исследований переместился в область органических и неорганических полимерных материалов с развитой поверхностью и высокими сорбционными свойствами. На этом этапе были предложены аналитические системы (силикагели, полиуретаны, индикаторные бумаги и порошки, ионообменники, ткани), на поверхности которых формируют хромогенные зоны за счет иммобилизации реагентов. Значительно меньшее внимание уделено прозрачным аналитическим системам, которые более удобны для применения в спектрофотометрии, но не обладают развитой поверхностью. Такие оптические аналитические системы с рабочей средой в виде прозрачных полимерных слоев, мембран или пленок состоят из бинарной комбинации гидрофильного и гидрофобного компонентов с иммобилизованными на их поверхности хромогенными реагентами. В прозрачных оптических сенсорах полимерная рабочая среда часто не обладает достаточной поверхностью и количеством функциональных групп для иммобилизации реагентов. Методы искусственного увеличения поверхности, например, за счет пропускания CO_2 в процессе полимеризации, приводят к утрате прозрачности после образования значительного количества межфазных границ. Тем не менее, преимущества использования прозрачных сенсорных сред в методах молекулярной абсорбционной спектроскопии привело к необходимости создания аналитической среды, которая позволяла бы осуществлять хромогенные реакции без потери прозрачности, а также сохранять возможность иммобилизации хромогенных реагентов и значительную сорбционную емкость по отношению к аналитам.

Принципиально новым подходом может стать переход к иммобилизации хромогенных реагентов и проведению аналитических реакций от поверхности носителя к объему монолитной однородной прозрачной среды со свойствами твердофазного экстрагента. Твердая прозрачная аналитическая среда позволит применять известные закономерности протекания различных типов аналитических реакций с образованием окрашенных продуктов и,

одновременно, использовать методы твердофазной молекулярной абсорбционной спектроскопии для регистрации аналитического сигнала. Универсальность среды достигнута за счет бинарного состава, свойств твердофазного экстрагента, сохранения прозрачности после аналитической реакции или избирательного накопления аналита, что позволяет формировать на единой основе оптические аналитические системы для определения широкого круга веществ в матрицах сложного состава с минимальной пробоподготовкой.

Цель работы состоит в развитии нового подхода к созданию оптических сенсорных аналитических систем, заключающегося в использовании прозрачной аналитической среды на основе полиметакрилатной матрицы со свойствами твердофазного экстрагента, в том числе с иммобилизованными аналитическими реагентами.

Задачи:

1. Создание оптически прозрачной, однородной, монолитной аналитической среды на основе полиметилметакрилата и полиэтиленгликоля (полиметилметакрилатной матрицы, ПММ), стабильной в водных и водно-органических средах, как основу твердофазных оптических сенсорных систем;
2. Исследование эффектов твердофазной экстракции реагентов в ПММ с сохранением прозрачности после иммобилизации реагентов и сочетания твердофазного концентрирования соединений в ПММ с последующим определением методом твердофазной спектрофотометрии;
3. Изучение особенностей протекания хромогенных протолитических, окислительно-восстановительных, комплексообразующих реакций с участием иммобилизованных аналитических реагентов в ПММ. Предложить твердофазные аналитические реакции для определения антиоксидантов, синтетических пищевых красителей, пероксидных соединений, а также неорганических катионов и анионов;
4. Создание аналитических систем на основе ПММ, в том числе содержащих иммобилизованные реагенты, и оценка возможности их применения как прозрачных сенсорных материалов в химическом анализе;
5. Разработка способов практического использования предложенных аналитических систем для реализации новых чувствительных и экспрессных вариантов определения антиоксидантов, синтетических пищевых красителей, пероксидных соединений, а также неорганических катионов и анионов в матрицах сложного состава без предварительной (или с минимальной) пробоподготовки.

Научная новизна

Впервые предложена прозрачная бинарная полимерная среда ПММ для использования в качестве основы аналитических систем, способная к твердофазной экстракции и иммобилизации аналитических реагентов, благодаря наличию в его структуре гидрофильных фрагментов цепи полиэтиленгликоля (ПЭГ) и жесткого гидрофобного полимерного каркаса полиметилметакрилата. Бинарность структуры ПММ позволяет задействовать классический механизм гидрофильной/гидрофобной экстракции реагентов и аналитов с одновременным

концентрированием вещества и допускает протекание хромогенных реакций в собственном объеме.

Достигнута иммобилизации органических реагентов и катионов металлов в твердую полимерную среду ПММ с сохранением их реакционной способности, и химико-аналитических характеристик. Доказан эффект сохранения прозрачности среды ПММ после образования хромогенных продуктов аналитических реакций или накопления аналита, что позволило объединить аналитическое определение и избирательную твердофазную экстракцию в объеме матрицы. При этом ПММ проявляет свойства твердофазного экстрагента с равномерным распределением экстрагированного вещества.

Впервые показано, что хромогенные окислительно-восстановительные, комплексообразовательные, протолитические реакции с участием иммобилизованных реагентов протекают в среде ПММ с сохранением закономерностей и продуктов реакций, установленных для водных и водно-органических растворов. На основании результатов исследования протекания реакций различных типов в среде ПММ, предложены твердофазные аналитические реакции для определения антиоксидантов, синтетических пищевых красителей, пероксидных соединений, а также неорганических катионов и анионов. Сокращение времени анализа и повышение чувствительности определений для таких систем достигнуто за счет совмещения пробоподготовки и регистрации сигнала в единой матрице.

Новым результатом также является упрощение пробоподготовки при использовании ПММ, поскольку, в отличие от аналитических систем с протеканием хромогенных реакций на поверхности носителя, аналитическая реакция или накопление аналита в объеме твердой фазы позволяет минимизировать (часто полностью устранить) влияние матрицы образца.

Разработаны новые способы использования предложенных аналитических систем на основе ПММ в методиках мониторинга содержания катионов металлов, определения синтетических пищевых красителей, антиоксидантов, витаминов, пероксидных соединений и неорганических анионов, связанные с возможностью одновременного использования несколько способов регистрации аналитического сигнала в присутствии аналита, показана их перспективность в колориметрическом, спектрофотометрическом и флуоресцентном методах анализа.

Практическая значимость. Создана прозрачная полимерная среда, обладающая свойствами твердофазного экстрагента, что позволяет проводить модифицирование универсальной основы под неограниченный круг задач пробоподготовки и анализа объектов различной природы методами молекулярной абсорбционной спектрофотометрии. Универсальность основы достигнута за счет бинарного состава, сохранения прозрачности после аналитической реакции и возможности иммобилизовать реагенты в объеме матрицы. Достигнутым практическим результатом является доказанная возможность использования ПММ как основы прозрачных аналитических систем для оптических химических сенсоров в решении широкого круга задач химического анализа. Предложены и апробированы аналитические системы на

основе ПММ и иммобилизованных аналитических реагентов как сенсорных материалов твердофазной спектрофотометрии для синтетических пищевых красителей, антиоксидантов, пероксидных соединений, катионов металлов и неорганических анионов.

Положения, выносимые на защиту:

- Подход к созданию оптических аналитических систем на основе твердой прозрачной бинарной матрицы полиметакрилата и полиэтиленгликоля (ПММ) в качестве аналитической среды и твердофазного экстрагента;
- Закономерности твердофазной экстракции катионов, анионов, хромогенных реагентов и красителей при формировании аналитических систем в среде ПММ;
- Закономерности протекания протолитических реакций, реакций окисления-восстановления и комплексообразования в среде ПММ с участием иммобилизованных реагентов и образованием (разрушением) окрашенных соединений;
- Оптические химические аналитические системы, сочетающие твердофазное концентрирование соединений с последующим определением синтетических пищевых красителей, антиоксидантов, пероксидных соединений, катионов металлов и неорганических анионов в среде ПММ. Выбор хромогенных реагентов и минимизация влияния матрицы объекта;
- Способы определения пищевых красителей, антиоксидантов, пероксидных соединений и неорганических ионов, в том числе способы определения суммарного содержания соединений, с использованием аналитических систем на основе ПММ.

Диссертация выполнена при поддержке грантов Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы ГК № П990 «Принципы создания аналитических систем для чувствительных элементов оптических сенсоров, хроматографии и визуального тестирования и сорбционно-спектроскопического методов анализа», 2010-2012 гг.; РНФ 14-19-00926 «Основанный на полимерных оптодах мобильный цветометрический экспресс-анализ природных и техногенных объектов на содержание опасных веществ», 2014-2016; ГЗ № 115051270021 Колориметрические сенсоры на основе полиметакрилатной матрицы, 2015; РФФИ 16-43-700353 «Прозрачные полимерные оптоды для экспрессного мониторинга нефтяных месторождений и прилегающих территорий», 2016-2018; НИР АААА-А17-117061510062-0 «Разработка простого сенсора для определения антиоксидантной активности пищевых продуктов», 2017; РНФ 22-23-00590 «Исследование и разработка оптического полиметакрилатного сенсора для колориметрического определения глюкозы», 2022.

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации состоял в формировании направления и общей постановки задач в области применения прозрачной ПММ в качестве аналитической среды для создания новых оптических химических аналитических систем, а также в планировании эксперимента, проведении экспериментальных исследований по теме диссертации, обосновании условий и методологии исследования,

обработке, анализе и обобщении результатов, формулировке научных положений, написании научных статей, подготовке и представлении научных докладов на конференциях.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных конференциях: серии международных конгрессов по аналитической химии Euroanalysis 12, 13, 14 (Дортмунд, Германия, 2002; Саламанка, Испания, 2004, Бельгия, 2007), Congress on Analytical Sciences ICAS (Москва, 2006); Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика» 2003; серии конференций по аналитической химии IMA «Instrumental Methods of Analysis», 2001, 2015, 2017; XXX конференции Euroensors (Будапешт, 2016); конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», 2004, 2008, 2012, 2016, 2021; на Съезде аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва, 2010 г.)

Структура и объем работы: диссертационная работа изложена на 302 страницах, состоит из введения, 6 глав, заключения, основных выводов и списка литературы, включающего 316 наименований, содержит 163 рисунка и 109 таблиц. Основные результаты диссертации опубликованы в 2 монографиях, 40 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в Web of Science и Scopus, 17 патентах РФ на изобретение и 3 аттестованных методиках.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность изучаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, практическая значимость полученных результатов. Для оптических аналитических систем особый интерес представляет прозрачная среда ПММ, разработанная в рамках нового подхода, сочетающего твердофазную экстракцию и аналитическое определение в единой прозрачной полимерной матрице, в силу многообразия возможностей модифицирования и варьирования природы иммобилизованных реагентов в широких пределах. Современное развитие аналитических систем на основе ПММ требует как использования иммобилизованных спектрофотометрических реагентов, так и выбора алгоритмов управления характеристиками аналитической среды, разработки рациональных вариантов сочетания способа определения с твердофазной экстракцией и выбором аналитического сигнала. Развитие существующих принципов создания оптических химических сенсоров, расширение их свойств за счет иммобилизации реагентов в объеме прозрачных полимерных матриц дает возможность повышения документальности, специфичности и чувствительности определения.

В первой главе описаны объекты исследования, использованные в ходе исследований реагенты, аппаратура, способ получения ПММ. Разработанная прозрачная среда ПММ является полимерным материалом для твердофазной экстракции, который обладает экстрактивной способностью по отношению к гидрофильным и гидрофобным веществам, катионам, анионам и группам органических веществ с сохранением прозрачности после экстракции

или протекания аналитической реакции. Для создания прозрачной ПММ со способностью к твердофазной экстракции проведена радикальная блочная полимеризация ММА и метакрилата кальция $\text{Ca}(\text{MA})_2$ в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ) (рис.1). Бинарная структура решает задачу создания объема для гомогенного распределения модификатора и целевого вещества, исключает набухание гидрофобного каркаса и способствует проявлению свойств иммобилизованных веществ, а также сохранению оптических свойств полимерной основы. Использование полиэтиленгликоля ПЭГ 400 в качестве гидрофильного компонента матрицы обеспечивает поступление экстрагируемого вещества в объем полимера. В составе бинарной матрицы роль

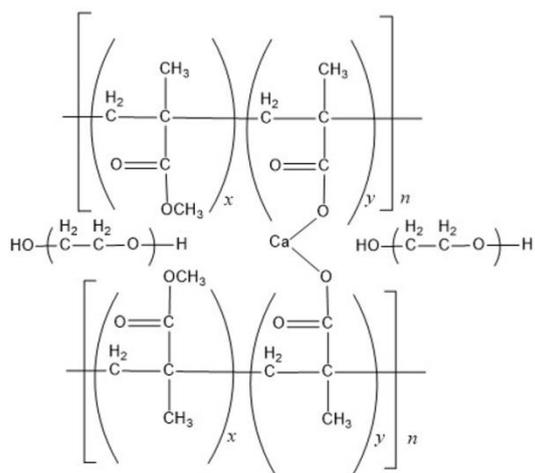


Рис.1. Схема структуры ПММ

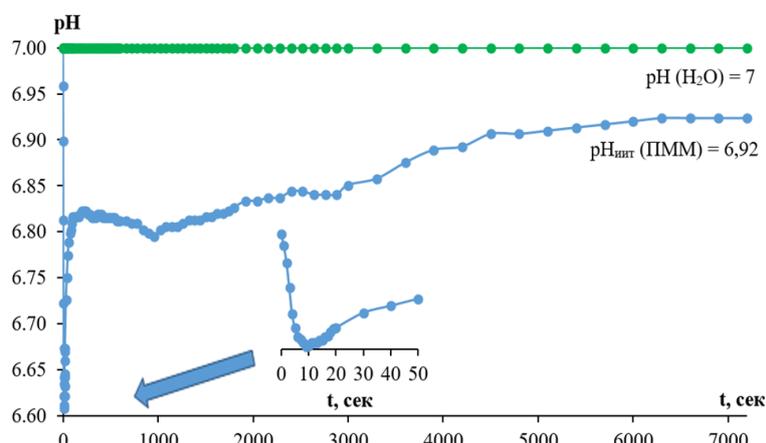
ПЭГ идентичная органическим растворителям в процессах экстракции и связана с образованием лабильных комплексных соединений. Комплексообразование обусловлено образованием водородных связей между кислородом полимера и ОН-группами, а также частично гидрофобными взаимодействиями этиленовых групп ПЭГ с электронодонорными фрагментами или функциональными группами. Каркасный гидрофобный ПММА участвует в твердофазной экстракции за счет

образования межмолекулярных водородных связей в сольватах между электроноакцепторными фрагментами функциональных групп аналита и карбонильными группами полимера. Увеличение устойчивости окрашенных соединений в матрице по сравнению с растворами приводит к повышению специфичности отклика хромогенного реагента, обусловленного стабильностью аналитического сигнала.

