

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

**МОТОРІНА АНАСТАСІЯ СЕРГІЇВНА**

УДК 544.723:543.422.3:543.426:543.631

**ГІБРИДНІ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ СИЛІЦІЮ І СУЛЬФОНАТНИХ  
ПОЛЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ТА  
ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФОРМАЛЬДЕГІДУ І  
ТЕТРАЦИКЛІНУ**

02.00.02 – аналітична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**Київ – 2012**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка

**Науковий керівник** – кандидат хімічних наук, доцент  
**Тананайко Оксана Юріївна,**  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, доцент кафедри аналітичної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Трохимчук Анатолій Костянтинович,**  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ  
провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Зуй Олег Вікторович,**  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ,  
старший науковий співробітник відділу аналітичної і радіохімії

Захист відбудеться “27” лютого 2012 р. о 14<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка (Київ, вул. Володимирська, 58)

Автореферат розісланий “23” січня 2012 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук, професор

О.В. Іщенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розробка матеріалів чутливих елементів оптичних сенсорів для визначення антибактеріальних препаратів є важливим завданням аналітичної хімії. Перспективними матеріалами таких сенсорів є гібридні плівки на основі діоксиду силіцію ( $\text{SiO}_2$ ) та поліелектролітів (ПЕ), одержані за методом золь-гель синтезу. Введення ПЕ у золь дозволяє міцно закріплювати на поверхні плівок протилежно заряджені молекули аналітичних реагентів, що використовуються надалі як нові аналітичні форми. Це також сприяє покращенню оптичних характеристик плівок та їх адгезії до підложки. Для надання плівкам катіонообмінних характеристик доцільно застосовувати ПЕ, що містять у своєму складі сульфонатні групи. Важливий вплив на сорбційні та оптичні властивості таких гібридних плівок має природа органічних радикалів ПЕ. Такі відомості в літературі практично не розкриті. Використання неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) як структуруючих темплатів під час синтезу плівок дозволяє одержувати більш впорядковані мезоструктуровані матеріали, що характеризуються рівномірною будовою, більшим діаметром пор, механічною стійкістю і швидким масообміном. Перспективними для одержання матеріалів з покращеними сорбційними характеристиками є лінійні триблок-сополімери (ТБС) типу Pluronic. Однак, відомості щодо використання НПАР більш розгалуженої будови типу Tween 20, а також суміші НПАР різних типів у літературі відсутні. Такі матеріали мають широкі можливості застосування як чутливі елементи оптичних сенсорів.

Як антибактеріальні препарати тетрациклін (Тц) та формальдегід використовуються у багатьох галузях промисловості. Підвищений вміст цих сполук при порушенні норм виробництва зумовлює їх алергічну, токсичну і мутагенну дію на організм людини і вимагає розробки ефективних методик аналізу об'єктів харчової, фармацевтичної і косметичної промисловості. Наведені в літературі спектрофотометричні (СФ) сенсори на основі порошків  $\text{SiO}_2$  або полімерних мембран для визначення формальдегіду придатні, у більшості випадків, для аналізу у газовій фазі та характеризуються повільним часом відгуку. Для визначення Тц найбільш перспективним є люмінесцентний (Люм) метод, що ґрунтується на здатності Тц сенсibiliзувати люмінесценцію  $\text{Eu(III)}$ . Недоліком відомих люмінесцентних сенсорів є низька відтворюваність аналітичного сигналу і мала стабільність. Отже, розробка матеріалів чутливих елементів оптичних сенсорів на основі гібридних плівок, що характеризуються, високою чутливістю, відтворюваністю аналітичних параметрів та малим часом відгуку є актуальною задачею.