Изучены кислотно-основные свойства ПММ, связь активных центров поверхности с функциональными группами, что позволило определять направление и эффективность процессов экстракции и иммобилизации аналитических реагентов в структуру матрицы и определяемого вещества из анализируемого объекта. Методом рН-метрии определено значение изоионной точки $\text{pH}_{\text{ит}}$, которое характеризует общую кислотность ПММ. Кинетическая кривая изменения рН водного раствора в контакте с ПММ в начальный момент времени показывает снижение величины рН до 6.6, которое связано с гидролизом $\text{Ca}(\text{II})$, как кислотного центра Льюиса по схеме (рис. 2) и его переход в основной центр Бренстеда.

Дальнейшее повышение рН раствора проходит за счет гидролиза основных центров Бренстеда и Льюиса, в результате чего в раствор высвобождаются гидроксид-ионы. Принято считать, что карбонильная группировка является достаточно сильным основным центром Льюиса, и ожидаемо наблюдать после контакта ПММ с водой подщелачивание раствора, однако большинство сложноэфирных групп полиметилметакрилата недоступны для кислотно-

основного взаимодействия в начальный момент. Как видно из кинетической кривой, равновесие стабилизируется при рН 6.9, что соответствует значению изоионной точки.



- **Резкое понижение рН до 6,58:**
-реакция кислотных центров Льюиса
 $Ca^{++} \dots OH^- / H^+$
- **Плавное повышение рН:**
-реакция основных центров Бренстеда
 $Ca^{++} \dots OH^- \dots H^+ / OH^-$
-реакция основных центров Льюиса
 $C=O: \dots H^+ / OH^-$

Рис. 2. Кинетическая зависимость изменения рН раствора в контакте с ПММ

Смещение рН в щелочную или кислую область (рис. 3а) обусловлено гидролизом с участием карбонильного кислорода ПММ: в кислой среде происходит протонирование карбонильного кислорода с образованием карбокатиона, в щелочной среде происходит нуклеофильная атака гидроксид-ионом атома углерода карбонильной группировки с образованием промежуточного аниона (рис. 3б). Распределение центров сорбции ПММ установлено индикаторным методом (рис. 4) с фиксацией формы каждого индикатора в растворе и в матрице. Механизм экстракции индикаторов

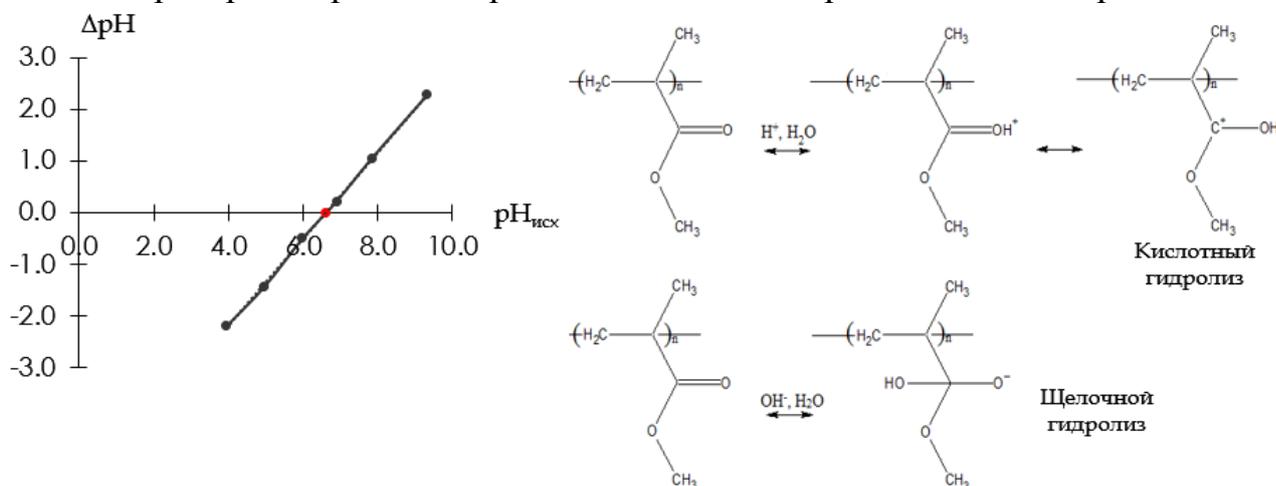


Рис. 3. Зависимость ΔpH от $pH_{исх}$ при контакте ПММ с раствором (а) и варианты гидролиза карбонильной группы ПММ (б)

обусловлен взаимодействием катионной формы индикатора с карбонильным кислородом ПММ и большинство индикаторов сохраняет ионную форму в растворе и в матрице. Функция кислотности ПММ оценена методом электронной спектроскопии по сорбции кислотно-основных индикаторов со значениями pK_a , приближенно соответствующим функции кислотности H_0 , с последующей спектрофотометрической оценкой экстрагированных в матрицу кислотной и основной форм индикатора, что показало присутствие различных соотношений основной, смешанной или кислотной форм, что зависит от pK_a индикатора.

Установленные методами рН-метрии, Гаммета и электронной спектроскопии кислотно-основные параметры ПММ показаны на общей схеме (рис. 5). Наличие в структуре ПММ карбонильной группы обуславливает слабоосновные свойства поверхности, вследствие чего наблюдают преимущественную экстракцию катионной формы индикатора и низкую экстракцию анионной формы.

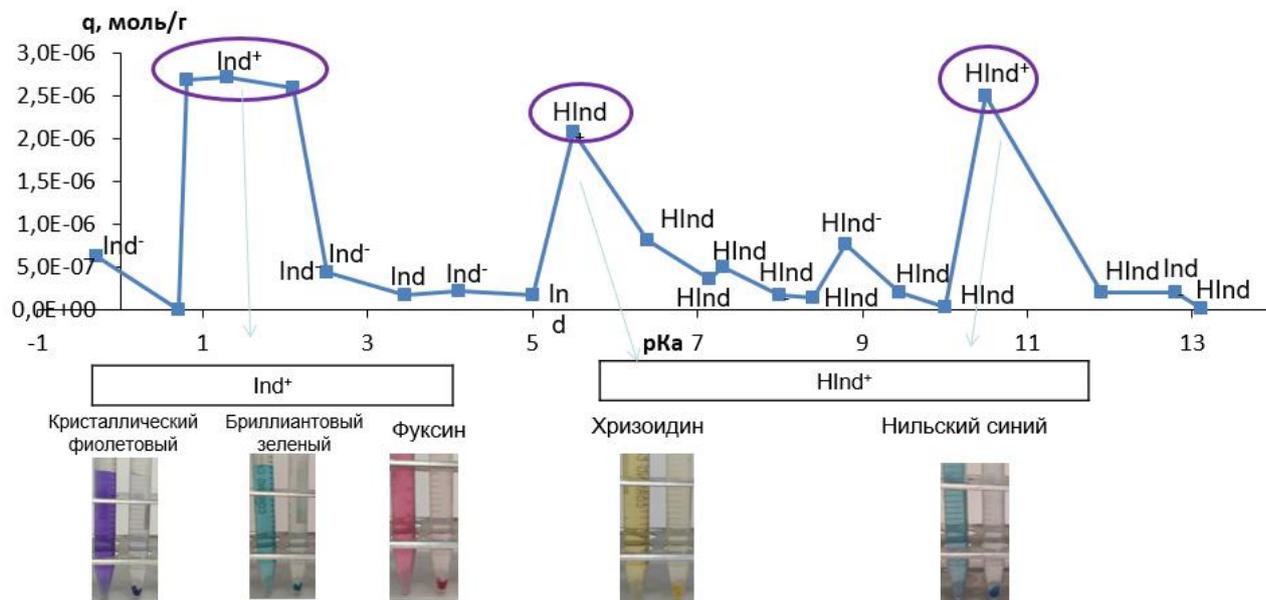


Рис. 4. Распределение центров сорбции ПММ

Изоионная точка $pH_{итт}$		Функция кислотности H_0	
рН-метрия	6,87	Индикаторный метод Гаммета	5,03
	6,60	Метод электронной спектроскопии	5,19

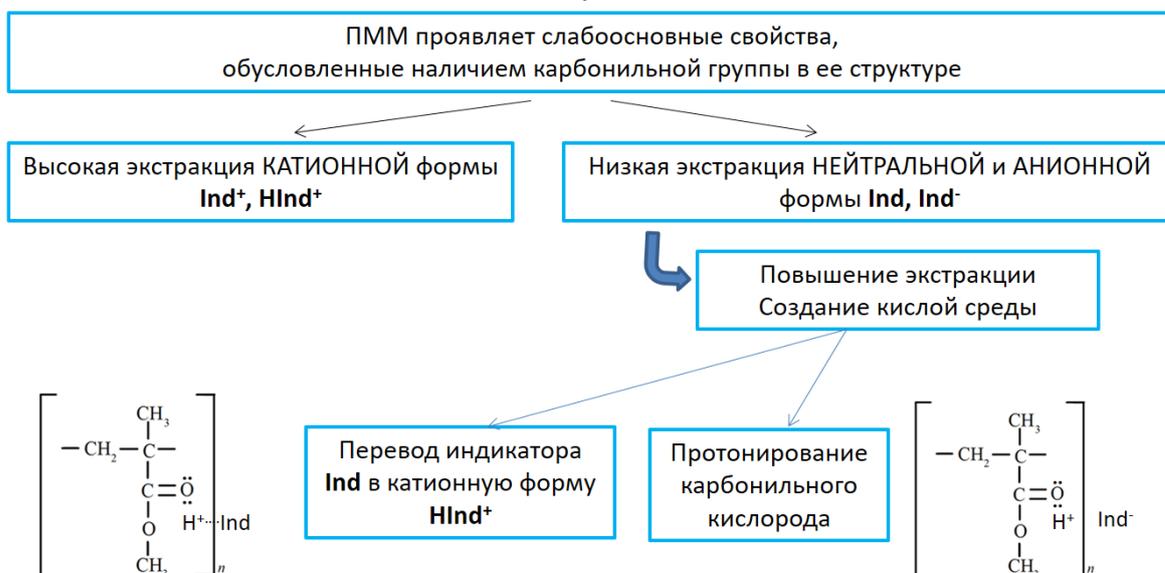


Рис. 5. Кислотно-основные параметры ПММ

Повышение экстракции анионной формы связано со снижением рН в область более кислой среды, где происходит переход индикатора в катионную форму или

протонирование карбонильного кислорода ПММ и, как следствие, увеличение извлечения анионной формы.

Возможность сочетания гидрофобных и гидрофильных взаимодействий для удерживания накопленного вещества и для формирования межмолекулярных связей позволяет варьировать аналитические свойства ПММ с сохранением ее прозрачности и физических параметров, исключает набухание, и позволяет формировать аналитическую среду с заранее заданными свойствами. Развитие существующих принципов создания оптических химических сенсоров в новый подход, а именно распространение иммобилизации реагентов от поверхности к объему матрицы с сохранением прозрачности и монолитности среды, дает возможность повышения документальности, избирательности и чувствительности. Таким образом, ПММ соответствует современным требованиям к среде для оптических сенсоров: способность к твердофазной экстракции, изотропность оптических свойств, сочетание гидрофильно-гидрофобного материала носителя, что позволяет реализовать модифицирование аналитической системы за счет иммобилизации реагентов. Прогнозирование кислотно-основных свойств ПММ дает возможность направленного управления извлечением из водных растворов целевых веществ.

В Главе 2 представлены результаты исследования иммобилизации аналитических реагентов в ПММ. Бинарная среда ПММ обладает высокой экстрактивной способностью как в отношении аналитических реагентов, так и в отношении аналитов из растворов без потери своей прозрачности. В этой области ПММ является интересным материалом как твердый полимерный электролит, поскольку обладает высокой плотностью заряда благодаря карбоксильным группам, высокой стабильностью как в кислых, так и в основных средах и сильными экстракционными свойствами. Иммобилизация хромогенного реагента на поверхности матрицы связана с его нахождением в определенной молекулярной или ионной форме, что определяется взаимной гидрофильностью/гидрофобностью реагента и матрицы. Для твердофазной экстракции необходим перевод реагента в гидрофильную форму, что приводит к необходимости контролировать одновременно несколько факторов, особенно растворимость реагента и рН подходящего растворителя.

Степень ионизации зависит от значения рН: в нейтральных и основных средах ПММ имеет низкую плотность заряда вследствие низкой степени диссоциации; и наоборот, при $\text{pH} < 5$ карбоксильные группы протонируются, что приводит к высокой ионизации полимера. Это позволяет устанавливать водородные связи, электростатические взаимодействия и координацию с хромогенными реагентами, катионами металлов или наночастицами металла для гидрофобного ПММА каркаса.

Вследствие простоты осуществления и сохранения близости оптических и химических свойств свободных и иммобилизованных реагентов выбрана физическая иммобилизация различных классов аналитических реагентов (комплексообразующие, окислительно-восстановительные, кислотно-основного типа) в ПММ путем их твердофазной экстракции из водных, водно-органических или органических растворов. Спектральные характеристики иммобилизованных

реагентов в объеме ПММ в большинстве случаев являются симбатными к спектральным характеристикам веществ в растворе, следовательно, возможно прогнозировать свойства иммобилизованных в ПММ реагентов на основе изученных закономерностей протекания аналитических реакций в водных и водно-органических растворах. Наблюдаемое смещение максимумов поглощения для некоторых органических реагентов и комплексов вызвано деформацией молекул в более плотной и структурированной среде ПММ. В табл. 1 приведены экспериментальные условия иммобилизации реагентов в ПММ, установленные в результате изучения влияния концентрации реагента и времени контакта матрицы с раствором реагента на величину аналитического сигнала, за который принимали изменение поглощения ПММ после контакта с определяемым веществом. Иммобилизация аналитических реагентов в прозрачную среду ПММ позволяет получить готовую аналитическую систему простым способом за непродолжительное время от 30 с до 15 мин.

Таблица 1. Условия иммобилизации реагентов в ПММ

Реагент	Растворитель	C_{p-p} , М	pH	t, мин	$C_{ПММ}$, мкмоль/г
1-(пиридилазо)-2-нафтол (ПАН)	вода-этанол	$2.5 \cdot 10^{-3}$	4 – 9	5	1.0 ± 0.1
4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР)	вода-этанол	$2.5 \cdot 10^{-3}$	4 – 8	5	1.1 ± 0.1
Дитизон (ДТЗ)	CCl_4	0.002	–	0.5	1.4 ± 0.3
	раствор NaOH	0.002	10	1	2.2 ± 0.2
2,2'-Дипиридил (<i>dip</i>)	вода	0.015	6 – 7	5	45 ± 5
1,10-фенантролин (<i>phen</i>)	вода	0.015	6 – 7	5	50 ± 5
Диэтилдитиокарбамат натрия (ДДТК)	вода	0.1	5 – 6	15	170 ± 40
2,6-дихлорфенол-индофенол (ДХИФ)	вода	$0.35 \cdot 10^{-3}$	6 – 7	5	1.0 ± 0.1
Наночастицы Ag^0	$Ag(I)$, вода	0.01	–	5	560 ± 40
Неокупроин (Nc)	этанол	0.003	4 – 7	5	–
Сафранин	вода-этанол	0.02	1 – 4	1	–
Реактив Грисса	вода-этанол	$3.1 \cdot 10^{-3}$	0 – 3	5	2.8 ± 0.2
Дифенилкарбазон (ДФК)	вода-этанол	0.017	4 – 6	2	–
Ализарин	вода	0.01	4	2	–
Кристаллический фиолетовый (КФ)	вода	$2.15 \cdot 10^{-4}$	2 – 6	1	0.34 ± 0.02

Интересным вариантом иммобилизованного реагента для спектрофотометрического анализа являются наночастицы (НЧ) Ag^0 . Использование НЧ Ag^0 в колориметрических сенсорах представляет собой альтернативу классическим спектрофотометрическим реагентам и связано с их уникальными оптическими свойствами, обусловленными эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), и нестандартными способами генерации аналитического сигнала. Предложен способ получения НЧ Ag^0 непосредственно в ПММ методом термического восстановления $\text{Ag(I)} \rightarrow \text{НЧ } \text{Ag}^0$ при температуре 140°C . НЧ Ag^0 в ПММ сохраняют способность к ППР, проявляющимся в виде полосы поглощения λ 420 нм (рис. 6). Таким образом, показана возможность сохранения в твердой фазе способности к иммобилизации реагентов без потери прозрачности матрицы и способности реагентов вступать в аналитическую реакцию с определяемым соединением. Прозрачность материала

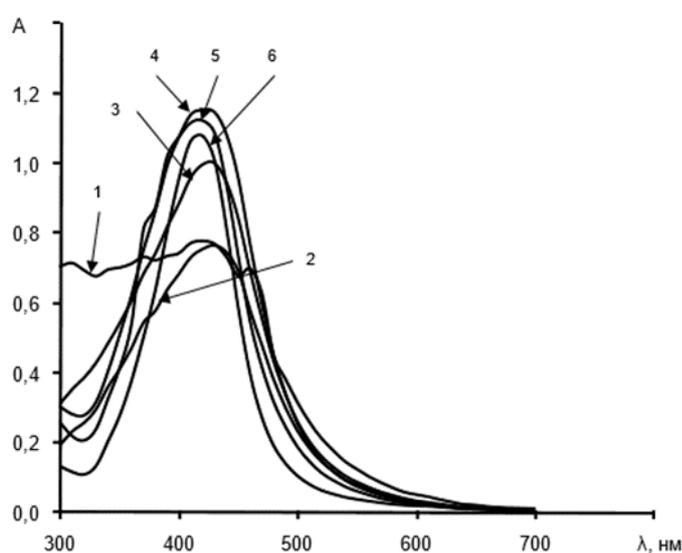


Рис. 6. Спектры поглощения ПММ- Ag^0 , полученные восстановлением при T 140°C , мин: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3, 4 – 5; 5 – 10; 6 – 15

позволяет регистрировать аналитический сигнал с использованием стандартного оборудования, стабильность окраски матрицы после проведения аналитической реакции повышает документальность анализа. Разработанные аналитические системы на основе ПММ с иммобилизованными реагентами представляются перспективными для избирательного и суммарного определения органических веществ, антиоксидантов, пероксидных соединений, неорганических анионов и катионов.

В Главе 3 рассмотрены реакции комплексообразования и замещения в аналитических системах на основе прозрачной ПММ с иммобилизованными реагентами. На основании исследования реакций комплексообразования показана принципиальная возможность использования аналитических систем на основе ПММ с иммобилизованными реагентами как аналитической среды для оптических химических сенсоров. Разработанные аналитические системы позволяют проводить избирательное и суммарное определение анионов и катионов в разнообразных объектах с помощью прямого измерения оптических характеристик твердой фазы ПММ. Разработанные способы и методики являются простыми, легко осуществимыми, выполнимыми с использованием стандартного спектрофотометрического оборудования и не требуют использования токсичных реагентов.

Спектры поглощения комплексов катионов металлов с хромогенными лигандами в среде ПММ идентичны спектрам растворов соответствующих комплексов, что подтверждает образование комплексов того же состава, что и в

растворе (рис. 7 – 10). В табл. 2 приведены характеристики окрашенных комплексов катионов металлов в ПММ и оптимальные значения рН растворов для комплексообразования с иммобилизованными реагентами. Отличительной особенностью комплексообразования является групповая реакция лиганда с несколькими катионами, поэтому необходимо предусмотреть контроль рН, применение маскирующих веществ, промежуточных комплексов или реакции замещения как средств повышения избирательности определения. Например, для определения Cu(II) использован комплекс Pb(ДДТК)₂; для определения Hg(II) предложен Cu(ДТЗ)₂, обменная реакция с которым протекает с образованием кето-комплекса Hg(ДТЗ)₂. На основании проведенных исследований разработаны твердофазно-спектрофотометрические способы определения индивидуальных катионов Fe(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) и их суммы $\sum Me$ при совместном присутствии в равных концентрациях (табл. 3, 4).

Таблица 2. Характеристики некоторых окрашенных комплексов металлов в ПММ

Реагент	Катион	Цвет комплекса	λ_{max} , нм	Соотношение Me : R	pH _{опт}	Образцы ПММ (C_{Me} , мг/л)	
ПАН	Cu(II)	фиолетовый	555	1:2	5-6	<p>определения суммарного содержания тяжелых металлов</p>	
	Zn(II)	красный	515, 545		5-8		
	Cd(II)	красный	520, 545		5-7		
	Pb(II)	красный	540		5-8		
	Mn(II)	малиновый	515, 540		6-7		
	Ni(II)	малиновый	525, 565		4-7		
	Co (II, III)	зеленый	580, 620,		4-10		
ДТЗ	Hg(II)	оранжевый	485	1:2	0-3		
	Cu(II)	коричневый	430	1:1	4-6		
	Ag(I)	фиолетовый	520	2:1	5-11		
2,2'-дипиридил	Fe(II)	красный	520	1:3	4.5-5.5		
1,10-фенантролин		оранжевый	510		4.5-5.5		
ДДТК	Cu(II)	желто-коричневый	430	1:2	4-8		
неокупроин	Cu(I)	желтый	450	1:2	4-7		

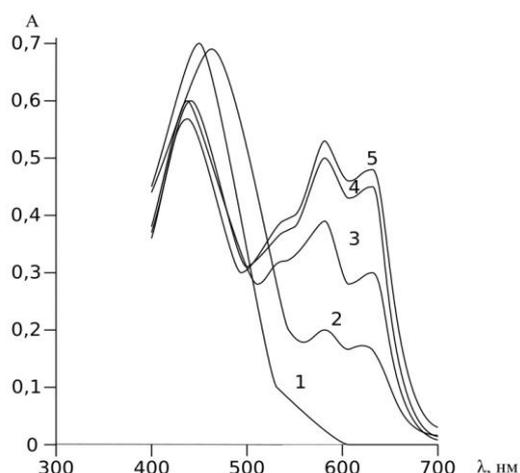


Рис. 7. Спектры поглощения ПММ-ПАН после контакта с растворами Co(III) , мг/дм^3 : 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.07; 4 – 0.1; 5 – 0.2; 6 – 0.3 ($\text{pH} = 4$)

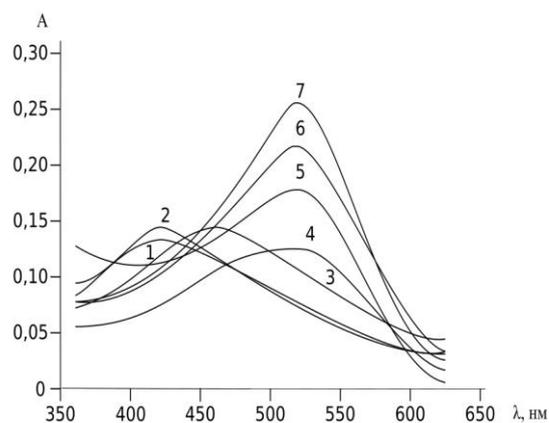


Рис. 8. Спектры поглощения ПММ-ДТЗ после контакта с раствором Ag(I) при pH : 1 – 0; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5; 6 – 7; 7 – 10 ($C_{\text{Ag(I)}} = 1 \text{ мг/дм}^3$)

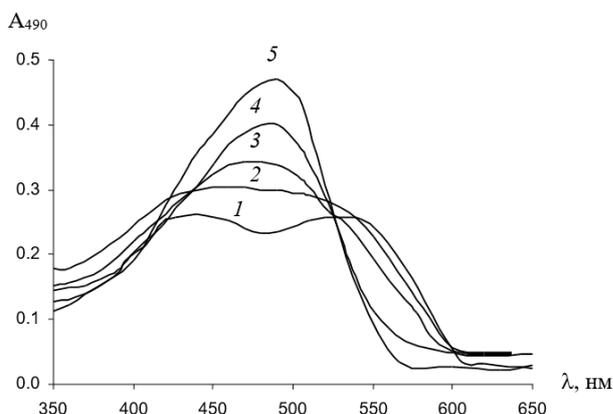


Рис. 9. Спектры поглощения ПММ-ДТЗ- Cu , после контакта с раствором Hg(II) , мг/дм^3 : 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.3; 4 – 0.5; 5 – 1.0

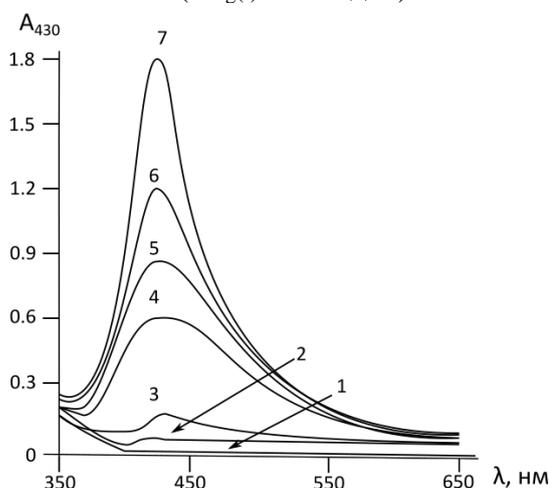


Рис. 10. Спектры поглощения ПММ-ДДТК- Pb(II) после контакта с раствором Cu(II) , мг/дм^3 : 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.1; 4 – 0.3; 5 – 0.5; 6 – 0.7; 7 – 1.0

Таблица 3. Аналитические характеристики определения катионов системами ПММ-реагент

Ион	Реагент	Уравнение	r	ДОС, мг/дм^3	ПО, мг/дм^3
Ag(I)	ДТЗ	$A_{520} = 0.04 + 0.17 \cdot C_{\text{Ag(I)}}$	0.993	0.01 – 0.80	0.01
Se(IV)		$A_{610} = 1.50 - 1.31 \cdot C_{\text{Se(IV)}}$	0.993	0.1 – 0.5	0.09
Co(III)	ПАН	$A_{620} = 0.01 + 0.56 \cdot C_{\text{Co(III)}}$	0.999	0.05 – 0.80	0.04
ΣMe		$A_{540} = 0.06 + 0.40 \cdot C_{\Sigma \text{Me}}$	0.993	0.1 – 0.7	0.05
Ni(II)		$A_{560} = 0.07 + 0.62 \cdot C_{\text{Ni(II)}}$	0.999	0.05 – 0.5	0.02
ΣMe	ПАР	$A_{515} = 0.22 + 0.80 \cdot C_{\Sigma \text{Me}}$	0.991	0.05 – 0.4	0.02
Cr(IV)	ДФК	$A_{545} = 0.03 + 0.52 \cdot C_{\text{Cr(VI)}}$	0.998	0.05 – 1.0	0.02
Hg(II)	ДТЗ- Cu(II)	$A_{490} = 0.001 + 0.30 \cdot C_{\text{Hg(II)}}$	0.994	0.02 – 0.2	0.01
Cu(II)	Pb(ДДТК)_2	$A_{430} = 0.07 + 1.70 \cdot C_{\text{Cu(II)}}$	0.993	0.05 – 1.0	0.02
	Неокупроин	$A_{450} = 0.015 + 0.41 \cdot C_{\text{Cu(II)}}$	0.996	0.05 – 0.30	0.02
Fe(III)	1,10-Фенантролин	$A_{510} = 0.10 + 1.36 \cdot C_{\text{Fe(III)}}$	0.999	0.05 – 2.0	0.02
	2,2'-Дипиридил	$A_{520} = 0.05 + 0.18 \cdot C_{\text{Fe(III)}}$	0.998	0.02 – 5.0	0.01

Анионы редко образуют окрашенные соединения, кроме некоторых смешанных комплексов, поэтому колориметрические методы их определения основаны на разрушении окрашенных комплексных соединений катионов металлов в реакциях замещения, причем специфичность определения зависит от их устойчивости. В качестве реагента для определения Cl^- выбран комплекс ДФК- Hg(II) , для F^- предложен комплекс ализаринового красного (АЛК) с Zr(IV) . На рис. 11, 12 представлены спектры поглощения указанных комплексов в ПММ после контакта с растворами Cl^- и F^- анионов. Аналитические характеристики определения анионов и результаты практического применения аналитических систем ПММ-иммобилизованный реагент приведены в табл. 5, 6.