Таким чином, актуальність роботи обумовлена необхідністю встановлення основних чинників впливу на сорбційні, СФ та Люм характеристики плівок на основі  $\text{SiO}_2$  та сульфонатних ПЕ з метою розробки на їх основі матеріалів чутливих елементів оптичних сенсорів для визначення Тц і формальдегіду у харчових продуктах, косметичних засобах і фармацевтичних препаратах.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана відповідно з Координаційними планами НДР кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка «Комбіновані та гібридні методи аналізу із застосуванням адсорбентів,

композиційних матеріалів та міцелярних екстрагентів» № 06БФ037-06, (№ держреєстрації 0106U005891).

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи - розробити матеріали чутливих елементів оптичних сенсорів у вигляді плівок на основі діоксиду силіцію, модифікованих сульфонатними поліелектролітами, для спектрофотометричного та люмінесцентного визначення антибактеріальних препаратів: формальдегіду і тетрацикліну.

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

- встановити спосіб нанесення золю  $\text{SiO}_2$  на скляні підложки, режим температурної обробки для одержання плівкових покриттів на основі діоксиду силіцію та сульфонатних поліелектролітів, які характеризуються рівномірною будовою, оптимальними і відтворюваними сорбційними та оптичними характеристиками по відношенню до досліджених аналітів;

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

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

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

*Об'єкт дослідження:* закономірності одержання мезоструктурованих гібридних плівок на основі діоксиду силіцію та сульфонатних поліелектролітів, придатних для подальшого застосування як чутливих елементів оптичних сенсорів.

*Предмет дослідження:* спектрофотометричні та люмінесцентні характеристики гібридних плівок на основі діоксиду силіцію та катіонообмінних поліелектролітів, одержаних золь-гель синтезом.

*Методи дослідження:* для визначення тетрацикліну та формальдегіду використовували спектрофотометрію в УФ та видимій області, флуоресцентну спектроскопію, конфокальну мікроскопію. Для дослідження рівномірності та шорсткості поверхні плівок використовували скануючу електронну та атомно-силову мікроскопію. Для оцінки діаметру пор одержаних гібридних плівок використовували просвічуючу електронну мікроскопію. Для оцінки впорядкованості синтезованих матеріалів використовували рентгенівську дифракцію та ГЧ-спектроскопію.

#### **Наукова новизна одержаних результатів**

- Використання суміші НПАР, а саме триблоксополімеру лінійної будови Pluronic F127 (F127) і НПАР розгалуженої структури Tween 20, як структуруючих агентів, сприяє одержанню рівномірних, мезопоруватих, впорядкованих плівок шляхом золь-гель синтезу. Плівки такого типу проявляють більшу спорідненість до

катіонного барвника і антибіотику тетрацикліну, ніж плівки, синтезовані у присутності НПАР одного типу або за їх відсутності. Лепші сорбційні характеристики мають плівки, синтезовані при використанні суміші Tween 20:Pluronic F127 у молярному співвідношенні 20:1.

- Введення у золь  $\text{SiO}_2$  в процесі синтезу суміші сульфонатних поліелектролітів, полівінілсульфо кислоти (ПССК) та полістиролсульфо кислоти (ПВСК), суттєво покращує сорбційну ємність одержаних гібридних плівкових покриттів по відношенню до катіонних барвників і тетрацикліну. Плівки, синтезовані у присутності суміші ПВСК=1,00 і ПССК=0,65 (% мас.), характеризуються рівномірною структурою, високою адгезією і високою сорбційною ємністю по відношенню до досліджених сполук.

- Формальдегід прискорює окиснення катіонного барвника малахітового зеленого, іммобілізованого на поверхні гібридних плівок, що було використано для розробки простої, експресної у виконанні методики спектрофотометричного визначення формальдегіду у косметичних миючих засобах на рівні і нижче ГДК.

- Підвищення чутливості сорбційно-люмінесцентного визначення тетрацикліну у молоці із застосуванням гібридних плівок, модифікованих  $\text{Eu(III)}$ , досягається шляхом додавання в реакційну суміш цитрату.