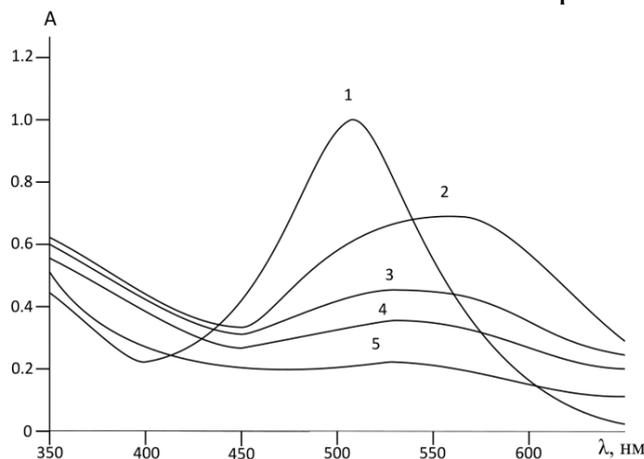


Рис. 11. Спектры поглощения ДФК (1), комплекса ПММ-ДФК- Hg(II) до (2) и после контакта с раствором Cl^- , мг/дм^3 : 3 – 35; 4 – 350; 5 – 1800

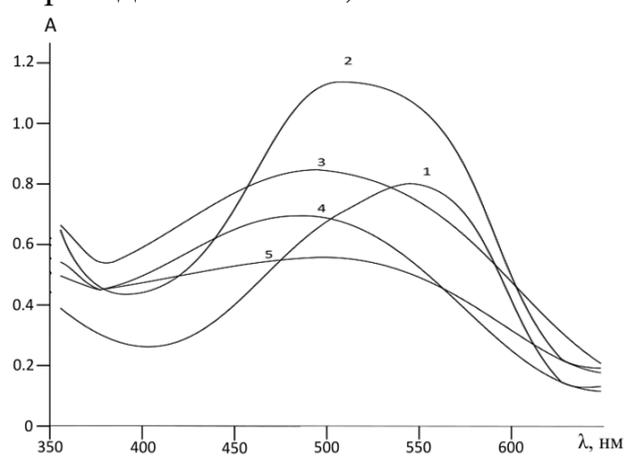


Рис. 12. Спектры поглощения АЛК (1), ПММ-АЛК- Zr(IV) до (2) и после контакта с растворами F^- , мг/дм^3 : 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5

Таблица 4. Проверка правильности определения катионов с использованием аналитических систем ПММ-реагент методом «введено-найдено» ($n = 4 - 6$, $P = 0.95$)

Ион	Реагент	Объект анализа	Введено, мг/дм^3	Найдено, мг/дм^3	s_r , %
Cu(II)	Pb(ДДТК)_2	Вода питьевая	0	<0.02	
			0.3	0.31 ± 0.04	11
			0.6	0.59 ± 0.05	7
	Вода водопроводная 1	0	0.03 ± 0.015	41	
		0.3	0.34 ± 0.05	13	
		0.6	0.59 ± 0.05	7	
Вода водопроводная 2	0	1.02 ± 0.13	10		
	0.3	1.26 ± 0.17	11		
	0.6	1.26 ± 0.17	11		
Неокупроин	Вода водопроводная 1	0.20	0.22 ± 0.06	11	
		0	1.5 ± 0.4	11	
		1.0	2.6 ± 0.6	10	
Hg(II)	ДТЗ- Cu(II)	Вода водопроводная	0.08	0.09 ± 0.01	10
			0.16	0.14 ± 0.02	7
Co(III)	ПАН	Вода питьевая	0.10	0.09 ± 0.02	14
			0.20	0.20 ± 0.02	7
		Сточная вода	0.80	0.78 ± 0.40	21
			2.40	2.69 ± 0.97	15
Речная вода (р. Томь)		0.20	0.19 ± 0.02	8	
		0.60	0.55 ± 0.08	9	

Продолжение Таблицы 4.

Ион	Реагент	Объект анализа	Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	s _r , %
Ag(I)	ДТЗ	Минеральная вода «Кристалльный кедр»	0 0.05	0.022 ± 0.005 0.075 ± 0.004	18 4
		Минеральная вода «Аква Минерале»	0 0.06	<0.002 0.061 ± 0.009	11
		Препарат «Протаргол»	0.016	0.015 ± 0.002	9
ΣMe	ПАР	Вода питьевая	0 0.24 0.48	< 0.02 0.23 ± 0.06 0.44 ± 0.05	10 5
		Речная вода (река Томь)	0 0.16 0.32	0.04 ± 0.03 0.19 ± 0.06 0.36 ± 0.10	29 13 11
		Вода водопроводная	0 0.35	0.19 ± 0.02 0.36 ± 0.08	9 6
ΣMe	ПАН	Сточная вода предприятия г. Томска	0 0.24	0.02 ± 0.01 0.25 ± 0.02	25 3
		Овощи	0.03	0.03 ± 0.01	13
		Селмевит, мкг	25	26.1 ± 1.2	4
Se(IV)	ДТЗ	Компливит, мкг	70	67 ± 4	3
		Селен-актив, мкг	50	54 ± 2	3

Таблица 5. Аналитические характеристики определения анионов системами ПММ-реагент

Ион	Реагент	Уравнение	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
F ⁻	АЛК-Zr(IV)	$\Delta A_{510} = 2.4 + 0.7 \cdot C_{F^-}$	0.989	0.5 – 5.0	0.2
Cl ⁻	ДФК-Hg(II)	$\Delta A_{550} = 1.09 + 0.001 \cdot C_{Cl^-}$	0.983	60 – 1800	20

Таблица 6. Проверка правильности определения анионов с использованием аналитических систем ПММ-реагент методом «введено-найденно» (n = 4 – 6, P = 0.95)

Ион	Объект	Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	s _r , %
F ⁻	Зубная паста, %	0.1	0.10 ± 0.01	4
	Зубная паста «Colgate», ppm	1450	1360 ± 80	
Cl ⁻	Мин.вода «Карачинская»	300 – 600	338 ± 16	
	Мин.вода «Ессентуки»	1100 – 1900	1200 ± 120	8

Глава 4 посвящена окислительно-восстановительным реакциям в среде ПММ. Методом твердофазной спектрофотометрии изучено взаимодействие иммобилизованных реагентов с различными веществами в окислительно-восстановительных (ОВ) реакциях и определены условия взаимодействия аналита с иммобилизованным реагентом. Показано, что ПММ незначительно влияет на оптические и химико-аналитические свойства ОВ реагентов. Спектры поглощения иммобилизованных реагентов и продуктов аналитической реакции, образующихся в ПММ при ее контакте с определяемым элементом, в растворе и в матрице совпадают. При исследовании возможности

протекания ОВ реакций в ПММ определены формальные ОВ потенциалы ДХИФ и вариаминового синего (ВС). Показано, что окислительная активность иммобилизованных ОВ индикаторов снижается по сравнению с их активностью в растворе вследствие диффузионных и стерических ограничений, однако их устойчивость в ПММ повышается по сравнению с раствором. Поскольку аскорбиновая кислота (АсК) является распространенным модельным соединением для изучения антиоксидантной активности (АОА), то хромогенные реакции аскорбиновой кислоты с комплексными соединениями металлов перенесены в среду ПММ, что позволило получать контрастный устойчивый аналитический сигнал при исследовании АОА.

ПММ с иммобилизованными комплексами катионов металлов при контакте с раствором АсК окрашивается в красный цвет в присутствии индикаторной системы Fe(III)-2,2'-дипиридил (ПММ-*dip*-Fe(III)) и в оранжевый цвет при использовании системы Fe(III)-1,10-фенантролин (ПММ-*phen*-Fe(III)) за счет восстановления Fe(III) до Fe(II) и образования комплекса с органическим реагентом в полимерной фазе. Предложен твердофазно-спектрофотометрический способ определения АсК без предварительной обработки образца с аналитическими системами ПММ-*dip*-Fe(III) и Fe(III)-1,10-фенантролин (ПММ-*phen*-Fe(III)). Аналитический сигнал для данных индикаторных систем имеет суммарный характер и может быть использован при оценке содержания как других антиоксидантов, так и интегральной АОА. Спектры поглощения комплекса ПММ-*phen*-Fe(II) после контакта с антиоксидантами и восстановления Fe(III) показаны на рис. 13.

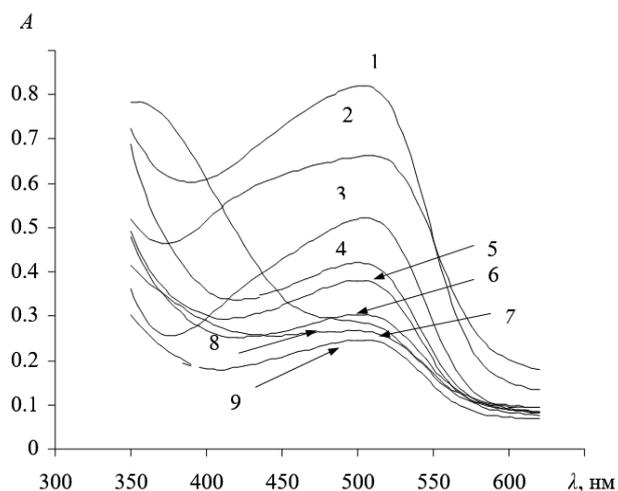


Рис. 13. Спектры поглощения ПММ-*phen*-Fe(III) после контакта (45 мин) с растворами АО: 1 – ГК, 2 – KB, 3 – АсК, 4 – К, 5 – ДКВ, 6 – Т, 7 – Л, 8 – Р, 9 – Ц

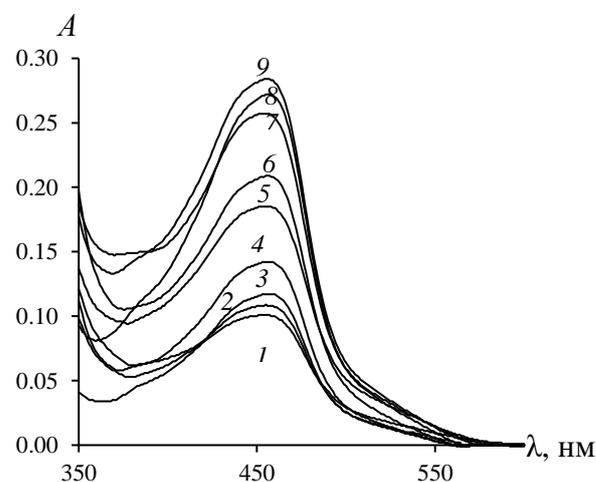


Рис. 14. Спектры поглощения ПММ-Nc-Cu(II) после контакта (20 мин) с растворами АО: 1 – К, 2 – Ц, 3 – Т, 4 – ТР, 5 – ДКВ, 6 – АсК, 7 – ГК, 8 – Л, 9 – KB

Перспективной ОВ аналитической системой для оценки АОА является использование ОВ системы меди с неocupроином в среде ПММ (ПММ-Nc-Cu(II)), поскольку большинство антиоксидантов обладают высокой восстановительной активностью по отношению к катионам металлов

переменной валентности. Спектры поглощения ПММ-Nc-Cu(II) после контакта с растворами АО показаны на рис. 14. При этом Cu(II) восстанавливается до Cu(I) и образует в ПММ желтый комплекс Nc-Cu(I) с максимумом поглощения λ 450 нм. В табл. 7 представлены уравнения градуировочных зависимостей для определения АОА и диапазоны определяемых содержаний с использованием индикаторных систем ПММ-phen-Fe(III) и ПММ-Nc-Cu(II).

Таблица 7. Аналитические характеристики определения АО с использованием систем ПММ-phen-Fe(III) и ПММ-Nc-Cu(II)

АО	Уравнение градуировочной зависимости	<i>r</i>	ДОС, мг/дм ³
ПММ-phen-Fe(III)			
Галловая кислота (ГК)	$\Delta A_{510}=0.095 \cdot C_{ГК}$	0.992	0.1 – 10
Кверцетин (КВ)	$\Delta A_{510}=0.054 \cdot C_{КВ}$	0.993	0.2 – 10
АсК	$\Delta A_{510}=0.020 \cdot C_{АсК}$	0.999	0.5 – 30
Гидрат катехина (К)	$\Delta A_{510}=0.012 \cdot C_{К}$	0.996	0.8 – 50
Дигидрокверцетин (ДКВ)	$\Delta A_{510}=0.011 \cdot C_{ДКВ}$	0.999	1.0 – 30
Танин (Т)	$\Delta A_{510}=0.008 \cdot C_{Т}$	0.997	1.5 – 50
Лютеолин (Л)	$\Delta A_{510}=0.006 \cdot C_{Л}$	0.999	2.0 – 30
Рутин (Р)	$\Delta A_{510}=0.002 \cdot C_{Р}$	0.996	5.0 – 30
Цистеин (Ц)	$\Delta A_{510}=0.008 \cdot C_{Ц}$	0.998	10 – 30
ПММ-Nc-Cu(II)			
ГК	$\Delta A_{450}=0.11 \cdot C_{ГК}$	0.999	1.0 – 4.0
АсК	$\Delta A_{450}=0.11 \cdot C_{АсК}$	0.997	0.3 – 1.5
Т	$\Delta A_{450}=0.08 \cdot C_{Т}$	0.994	0.1 – 0.8
Тролокс (ТР)	$\Delta A_{450}=0.08 \cdot C_{ТР}$	0.991	0.2 – 1.8
ДКВ	$\Delta A_{450}=0.11 \cdot C_{ДКВ}$	0.999	0.05 – 0.80
КВ	$\Delta A_{450}=0.21 \cdot C_{КВ}$	0.989	0.08 – 0.32
Л	$\Delta A_{450}=0.13 \cdot C_{Л}$	0.993	0.04 – 0.80
Ц	$\Delta A_{450}=0.04 \cdot C_{Ц}$	0.990	0.5 – 11.0
К	$\Delta A_{450}=0.04 \cdot C_{К}$	0.994	3.0 – 14.0

В табл. 8 приведено сравнение экспериментальных и расчетных значений АОА модельных смесей в пересчете на АсК, которые удовлетворительно согласуются, значения δC не превышает 16 %. Использование среды ПММ с иммобилизованными ОВ комплексами позволило предложить способ определения общей АОА пищевых продуктов и лекарственных настоек с сопоставлением ее величины с известными суммарными характеристиками пищевых продуктов. Подтверждена корреляция между содержанием фенольных соединений, танинов, флавоноидов, антоцианов и общей антиоксидантной активностью, в качестве примера в табл. 9 приведены данные по определению АОА различных чаев.

Таблица 8. Величина АОА модельных смесей АО в пересчете на АсК

Индикаторная система	Состав смеси		Значения АОА, мгАсК/дм ³		
	АО	C, мг/дм ³	теор.	эксп.	δC*, %
ПММ-phen-Fe(III)	Т	5	30.0	25.1 ± 2.2	-16
	Р	10			
	КВ	10			
	АсК	5	23.5	26.0 ± 2.1	11
	Т	10			
	Р	10			
	КВ	5	21.5	20.7 ± 1.8	-4
	АсК	5			
	Т	5			
Р	10				
КВ	5	0.55	0.54 ± 0.01	-0.5	
КВ	0.02				
ГК	0.03				
АсК	0.05				
ПММ-Nc-Cu(II)	ТР	0.025	0.37	0.37 ± 0.02	-2.4
	ГК	0.02			
	АсК	0.03			
	ТР	0.05	0.40	0.37 ± 0.07	-8.2
	КВ	0.025			
	АсК	0.025			
	ТР	0.025	0.55	0.48 ± 0.04	-12
	ГК	0.05			
	АсК	0.05			
	ТР	0.05			

$$* \delta C = \frac{(AOA_{\text{теор}} - AOA_{\text{эксп}})}{AOA_{\text{эксп}}}$$

Таблица 9. Определение АОА чая с использованием аналитических систем на основе ПММ (n = 4 – 6, P = 0.95)

Образец	АОА, гАсК/100 г листьев	Флавоноиды, гР/ 100 г листьев	Танины, гТ/100 г листьев
ПММ-Nc-Cu(II)			
Липтон	14.5 ± 0.7	1.02 ± 0.01	3.9 ± 0.2
Ганпаундер	12.0 ± 0.1	1.72 ± 0.03	2.9 ± 0.2
Молочный зеленый	18.5 ± 1.1	0.74 ± 0.03	3.96 ± 0.05
Гринфилд Драгон	21.1 ± 0.8	0.87 ± 0.02	5.4 ± 0.1
Пуэр	3.1 ± 0.3	0.9 ± 0.1	1.5 ± 0.1
Anadolu	1.4 ± 0.2	0.43 ± 0.06	0.37 ± 0.03
Assam Gold	8.3 ± 1.1	0.67 ± 0.03	11.7 ± 0.9
ПММ-phen-Fe(III)			
Принцесса Ява	4.4 ± 0.5	2.47 ± 0.07	3.3 ± 0.3
Липтон	4.3 ± 0.8	1.65 ± 0.06	4.3 ± 0.5
Jaf	11.2 ± 1.5	1.38 ± 0.06	6.5 ± 0.4
Тесс	5.9 ± 0.4	1.97 ± 0.06	4.4 ± 0.3
Ристон	4.7 ± 0.5	1.51 ± 0.07	6.6 ± 0.4
Ахмад	4.0 ± 0.4	1.69 ± 0.04	5.8 ± 0.4
Беседа	3.5 ± 0.7	1.48 ± 0.02	5.8 ± 0.4

Аналитическая система ПММ-ДХИФ является примером колориметрической ОВ реакции без участия комплексов переходных металлов, причем интенсивность окраски ДХИФ снижается после контакта с раствором АсК независимо от ионной или молекулярной формы индикатора (рис. 15). Для ионной формы ДХИФ также наблюдают смещение в коротковолновую область

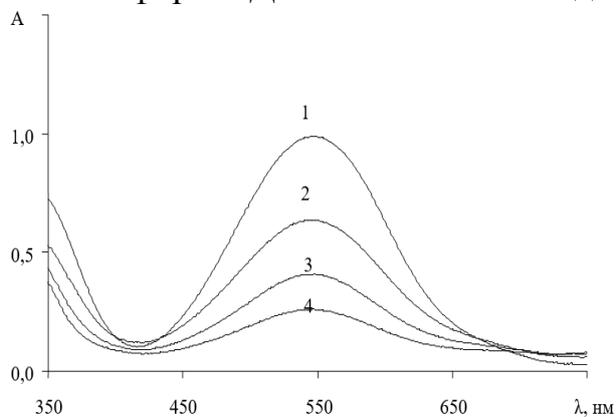


Рис. 15. Спектры поглощения ПММ-ДХИФ после контакта с р-ром АсК, мг/дм³: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 70; 4 – 100

спектра пропорциональное содержанию АсК в растворе, поскольку происходит уменьшение оптической плотности и начинает преобладать бесцветная восстановленная форма реагента (табл. 10, 11). Аналитическая система ПММ-ДХИФ способна реагировать с другими восстановителями в анализируемых объектах, что может оказывать влияние на результаты определения.

Таблица 10. Аналитические характеристики определения АсК с использованием аналитической системы ПММ-ДХИФ

<i>t</i> , мин	Уравнение градуировочной зависимости ($C_{\text{АсК}}$, мг/дм ³)	<i>r</i>	ДОС, мг/дм ³
10	$A_{550} = 1.401 - 0.0091 \cdot C_{\text{АсК}}$	0.996	0.5 – 100
20	$A_{550} = 0.76 - 0.0042 \cdot C_{\text{АсК}}$	0.999	0.5 – 50

Таблица 11. Проверка правильности определения АсК с использованием аналитической системы ПММ-ДХИФ методом добавок ($n = 5 - 7$, $P = 0.95$)

Объект	\bar{x}_1 , мг/дм ³	с добавкой \bar{x}' , мг/дм ³	Добавка, мг/дм ³	Найдено, добавка $\bar{x}_{\bar{A}} = \bar{x}' - \bar{x}_1$, мг/дм ³	<i>S</i> ₁	<i>S</i> ₂	Θ	σ _c , %
Сок апельсино-манго	13.8	22.9	10.00	9.1	0.86	0.70	0.88	5.0
Пюре яблочное	9.2	21.3	13.00	12.1	0.88	0.74	-0.90	4.0
Сироп шиповника	11.8	19.3	8.00	7.5	0.82	0.78	-0.52	6.4
Сок апельсиновый	26.1	36.9	10.00	10.8	0.63	0.89	0.73	4.9
Сок персиковый	13.9	23.2	10.00	9.3	0.74	0.76	-0.70	4.8

Таким образом, разработаны новые колориметрические аналитические системы на основе ПММ для измерения суммарного количества антиоксидантов в жидкости без предварительной обработки образцов.

Показана возможность определения неорганических анионов, способных принимать участие в ОВ реакциях. Предложен способ определения SCN^-

кинетическим твердофазно-спектрофотометрическим методом, основанным на реакции Ландольта между ПММ-КФ и BrO_3^- в качестве окислителя.

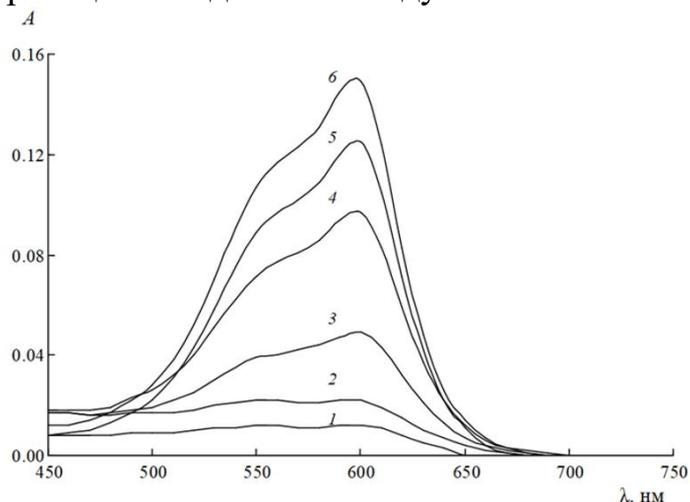


Рис. 16. Спектры поглощения ПММ-КФ в присутствии BrO_3^- , после контакта с раствором SCN^- , мг/дм^3 : 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.25; 5 – 0.50; 6 – 1.00

Присутствие SCN^- в анализируемом растворе приводит к появлению индукционного периода, в течение которого обесцвечивание красителя в ПММ не происходит, причем время индукционного периода эквивалентно концентрации SCN^- в растворе. На рис. 16 представлены спектры поглощения ПММ-КФ после контакта с раствором BrO_3^- в присутствии различных концентраций SCN^- .

Предложено использовать реакции диазотирования, протекающие с сафранином и

реактивом Грисса, для определения NO_2^- в среде ПММ. В результате взаимодействия аналитической системы ПММ-сафранин с NO_2^- интенсивность поглощения матрицы снижена пропорционально концентрации NO_2^- в растворе (рис. 17). Для системы ПММ-Грисс реакция диазотирования протекает в сильноокислых растворах и аналитический сигнал интенсивности поглощения образовавшегося азокрасителя пропорционален концентрации NO_2^- в растворе (рис. 18). Рассчитаны аналитические характеристики методик определения перечисленных анионов и показана практическая возможность применения ПММ с иммобилизованными ОВ реагентами для их определения (табл. 12, 13).

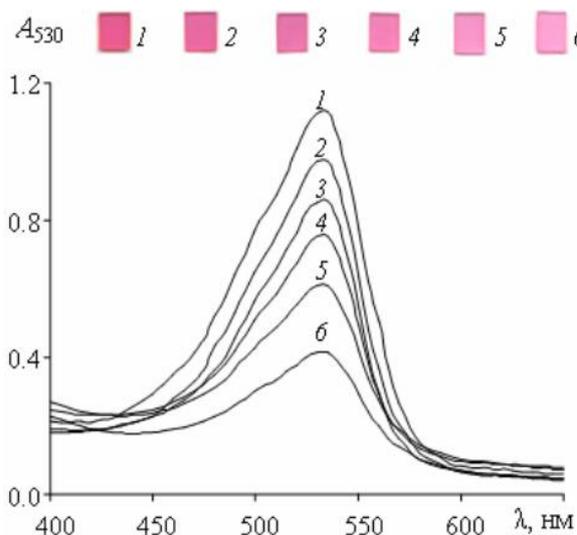


Рис. 17. Спектры поглощения ПММ-сафранин после контакта с раствором NO_2^- , мг/дм^3 : 1 – 0; 2 – 0.2; 3 – 0.5; 4 – 1; 5 – 5; 6 – 10

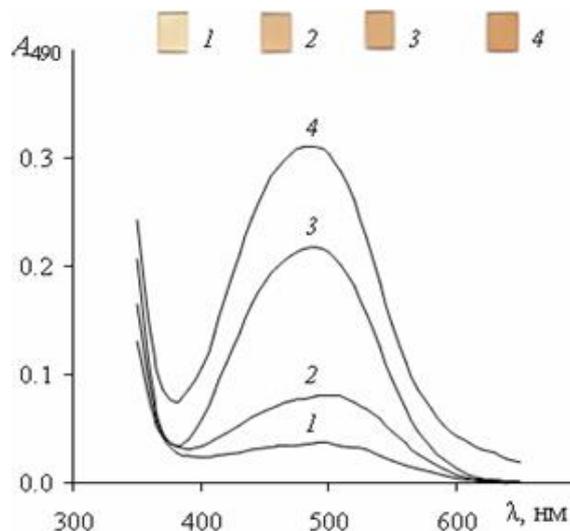


Рис. 18. Спектры поглощения ПММ-Грисс после контакта с раствором NO_2^- , мг/дм^3 : 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5

Таблица 12. Аналитические характеристики определения анионов с использованием аналитических систем ПММ-реагент

Ион	Реагент	$C_{\text{реагента}}$ в ПММ, мг/г	Уравнение градуировочной зависимости	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
SCN^-	КФ	0.06	$\Delta A_{600}=0.998 \cdot C_{\text{SCN}^-}$	0.981	0.03 – 0.08	0.02
		0.08	$\Delta A_{600}=0.157 \cdot C_{\text{SCN}^-}$	0.987	0.10 – 0.50	0.07
		0.11	$\Delta A_{600}=0.105 \cdot C_{\text{SCN}^-}$	0.988	0.20 – 0.60	0.15
		0.14	$\Delta A_{600}=0.025 \cdot C_{\text{SCN}^-}$	0.994	3.0 – 12.0	2.5
NO_2^-	Сафранин		$A_{530}=1.63-0.13 \cdot C_{\text{NO}_2^-}$	0.996	2 – 5	1.0
	р-в Грисса		$A_{490}=0.06-0.07 \cdot C_{\text{NO}_2^-}$	0.995	1 – 5	0.5

Таблица 13. Проверка правильности определения SCN^- и NO_2^- с использованием аналитических систем ПММ-реагент методом «введено-найдено» ($n = 3 - 6$; $P = 0.95$)

Ион	Реагент	Объект	Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	σ , %	s_r , %
SCN^-	КФ	Околоскваженные воды	5.00	5.0 ± 0.3	0.34	2.0
NO_2^-	р-в Грисса	Водопроводная вода	3.00	2.6 ± 0.8	-13	16
				2.9 ± 0.2	-3.0	4.4
	Сафранин	Минеральная вода Касмалинская	2.00	2.1 ± 0.2	5.2	5.9
		Серебряный ключ	1.00	0.9 ± 0.2	-11	17

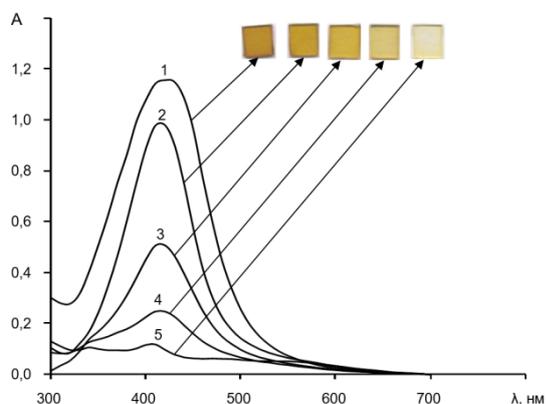


Рис. 19. Спектры поглощения ПММ- Ag^0 после контакта с раствором H_2O_2 , %:
1 – 0; 2 – $6.9 \cdot 10^{-4}$; 3 – $1.4 \cdot 10^{-3}$;
4 – $2.0 \cdot 10^{-3}$; 5 – $5.6 \cdot 10^{-3}$

Аналитическая система ПММ- Ag^0 использована для определения пероксида водорода, как продукта многих аналитических реакций. На рис. 19 представлены спектры поглощения ПММ- Ag^0 после контакта с раствором пероксида водорода различной концентрации. Пероксид водорода окисляет НЧ Ag^0 в ПММ при рН 4 – 10, что сопровождается уменьшением интенсивности поверхностного плазмонного резонанса.

Глава 5 описывает протолитические взаимодействия в среде ПММ на примере поведения

иммобилизованных рН индикаторов. Для количественной оценки протолитических равновесий определены константы ионизации и рН-переходы индикаторов, а также оптические и протолитические свойства кислотно-основных индикаторов в среде ПММ (табл. 14). Для исследуемых кислотно-основных индикаторов после иммобилизации в ПММ наблюдают увеличение контрастности рН перехода по сравнению с растворами. Смещение максимумов поглощения наблюдают для депротонированной формы Ind азоиндикаторов и

протонированной формы HInd^- сульфоталеиновых индикаторов, что обусловлено уменьшением основных свойств слабоосновных азоиндикаторов и кислотных свойств слабокислых сульфоталеиновых индикаторов. Исследования влияния иммобилизации на величину pK_a показало, что в среде ПММ ионизация требует более низкого значения pH для протонизации азоиндикаторов и более высокого для депротонизации сульфоталеиновых индикаторов.

Исследование оптических характеристик аналитических систем ПММ с иммобилизованными кислотно-основными индикаторами показало их возможное применение в качестве pH сенсоров. На рис. 20 – 23 представлены спектры поглощения протонированной и депротонированной форм индикаторов в ПММ в зависимости от кислотности среды. При изменении pH растворов, контактирующих с кислотно-основными индикаторами в ПММ, интенсивность поглощения протонированной и депротонированной форм индикатора в ПММ меняются в противофазе (табл. 15). Достоинством таких аналитических систем является более широкий диапазон pH перехода по сравнению с растворами, четкий визуально наблюдаемый цветовой переход и устойчивый аналитический эффект во времени.