#### **Практичне значення одержаних результатів**

- Уніфіковано умови одержання плівкових покриттів на основі  $\text{SiO}_2$  і сульфонатних ПЕ (полівініл- та полістирол сульфокислот) на скляних підложках. Нанесення золю за допомогою мікроцентрифуги та прогрівання плівок перед видаленням структуруючих агентів забезпечує прискорення процесу структурування та утворення рівномірного і стійкого покриття, придатного для сорбції катіонних барвників, яке має відтворювані оптичні характеристики.

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

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

- Розроблено методику сорбційно-люмінесцентного визначення тетрацикліну у молоці за допомогою гібридної плівки, модифікованої  $\text{Eu(III)}$ , межа виявлення: 0,2 мг/л Тц. Визначенню не заважають основні компоненти молока на рівні їх середнього вмісту: білки, лактоза, катіони лужних і лужноземельних металів, аніони, а також антибіотики пеніцилінової групи. Використання цитратної кислоти під час пробопідготовки молока дозволяє усунути заважаючий вплив іонів  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ .

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі даних літератури, постановці та проведенні експериментальних досліджень та розробці аналітичних методик.

Постановка проблеми, визначення задач досліджень здійснювалась науковим керівником за участю дисертанта. Обговорення результатів досліджень та їх тлумачення відбувалось спільно з науковим керівником. Узагальнення результатів та формулювання загальних висновків проводилось спільно з науковим керівником. Люмінесцентні вимірювання та характеристика синтезованих матеріалів проводилися у співпраці з доктором наук, проф. університету Ов'єдо, Ов'єдо, Іспанія М.Е. Діаз Гарсією, кандидатом наук, науковим співробітником Національного центру наукових досліджень у відділі «Синтезу та фізикохімії молекул для біології» (Synthese et Physicochimie de Molecules d'Interet Biologique) Університету ім. Поля Сабат'є, Тулуза, Франція, М.-Р. Маз'єр (ними були люб'язно надані ціанінові барвники) та з пров. інж. Інституту експериментальної патології, онкології та радіобіології ім. Р.Е. Кавецького НАН України Д. Л. Колесником.

Використані в роботі зображення плівкових покриттів методом скануючої, атомно-силової, просвічуючої та конфокальної мікроскопії одержані на факультеті фізичної та аналітичної хімії Університету Ов'єдо, Ов'єдо, Іспанія (Departamento de Química Física y Analítica Univesidad Oviedo). ІЧ-спектри плівок та порошків матеріалів, а також спектри рентгенівської дифракції порошків одержані в Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського у співпраці з к.х.н., с.н.с. Г.М. Тельбізом та на факультеті фізичної та аналітичної хімії Університету Ов'єдо, Ов'єдо, Іспанія. Визначення формальдегіду проводились у співпраці з магістром Ю.І. Шмайденко, визначення тетрацикліну – з бакалавром І.В. Трач.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи були оприлюднені на VIII Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2007, робота відзначена дипломом третього ступеню), XIX Українському семінарі «Мембранні та сорбційні процеси і технології» (Київ, 2008), VII Українській конференції з аналітичної хімії з міжнародною участю «УКАХ-08» (Одеса, 2008), X Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2009, робота відзначена дипломом 1-го ступеню), V Scientific International Conference in Chemistry «Kiev-Toulouse 2009» (Київ, 2009), XI Річній сесії наукової ради з проблеми «Аналітична хімія» Національної академії наук України (Гурзуф, 2010), II Всеукраїнській конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2010» (Харків, 2010, робота відзначена дипломом 1-го ступеню), 6-th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Toulouse, 2011).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 4 статті у наукових фахових виданнях та 12 тез доповідей на конференціях.