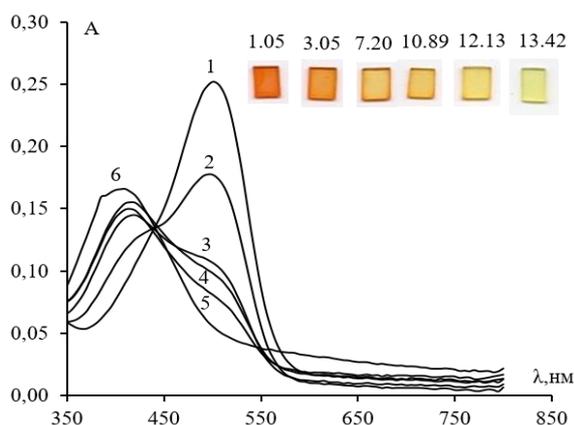


Рис. 20. Спектры поглощения ПММ-МК для растворов с различными pH : 1 – 1.1; 2 – 3.1; 3 – 7.2; 4 – 10.9; 5 – 12.1; 6 – 13.4

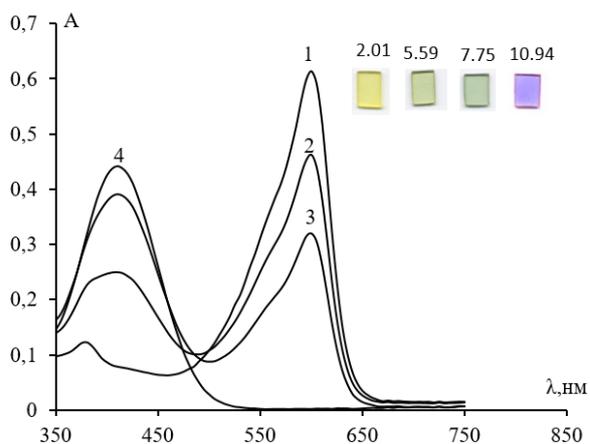


Рис. 22. Спектры поглощения ПММ-БКП для растворов с различными pH : 1 – 2.0; 2 – 5.6; 3 – 7.8; 4 – 10.9

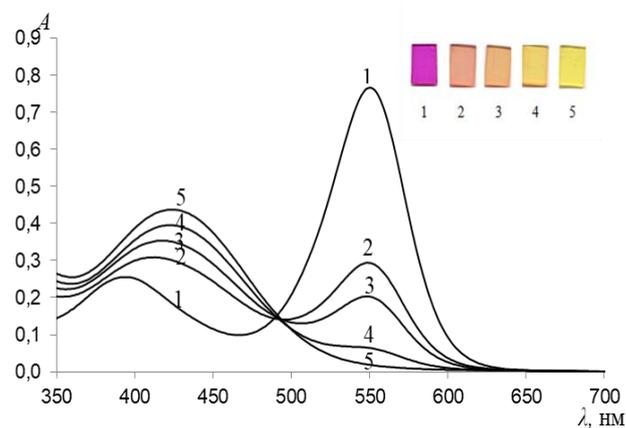


Рис. 21. Спектры поглощения ПММ-ТС после контакта с растворами с различным pH : 1 – 0.5; 2 – 2.0; 3 – 2.2; 4 – 3.1; 5 – 7.5

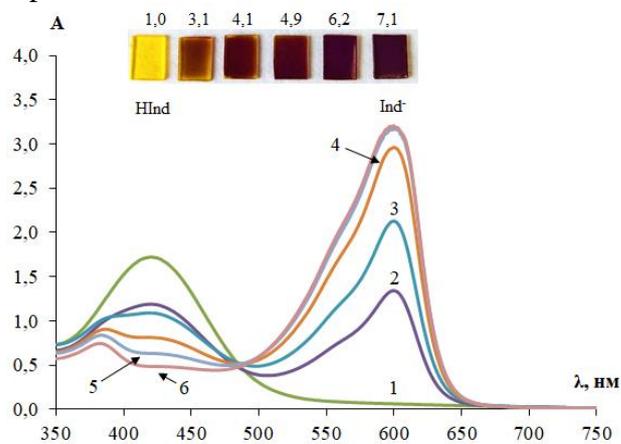


Рис. 23. Спектры поглощения ПММ-БФС для растворов с различными pH : 1 – 1.0; 2 – 3.1; 3 – 4.1; 4 – 5.9; 5 – 6.2; 6 – 7.1

Таблица 14. Значения кажущихся констант диссоциации в различных средах и характеристики максимумов поглощения основных и кислых форм индикаторов в растворе и ПММ (* 1 переход, $\Delta\lambda = \lambda_{H_2Ind} - \lambda_{HInd^-}$, нм; ** 2 переход, $\Delta\lambda = \lambda_{HInd^-} - \lambda_{Ind^{2-}}$, нм)

Индикатор	а, мг/г (а, моль/г)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм				$\Delta\lambda$, нм $\Delta\lambda_{\text{макс}} = \lambda_{\text{ПММ}} - \lambda_{\text{р-р}}$			Контрастность $\Delta\lambda = \lambda_{HInd^+} - \lambda_{Ind}$		рКа							
		раствор		ПММ		$\Delta\lambda_{HInd^+}$	$\Delta\lambda_{Ind}$	р-р	ПММ	вода	спирт	ПММ						
		HInd ⁺	Ind	Hind ⁺	Ind					рКа	рКа	рКа						
рН-азоиндикаторы																		
МК	0.06 ($2 \cdot 10^{-7}$)	520	420	515	410	-5	-10	100	105	5.0	3.55	3.4±0.4						
МО	0.2 ($7 \cdot 10^{-7}$)	522	464	520	430	0	-34	58	90	3.46	3.4	1.0±0.2						
ТО	0.31 ($9.8 \cdot 10^{-7}$)	370	430	395	495	25	65	60	100	11.8	-	12.7±0.6						
ХР	0.4 ($1.7 \cdot 10^{-6}$)	455	400	465	430	10	30	55	35	5.5	-	1.3						
Сульфопфталеиновые индикаторы																		
БКП	0.15 ($2.5 \cdot 10^{-7}$)	425	595	410	600	-15	5	170	190	6.4	12.05	9.8±0.2						
БТС	0.07 ($1.1 \cdot 10^{-7}$)	430	615	405	620	-25	-5	185	215	7.3	12.4	11.2±0.2						
Двухосновные индикаторы																		
Индикатор	а, мг/г (а, моль/г)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм						$\Delta\lambda$, нм $\lambda_{\text{макс}} = \lambda_{\text{ПММ}} - \lambda_{\text{р-р}}$			Контрастность		рКа					
		раствор			ПММ			$\Delta\lambda_{H_2Ind}$	$\Delta\lambda_{HInd^-}$	$\Delta\lambda_{Ind^{2-}}$	р-р	ПММ	вода		спирт		ПММ	
		H ₂ Ind	HInd ⁻	Ind ²⁻	H ₂ Ind	HInd ⁻	Ind ²⁻						рКа ₁	рКа ₂	рКа ₁	рКа ₂	рКа ₁	рКа ₂
ТС	0.053 ($1.13 \cdot 10^{-7}$)	544	430	596	550	410	600	6	-20	5	114* 166**	140* 190**	1.6 5	9.20	5.35	15.2	1.2±0.4	12.0±1.3
ФК	1.8 ($9.9 \cdot 10^{-7}$)	506	433	558	510	415	575	4	-18	16	73* 125**	95* 160**	1.2	8.00	-	13.5	0.9±0.3	13.0±0.5
м-КК	0.09 ($6.0 \cdot 10^{-7}$)	-	434	572	535	410	595	-	-14	23	- 138**	125* 185**	1.5	8.3	-	-	0.1	11.3

Таблица 15. Аналитические характеристики протолитического равновесия кислотно-основных индикаторов в среде ПММ

Индикатор	Протолитическое равновесие	Уравнение $A_{\text{ПММ}}=f(\text{pH})$	r	pH-переход	
				ПММ	Вода*
МК	$\text{HInd}^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}$	$A_{500} = 0.80 - 0.06 \cdot \text{pH}$	0.985	2 – 12	4.4 – 6.2
		$A_{415} = 0.24 + 0.02 \cdot \text{pH}$	0.999	3 – 10	
БКП	$\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$	$A_{600} = 0.04 \cdot \text{pH} - 0.11$	0.987	4 – 11	5.2 – 6.2
		$A_{410} = 0.39 - 0.01 \cdot \text{pH}$	0.955	2 – 11	
БФС	$\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$	$A_{423} = 1.87 - 0.20 \cdot \text{pH}$	0.992	1 – 7	3.0 – 4.6
		$A_{600} = 0.63 \cdot \text{pH} - 0.73$	0.980	1 – 6	
ТС	$\text{H}_2\text{Ind} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HInd}^-$	$A_{550} = 0.87 - 0.28 \cdot \text{pH}$	0.963	0.5 – 3.1	1.2 – 2.8
		$A_{425} = 0.14 + 0.08 \cdot \text{pH}$	0.970		

*Бишоп Э. Индикаторы / под ред. И.Н. Марова // изд. Мир. – Москва. – 1976. – 496 с.

В главе 6 исследовано применение среды ПММ как прозрачного твердофазного экстрагента. Присутствие гидрофильного ПЭГ в ПММ позволяет экстрагировать органические молекулы в гидрофобную матрицу через водородные связи и донорно-акцепторные взаимодействия с функциональными группами аналита.

Твердофазная экстракция в ПММ изучена на примере синтетических пищевых трифенилметанового (E133) и азокрасителей (E124, E122). Установлено, что все исследуемые красители извлекаются ПММ в кислой среде (рис. 24), что связано с различием в ионных формах красителей. E133 в растворе существует в виде биполярного иона H_2R^\pm в широком диапазоне pH 0–7, максимальную сорбцию наблюдают в диапазоне pH 0–1. Азокрасители E122 и E124 существуют в формах HR^{2-} , H_2R^- в диапазоне pH–12 и в формах HR^{3-} , R^{4-} в диапазоне pH 0–13, с областью максимальной экстракции pH 0–0.5. Спектры поглощения исследуемых красителей в ПММ после экстракции идентичны их спектрам поглощения в растворе (рис. 25).

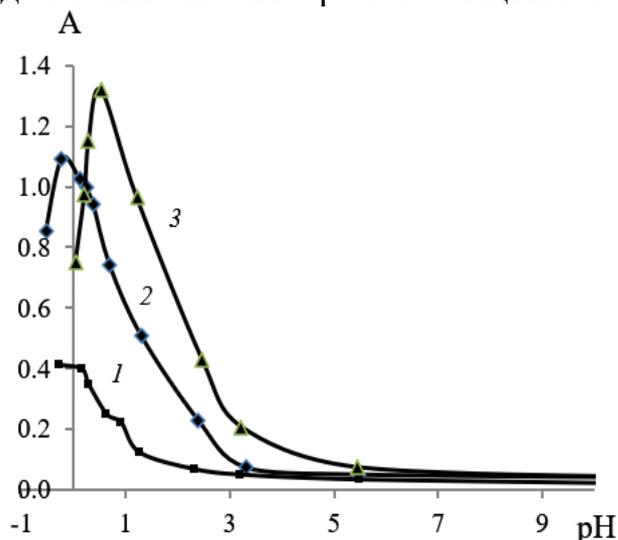


Рис. 24. Влияние pH раствора на извлечение пищевых красителей ПММ: 1 – E124; 2 – E122; 3 – E133

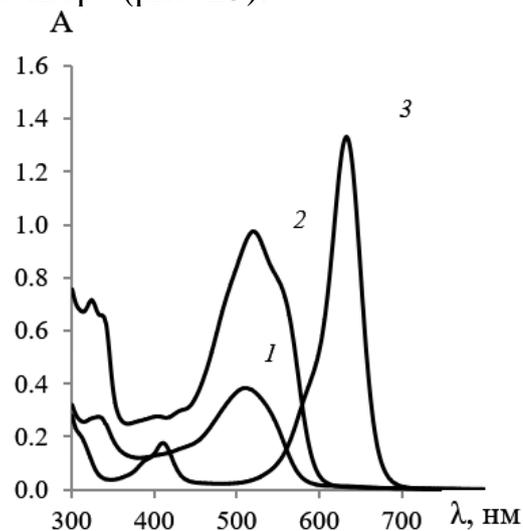


Рис. 25. Спектры поглощения пищевых красителей в ПММ: 1 – E124; 2 – E122; 3 – E133

Максимумы поглощения красителей в ПММ наблюдают при длине волны 630 нм для E133, 505 нм для E124 и 516 нм для E122, что свидетельствует о нахождении E133 в форме H_2R^\pm , E122 в форме HR^{2-} , E124 в форме HR^{3-} . Установлено, что во всех случаях экстрагируется либо анионная форма красителя, либо H_2R^\pm форма с локализацией частичного отрицательного заряда. Взаимодействие происходит по электростатическому механизму между отрицательно заряженной формой красителя и положительно заряженным карбокатионом в результате протонирования карбонильного кислорода ПММ в кислой среде. Доказательством механизма является отсутствие твердофазной экстракции красителей в нейтральной или щелочной среде вследствие отсутствия протонирования карбонильной группы ПММ.

Ксантеновые красители способны к твердофазной экстракции в полимерную матрицу в результате взаимодействия с эфирными группами ПММ. На рис. 26, 27 показаны спектры поглощения и флуоресценции для иммобилизованного в ПММ ксантенового красителя родамин. Основная длинноволновая полоса поглощения родамина в ПММ 450–600 нм более широкая по сравнению со спектром поглощения родамина этаноле, положение максимума поглощения смещается в более длинноволновую область 532 – 536 нм, также регистрируют добавочную полосу с максимумом 548 нм. Плечо полосы поглощения, напротив, сдвинуто в коротковолновую область и на нем регистрируется слабая полоса с максимумом в области 470 нм. Максимумы на спектрах флуоресценции родамина в ПММ расширены и сдвинуты в длинноволновую область на $\cong 20$ нм по сравнению с этанольным раствором. Полученные результаты свидетельствуют об агрегации молекул родамина в ПММ при небольших концентрациях.

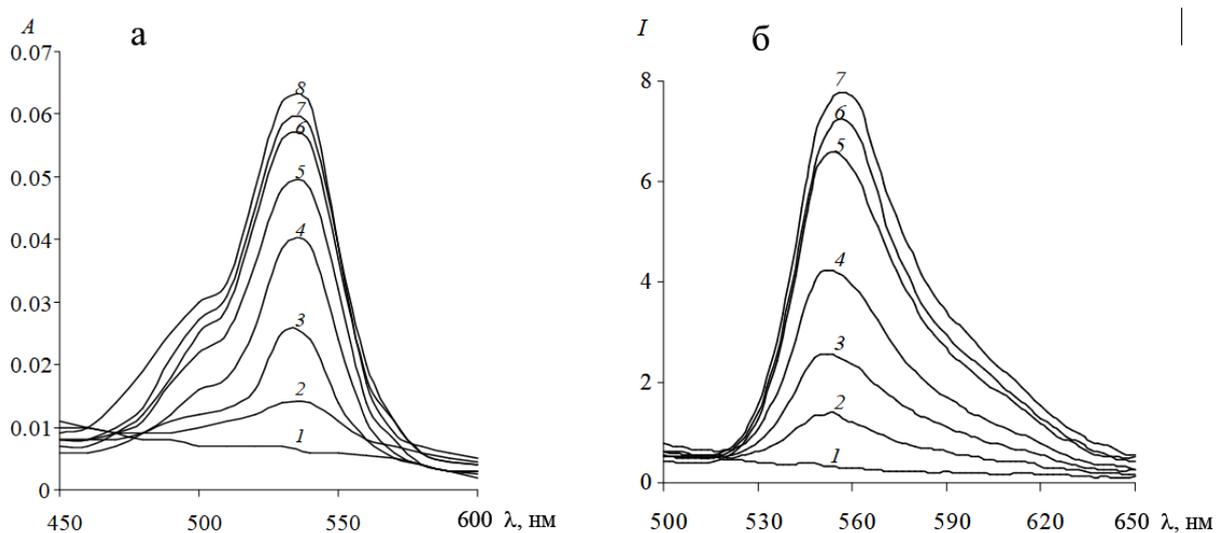


Рис. 25. Интенсивность поглощения (а), $мг/дм^3$: 1 – 0; 2 – 0.02; 3 – 0.04; 4 – 0.06; 5 – 0.08; 6 – 0.10; 7 – 0.15; 8 – 0.20; и флуоресценции (б), $мкг/дм^3$: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.02; 4 – 0.04; 5 – 0.06; 6 – 0.08; 7 – 0.10 пластин ПММ в зависимости от концентрации раствора родамина

В результате исследования твердофазной экстракции красителей разработаны способы их определения, сочетающие их извлечение из матрицы образца с помощью твердофазной экстракции в ПММ и твердофазной спектрофотометрической регистрацией сигнала (табл. 16, 17). Такой подход позволяет исключить стадию десорбции, провести количественное определение непосредственно в твердой фазе, тем самым сократить время анализа. Пределы обнаружения исследуемых пищевых красителей и родамина соответствуют характеристикам общепринятых методик. При этом определение отличается простотой проведения твердофазной экстракции и ПММ сохраняет прозрачность после аналитической реакции.

Таблица 16. Аналитические характеристики определения красителей с использованием твердофазной экстракции в ПММ

Краситель	Уравнение	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
E122	$A_{516} = 0.036 \cdot C_{E122}$	0.992	1.0 – 55.0	0.28
E133	$A_{630} = 0.055 \cdot C_{E133}$	0.995	0.5 – 50.0	0.18
E124	$A_{505} = 0.0061 \cdot C_{E124}$	0.992	5.0 – 75.0	1.64
Родамин	$A_{535} = 0.006 + 0.541 \cdot C_{род}$	0.996	0.05 – 0.80	0.02
	$I_{554} = 0.233 + 102 \cdot C_{род}$	0.999	0.002 – 0.060	0.0005
Эозин	$A_{530} = 0.040 + 0.009 \cdot C_{эоз}$	0.994	5.0 – 50.0	2.5

Таблица 17. Определения красителей с использованием ПММ ($n = 5, P = 0.95$)

Краситель	Объект	Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	$s_r, \%$
Родамин	Буровая жидкость	0	30.8 ± 0.5	9
		40	69 ± 0.8	
		120	152.3 ± 1.8	
E133	Напиток „Basil seed”	0	1.62 ± 0.18	10
	Напиток „Тархун”		1.25 ± 0.09	10
E124	Напиток „Royal”		28 ± 4	10
	Напиток „Ирбис”		5.2 ± 0.6	4
E122	Напиток „Приятный день”		3.6 ± 0.6	10

Определение молекулярного иода традиционными методами затруднено вследствие его легколетучих свойств, что приводит к потерям, которые могут быть предотвращены за счет взаимодействия с твердой фазой при его экстракции. Простым способом повышения чувствительности является извлечение молекулярного иода I_2 в объем ПММ за счет его гидрофобности и последующее определение с помощью твердофазной спектрофотометрии. Максимумы поглощения, соответствующие I_3^- и I_2 , уменьшаются в спектрах поглощения раствора иода (рис. 27) после контакта с ПММ, что может свидетельствует об извлечении из раствора как I_2 , так и I_3^- . Однако, при этом поглощение иодидов в растворе после контакта возрастает по сравнению с раствором до контакта, что также указывает на извлечение молекулярного иода I_2 в ПММ.

Экстракция иода ПММ сопровождается изменением окраски матрицы от бледно-желтой до желто-коричневой. В спектре поглощения иода в ПММ (рис.28) присутствуют максимумы поглощения 295 нм и 365 нм, что позволяет

предполагать образование молекулярного комплекса иода с участием карбонильных кислородов сложноэфирных групп за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленной электронной пары кислорода с иодом.

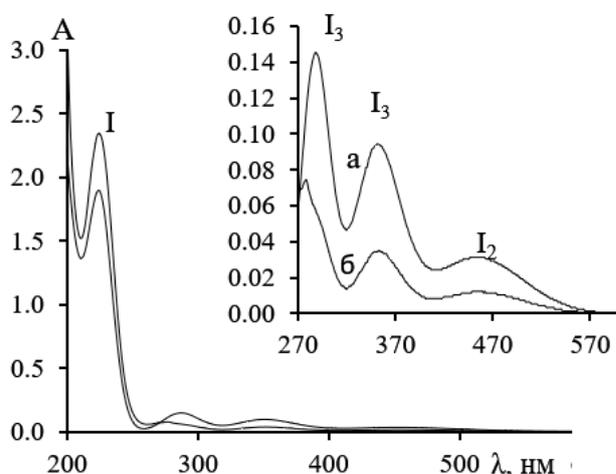


Рис. 27. Спектры поглощения раствора иода ($C_{I_2}=2.3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³): а – до контакта, б – после контакта с ПММ

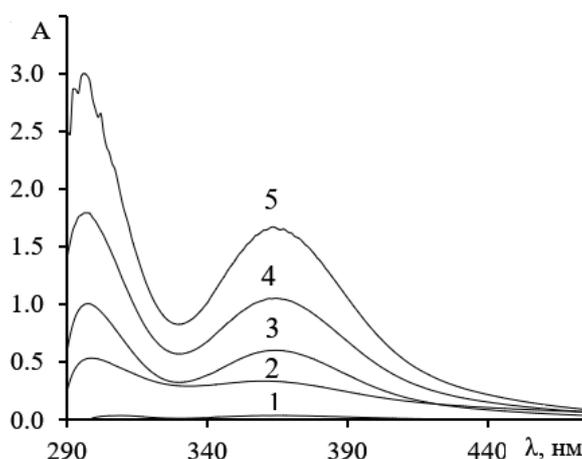
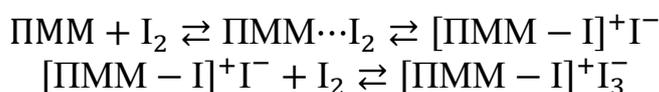


Рис. 28. Спектр поглощения ПММ после экстракции иода из растворов C , мг/дм³: 1 – 0.0, 2 – 5.0, 3 – 10.0, 4 – 15.0, 5 – 20.0

Отсутствие полосы поглощения молекулярного иода в ПММ указывает на трансформацию первоначально сформированного внешнего комплекса $\text{ПММ} \cdots \text{I}_2$ с молекулярным иодом во внутренний комплекс $[\text{ПММ} - \text{I}]^+ \text{I}^-$ с последующей быстрой реакцией полученного внутреннего комплекса с образованием I_3^- :



Основные аналитические характеристики твердофазно-спектрофотометрического определения форм иода, а также селена, нитрита, пероксида водорода, аскорбиновой кислоты с использованием ПММ показаны в табл. 18. Разработанные твердофазно-спектрофотометрические методики апробированы для определения различных форм иода в фармацевтических препаратах и пищевой соли (табл.19), Se(IV) и NO_2^- в воде, почве и овощах (табл. 20, 21), при определении H_2O_2 в дезинфицирующих и отбеливающих средствах и аскорбиновой кислоты в соковой продукции (табл. 22), аскорбиновой кислоты в соковой продукции. Содержание определяемых веществ рассчитывали, как по градуировочной зависимости, представленной в табл. 18, так и по методу добавок для исключения погрешностей, связанных с влиянием посторонних ионов, присутствующих в анализируемых объектах. Полученные результаты определения свидетельствуют об удовлетворительных правильности и воспроизводимости методик. Разработанные методики просты в исполнении, не требуют использования токсичных реагентов и растворителей, осуществляются с помощью стандартного спектрофотометрического оборудования.

Таблица 18. Аналитические характеристики иодометрического определения различных форм иода, H_2O_2 , NO_2^- , Se(IV) и AcK с использованием ПММ

Аналит	t , мин	Уравнение	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
I_2	10	$A_{365}=0.153 \cdot C_{\text{I}^-}$	0.996	1 – 25	0.04
I^-	15	$\Delta A_{365}=0.67 \cdot C_{\text{I}^-}$	0.990	0.1 – 0.8	0.01
IO_3^-	5	$\Delta A_{365}=0.76 \cdot C_{\text{IO}_3^-}$	0.999	0.2 – 3.6	0.06
H_2O_2	5	$\Delta A_{365} = 2196 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	0.992	$(15 - 130) \cdot 10^{-5}$, %	$5 \cdot 10^{-5}$, %
NO_2^-	10	$\Delta A_{365} = 3.64 \cdot C_{\text{NO}_2^-}$	0.997	0.01 – 0.12	0.005
Se(IV)	20	$\Delta A_{365} = 2.73 \cdot C_{\text{Se(IV)}}$	0.993	0.05 – 0.40	0.03
AcK	5	$\Delta A_{365} = 1.4 - 0.15 \cdot C_{\text{AcK}}$	0.994	1.0 – 9.0	0.8

Таблица 19. Проверка правильности определения форм иода с использованием ТФЭ ПММ методом «введено-найдено» ($n = 4 - 6$, $P = 0.95$)

Образец	Указано на упаковке, мкг/г	Найдено, мкг/г		
		IO_3^-	В пересчете на иод	s_r , %
Противомикробный препарат «Люголь»	1% глицериновый раствор (10 мг/г)	0	9.99 ± 0.15	6
фармацевтический препарат «Иодомарин 200»	1 таблетка содержит 0.262 мг KI (0.2 мг I^-)	0	0.22 ± 0.07 , мг в таблетке	13
"Соль экстра" СТО 73502643-001-2012	11.25 – 40.0 (55.1 мкг/г IO_3^-)	39.9 ± 1.8	28.9 ± 1.3	4
		40.7 ± 2.3	29.5 ± 1.9	2*
"Белоснежка" ГОСТ Р 51574-2000	40 ± 15 (55±21 мкг/г IO_3^-)	42.2 ± 2.2	30.6 ± 1.6	4
		40.5 ± 2.1	29.4 ± 1.5	2*
"Зимушка-краса" ГОСТ Р 51574-2000	40 ± 15 (55 ± 21 мкг/г IO_3^-)	57.7 ± 0.9	41.9 ± 0.7	2
		57.4 ± 0.2	41.6 ± 0.2	0.3*

* – ГОСТ Р 51575-2000

Таблица 20. Проверка правильности определения селена и нитрита с использованием ТФЭ иода ПММ методом добавок ($n = 4 - 6$, $P = 0.95$)

Определяемое вещество	Объект	Разбавление пробы, n раз	Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³	δ , %	s_r , %
Нитрит	Почва	25	4	4.4 ± 0.6	10	11
		50	10	9.8 ± 0.3	-2.0	2.4
	25	10	10.0 ± 0.3	0	9.0	
Селен(IV)	Мин. вода «Касмалинская»	–	0.010	0.011 ± 0.006	10	22

В табл. 21 представлены результаты определения H_2O_2 и аскорбиновой кислоты методами иодометрической твердофазной спектрофотометрии (ИТС) и титрования (Т) по ГОСТ Р 56991-2016 для H_2O_2 , ГОСТ 24556-89 и ГОСТ 7047-55 для аскорбиновой кислоты, а также оценки показателей качества: прецизионности (σ_r), правильности (σ_c) и точности (σ) для разработанной методики согласно РМГ 61-2010. Представленные результаты свидетельствуют об удовлетворительной правильности, повторяемости и точности предлагаемого метода иодометрической твердофазной спектрофотометрии.

Таблица 21. Определения H_2O_2 и АсК титрованием (Т) и иодометрической твердофазной спектрофотометрией (ИТС) с использованием ПММ ($n = 4 - 5$, $P = 0.95$)

Объект	Указано на упаковке	Найдено		θ	$t_{расч}$	$\sigma_r, \%$	$\sigma_c, \%$	$\sigma, \%$
		Т	ИТС					
H_2O_2 ($C_{H_2O_2}, \%$)								
R.O.C.S.	1	1.05 ± 0.02	1.12 ± 0.09	0.07	0.36	3.1	2.4	4
Sanosil	1.5	1.60 ± 0.05	1.9 ± 0.5	0.3	1.11	11	6.5	13
Clean home	5 – 15	7.4 ± 0.4	7.9 ± 0.5	0.5	1.59	2.6	3.9	4.7
Aosept Plus	3	3.11 ± 0.03	3.24 ± 0.20	0.13	0.52	2.6	1.8	3.1
Аскорбиновая кислота ($мг/100 \text{ см}^3$)								
Лимон	-	45 ± 2	44 ± 5	1	0.7	3.4	2.8	4.4
Сок апельсин	20	21 ± 1	23 ± 3	2	2.7	5.2	3.6	6.4
Нектар «Теди»	30	34 ± 1	34 ± 3	0	0.4	4.2	3.6	5.5

ВЫВОДЫ

1. Разработана аналитическая среда на основе гидрофобного полиметакрилатного каркаса и гидрофильного полиэтиленгликоля, проявляющая свойства твердофазного экстрагента с сохранением собственной прозрачности после проведения реакции или накопления аналита. Бинарная структура обеспечивает универсальность применения матрицы как основы аналитических систем для твердофазной молекулярной абсорбционной спектроскопии.
2. Предложен подход к созданию оптических сенсорных систем, основанный на формировании колориметрического сигнала после протекания аналитических реакций или концентрирования аналита в среде ПММ. Достигнут эффект сохранения прозрачности среды ПММ после образования хромогенных продуктов аналитических реакций или накопления аналита, что позволило объединить количественное определение и избирательную твердофазную экстракцию в объеме матрицы.
3. Предложены способы иммобилизации в твердую полимерную среду ПММ органических реагентов и катионов металлов с сохранением их реакционной способности и химико-аналитических характеристик. При этом ПММ

проявляет свойства твердофазного экстрагента с равномерным распределением экстрагированного вещества. Исследованы закономерности твердофазной экстракции кислотно-основных, комплексообразующих и окислительно-восстановительных реагентов, индикаторных веществ, красителей, неорганических катионов и анионов.

4. Показано протекание в среде ПММ хромогенных окислительно-восстановительных, комплексообразования и протолитических реакций без потери прозрачности матрицы. Условия протекания реакций аналогичные условиям для растворов, что позволяет использовать известные закономерности аналитических реакций. Стабильность промежуточных продуктов и сопровождающего реакцию оптического эффекта выше в твердой полимерной среде ПММ.
5. Показана возможность определения окрашенных продуктов аналитических реакций непосредственно в твердой фазе с минимальной пробоподготовкой. Прозрачность и отсутствие собственной окраски допускает прямую регистрацию оптического сигнала после контакта матрицы с определяемым веществом. Также рассмотрен вариант концентрирования аналита в среде ПММ для дальнейшего анализа методом твердофазной молекулярной абсорбционной спектроскопии.
6. Предложены новые варианты прозрачных аналитических систем, сочетающих твердофазную экстракцию вещества и их последующее определение в среде ПММ. Применение ПММ позволило существенно упростить пробоподготовку, поскольку протекание аналитической реакции или накопление аналита в объеме твердой фазы позволяет минимизировать (часто полностью устранить) влияние матрицы образца. Показана возможность применения разработанных аналитических систем для определения неорганических катионов и анионов, антиоксидантов, пероксидных соединений, красителей и различных форм иода.

Заключение

В диссертации обсуждены новые аналитические системы на основе бинарной ПММ, используемой в качестве аналитической среды и твердофазного экстрагента. Использование прозрачной твердой среды включает использование хромогенных окислительно-восстановительных, комплексообразовательных и протолитических реакций, а также твердофазной экстракции без потери прозрачности матрицы и является перспективным направлением развития метода твердофазной молекулярной абсорбционной спектроскопии. Применение аналитической среды ПММ предоставляет широкие возможности создания новых аналитических систем и управления аналитическими характеристиками методик через регулирование рН, стабильности окрашенных продуктов и скорости протекания реакций, что повышает метрологические характеристики оптических методов и делает анализ более мобильным и доказательным.

Основными направлениями дальнейшего использования полиметакрилатных аналитических систем являются:

- изучение способов повышения чувствительности и избирательности определения за счет выбора хромогенных реагентов;
- прогностический синтез полиметакрилатных аналитических систем под актуальные аналитические задачи;
- расширение номенклатуры определяемых ионов и молекулярных веществ, преимущественно в области биологически активных веществ, антиоксидантов, пестицидов и лекарственных препаратов;
- применение ПММ как твердофазного экстрагента для хранения и последующего использования без потери химических свойств антибактериальных и биоцидных препаратов;
- миниатюризация используемых чувствительных элементов, комбинирование спектрофотометрического, колориметрического сигналов и цифровой обработки цветного изображения матриц для повышения информативности анализа.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Монографии

1. **Гавриленко Н.А.** Колориметрические полиметакрилатные сенсоры. I. Ионы металлов. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2016. –154 с.
2. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В. Колориметрические полиметакрилатные сенсоры. – 2-е изд., доп. –Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2021. – 276 с.

Статьи

3. Saranchina N.V., Damzina A.A., **Gavrilenko N.A.**, Volgina T.N., Ermolaev Y.E., Polonskaya M.S., Gavrilenko M.A. Rapid colorimetric determination of ascorbic acid by solid phase extraction of iodine into a polymethacrylate matrix // Mendeleev Communications. 2022. V.32(1). p. 136–138.
4. Saranchina N.V., Slizhov Y.G., Vodova Y.M., Murzakasymova N.S., Ilyina A.M., **Gavrilenko N.A.**, Gavrilenko M.A. Smartphone-based colorimetric determination of fluoride anions using polymethacrylate optode // Talanta 226 (2021) 122103.
5. Дудкина А.А., Саранчина Н.В., Волгина Т.Н., **Гавриленко Н.А.**, Гавриленко М.А. Определение синтетических красителей E102, E110, E124, E131 в йогурте методом твердофазной спектрофотометрии // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24(1). с. 48–55.
6. Saranchina N.V., Damzina A.A., Ermolaev Y.E., Urazov E.V., **Gavrilenko N.A.**, Gavrilenko M.A. Determination of antioxidant capacity of medicinal tinctures using CUPRAC method involving Cu(II) neocuproine immobilized into polymethacrylate matrix // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2020. V. 240. 118581.
7. **Gavrilenko N.A.**, Saranchina N.V., Kambarova E.A., Urazov E.V., Gavrilenko M.A. Colorimetric and fluorescent sensing of rhodamine using polymethacrylate matrix // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2019. V. 220. 117106.

8. **Gavrilenko N.A.**, Fedan D.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. Solid phase colorimetric determination of iodine in food grade salt using polymethacrylate matrix // *Food Chemistry*. 2019. V.280. p. 15–19.
9. **Gavrilenko N.A.**, Volgina T.N., Pugachev E.V., Gavrilenko M.A. Visual determination of malachite green in sea fish samples // *Food Chemistry*. 2019. V.274. p. 242–245.
10. Dudkina A.A., Volgina T.N., Saranchina N.V., **Gavrilenko N.A.**, Gavrilenko M.A. Colorimetric determination of food colourants using solid phase extraction into polymethacrylate matrix // *Talanta*. 2019. V.202. p. 186–189.
11. Muravyov S.V., **Gavrilenko N.A.**, Saranchina N.V., Baranov P.F. Polymethacrylate sensors for rapid digital colorimetric analysis of toxicants in natural and anthropogenic objects // *IEEE Sensors Journal*. 2019. 1V.9(13). p. 4765–4772.
12. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Федан Д.А., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение пероксида водорода в дезинфицирующих и отбеливающих средствах с использованием полиметакрилатной матрицы // *Аналитика и контроль*. 2019, Т. 23(2). с. 258–264.
13. **Gavrilenko N.A.**, Volgina T.N., Urazov E.V., Gavrilenko M.A. Transparent polymer sensor for visual and photometrical detection of thiocyanate in oilfield water // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019. V.172. p. 960–963.
14. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В. Суханов А.В., Федан Д.А., Гавриленко М.А. Кинетическое определение тиоцианата по реакции бромата с кристаллическим фиолетовым, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу // *Журнал аналитической химии*. 2018. Т. 73(9). с. 688–693.
15. Федан Д.А., Саранчина Н.В., **Гавриленко Н.А.**, Проскурнин М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение иодата в пищевой соли с использованием полиметакрилатной матрицы // *Аналитика и контроль*. 2018. Т. 22(1). с. 69–74.
16. **Gavrilenko N.A.**, Volgina T.N., Gavrilenko M.A. Colorimetric sensor for determination of thiocyanate in fossil and drill waters // *Mendeleev Communications*. 2017. V.27(5). p. 529–530.
17. Gavrilenko M.A., **Gavrilenko N.A.** Colorimetric sensor for the determination of low-molecular-weight heparin // *Mendeleev Communications*. 2017. V.27(4), p. 419–420.
18. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Федан Д.А., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое иодометрическое определение нитрита и селена (IV) с использованием полиметакрилатной матрицы // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72(5). с. 476–480.
19. **Gavrilenko N.A.**, Muravyov S.V., Saranchina N.V., Sukhanov A.V. Visible colour changes estimation in colorimetric determination of chromium (VI) using polymeric sensors // *Acta IMEKO*. 2016. V.5(3). p. 95–100.
20. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди (II) с использованием

- неокупроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20(4). с. 330–336.
21. Krylova E., **Gavrilenko N.**, Saranchina N., Gavrilenko M. Novel Colorimetric sensor for cupric reducing antioxidant capacity (CUPRAC) measurement // Procedia Engineering. 2016. V.168. p. 355–358.
 22. Sukhanov A., Ovsyannikova A., **Gavrilenko N.**, Saranchina N. Polymethacrylate matrix with immobilized acid-base indicators as pH sensor // Procedia Engineering. 2016. V.168. p. 477–480.
 23. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Колориметрический сенсор для определения кобальта на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом // Журнал аналитической химии. 2015. Т.70(12). с. 1283–1287.
 24. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Суханов А.В. Твердофазно-спектрофотометрическое определение нитритов в воде с использованием реактива Грисса и сафранина, иммобилизованных в полиметилметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. 2015. Т.19(3). с. 252–258.
 25. **Gavrilenko N.A.**, Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. Polymethacrylate colorimetric sensor for evaluation of total antioxidant capacity // Procedia Chemistry. 2014. V.10. p. 97–102.
 26. Gavrilenko M. A., Gazieva E. A., **Gavrilenko N. A.**, Kirsanova I. V. Effect of polyethylene glycol immobilized into a polymethacrylate matrix on the sorption of rhodamine // Procedia Chemistry. 2015. V. 15. p. 21–26.
 27. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение селена (IV) с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18(4). с. 424–429.
 28. Саранчина Н.В., И.В. Михеев, **Н.А. Гавриленко**, М.А. Проскурнин, М.А. Гавриленко Определение хрома (IV) с использованием 1,5-дифенилкарбазона, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Аналитика и контроль. 2014. Т.18(1). с. 105–111.
 29. **Gavrilenko N.A.**, Muravyov S.V., Silushkin S.V., Spiridonova A.S. Polymethacrylate optodes: A potential for chemical digital color analysis // Measurement: Journal of the International Measurement Confederation. 2014. V. 51. p. 464–469.
 30. **Gavrilenko N.A.**, Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. Colorimetric sensor based on silver nanoparticle – Embedded polymethacrylate matrix // Advanced Materials Research. 2014. V.1040. p. 923–927.
 31. Gavrilenko M.A., Burmetieva M.S., **Gavrilenko N.A.** Sorption of rhodamine into polymer block matrix // Advanced Materials Research. 2014. V.1040. p. 437–441.
 32. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В. Твердофазно-спектрофотометрическое определение серебра с использованием дитизона,

- иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65(2). с. 153–157.
33. **Гавриленко Н.А.**, Суханов А.В., Мохова О.В. Окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства 2,6-дихлорфенолиндофенола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65(1). с. 20–24.
34. Суханов А.В., **Гавриленко Н.А.** Твердофазно-спектрофотометрическое определение аскорбиновой кислоты с использованием 2,6-дихлорфенолиндофенола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316(3). с. 72–76.
35. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В. Аналитические свойства 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64(3). с. 243–247.
36. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В. Определение фторид- и хлорид-ионов с использованием реагентов, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75(7). с. 8–11.
37. **Гавриленко Н.А.**, Мохова О.В. Сорбционно-спектрофотометрическое определение железа (II, III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63(11). с. 1141–1146.
38. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В. Твердофазная экстракция и спектрофотометрическое определение меди (II) с использованием полиметакрилатной матрицы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74(1). с. 6–8.
39. Никитина Н.А., Решетняк Е.А., **Гавриленко Н.А.** Метрологические характеристики визуально-тестового определения железа (II, III) с фенантролином, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312(3). с. 43–45.
40. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Мокроусов Г.М. Чувствительный оптический элемент на ртуть (II) // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62(9). с. 923–927.
41. **Гавриленко Н.А.**, Мокроусов Г.М., Джиганская О.В. Оптический сенсор для определения аскорбиновой кислоты // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59(9). с. 967–972.
42. **Гавриленко Н.А.**, Мокроусов Г.М., Гавриленко Р.А. Сорбционное модифицирование полиметилметакрилатной матрицы и создание индикатора для экспрессного определения железа (II, III) // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7(1). с. 50–53.

Методики

1. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Методика (метод) измерений массовой концентрации хрома (VI) в пробах питьевых и сточных

вод методом твердофазной спектрофотометрии. Свид. ФР.1.31.2016.22786 МУ 08–47/370. Свидетельство об аттестации № 08-47/370.01.00143-2013.2015 от 15.10.2015.

2. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Методика (метод) измерений массовой концентрации хрома (VI) в пробах питьевых и сточных вод методом твердофазной цветометрии. Свид. ФР.1.31.2016.22787 МУ 08–47/371. Свидетельство об аттестации № 08-47/371.01.00143-2013.2015 от 15.10.2015.
3. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. СТО ТГУ 068 – 2009 "Методика выполнения измерений массовой концентрации серебра в пробах питьевых и минеральных вод твердофазно-спектрофотометрическим методом" Свидетельство об аттестации МВИ № 224.01.03.107/2009 от 13.11.2009.

Патенты

1. **Гавриленко Н.А.**, Гавриленко М.А. Способ получения полиметилметакрилата для твердофазной экстракции. Патент РФ 2638929 от 19.12.2017.
2. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Способ определения интегральной антиоксидантной активности с использованием индикаторной системы медь (II) – неокупроин. Патент РФ 2625038 от 11.07.2017.
3. **Гавриленко Н.А.**, Сорока Л.С., Волгина Т.Н., Гавриленко М.А. Способ визуального определения ртути в рыбе и рыбных продуктах. Патент РФ № 2681650 от 12.03.2019
4. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Крылова Е.С., Гавриленко М.А. Способ определения меди. Патент РФ 2599517 от 10.10.2016.
5. **Гавриленко Н.А.**, Волгина Т.Н., Гавриленко М.А. Способ определения роданида с использованием полиметакрилатной матрицы. Патент РФ 2624797 от 06.07.2017.
6. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В. Способ определения кобальта (II) с использованием полиметакрилатной матрицы. Патент РФ 2428686 от 21.07.2010.
7. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В. Способ определения серебра с использованием полиметакрилатной матрицы. Патент РФ 2391659 от 06.04.2009.
8. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В. Способ определения интегральной антиоксидантной активности с использованием полиметакрилатной матрицы. Патент РФ 2391660 от 06.04.2009.
9. Муравьев С.В., **Гавриленко Н.А.**, Спиридонова А.С., Силушкин С.В. Способ определения количества анализируемого вещества по цветовой шкале. Патент РФ 2428663 от 12.04.2010
10. **Гавриленко Н.А.**, Волгина Т.Н., Гавриленко М.А. Способ определения синтетических красителей в напитках. Патент РФ 2661044 от 02.10.2017.

11. **Гавриленко Н.А.**, Волгина Т.Н., Гавриленко М.А. Способ определения синтетических красителей в кондитерских изделиях. Патент РФ 2661063 от 02.10.2017.
12. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Федан Д.А. Способ определения нитритов. Патент РФ 2578024 от 20.03.2016.
13. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В. Способ определения селена (IV). Патент РФ 2567844 от 10.11.2015.
14. Саранчина Н.В., **Гавриленко Н.А.** Способ определения хрома (VI). Патент РФ 2498294 от 10.11.2013.
15. Гавриленко М.А., **Гавриленко Н.А.**, Касымова Т.А., Саранчина Н.В. Способ твердофазной экстракции красителя малахитового зеленого. Патент РФ 2603161 от 20.11.2016.
16. **Гавриленко Н.А.**, Мокроусов Г.М. Индикаторный чувствительный материал для определения микроколичеств веществ. Патент РФ 2272284 от 20.03.2006.
17. **Гавриленко Н.А.**, Саранчина Н.В., Федан Д.А. Способ определения суммы металлов с использованием полиметакрилатной матрицы. Патент РФ 2613762 от 21.03.2017.