**Обсяг і структура дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 154 сторінках машинописного тексту, включає 22 таблиці, 61 рисунок; складається із вступу, 6 розділів та загальних висновків. Список цитованої літератури включає 213 посилання.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, зазначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** на основі даних літератури показано перспективність застосування золь-гель синтезу для розробки чутливих елементів оптичних сенсорів

на основі плівок  $\text{SiO}_2$ . Проаналізовано підходи одержання мезоструктурованих, поруватих, рівномірних плівок, зокрема, шляхом введення у золь молекул ПАР. На основі даних літератури сформульовано способи покращення сорбційних властивостей плівок та їх адгезії до поверхні підложки шляхом введення ПЕ, зокрема, полісульфонатних кислот. Показано перспективні напрямки аналітичного застосування плівкових покриттів на основі  $\text{SiO}_2$  як чутливих елементів оптичних сенсорів. Охарактеризовано переваги та недоліки оптичних сенсорів для визначення формальдегіду і Тц з використанням модифікованих сорбентів на основі порошку  $\text{SiO}_2$  або мембранних полімерних матеріалів.

У **другому розділі** обґрунтовано: вибір методів та методик досліджень, катіонних барвників як модельних сполук для уніфікації умов одержання плівок та реагенту для визначення формальдегіду. Обґрунтовано вибір НПАР та ПЕ для вивчення закономірностей одержання мезоструктурованих гібридних плівок (ГП) на основі діоксиду силіцію. Наведено методики золь-гель синтезу плівок на основі  $\text{SiO}_2$  та ГП на основі  $\text{SiO}_2$  і ПЕ (ПВСК та ПССК). Золь-гель синтез плівок проводили кислотним гідролізом тетраетоксисилану. Як структуруючі агенти використовували НПАР лінійної будови - триблок-сополімери F127 і Pluronic P 123 (P123), а також етер сорбітану розгалуженої будови Tween 20. Наведено методики одержання плівок на скляних підложках та видалення темплатів НПАР.

Описано методики сорбційно-СФ і -Люм досліджень, підготовки зразків та умови реєстрації параметрів під час фізико-хімічних досліджень плівок, наведено характеристики приладів.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження впливу природи та концентрації сульфонатних ПЕ та молекул НПАР різної будови на сорбційні властивості та структурні характеристики синтезованих ГП. Розроблено уніфіковані умови одержання ГП, зокрема: процедуру нанесення золю, режим температурної обробки, видалення структуруючих агентів НПАР. Дослідження проводили за сорбцією модельних сполук – серії барвників ціанінового класу з карбоксильними та фосфоровмісними замісниками. Такі барвники характеризуються високим молярним коефіцієнтом поглинання ( $\epsilon \approx 10^5$  л/моль·см), вони чутливі до дії окисників і є перспективними для розробки методики СФ визначення  $\text{CH}_2\text{O}$ . Серед досліджених барвників найбільша сорбція спостерігалась для діоксазафосфоканового похідного тіакаробоціаніну (Ціан), тому саме даний барвник було обрано як маркерну сполуку для подальших досліджень. Як параметр стандартизації використовували різницю оптичної густини ГП при  $\lambda_{\text{max}}$  барвника до та після контакту з розчином модельного аналіту ( $\Delta A_{\text{ГП-Ціан}}$ ). Плівки, що характеризувалися найбільшою однорідністю і рівномірністю, одержували шляхом центрифугування золю при 800-1100 об/хв протягом 15-20 сек. Товщина таких плівок складала 3÷5 мкм. Додаткове прогрівання плівок перед детемплатуванням при 70-100°C протягом 30 хв прискорює процес старіння та забезпечує утворення стійких покриттів. Для видалення структуруючих агентів плівки обробляли розчином  $\text{EtOH-H}_2\text{O-HCl}$ . ІЧ-спектри плівок після видалення структуруючих темплатів підтверджували присутність в них сульфонатних поліелектролітів. Одержані у такий спосіб плівки характеризуються найбільшою сорбційною ємністю, а відносно стандартне відхилення оптичної

густини серії плівок ( $n=3$ ) після сорбції Ціан не перевищує 2%.

Введення у золь  $\text{SiO}_2$  суміші сульфонатних поліелектролітів ПВСК, а також ПССК, що містить більш гідрофобну мономерну ланку, приводить до збільшення сорбційної ємності одержаних ГП по відношенню до Ціан. У роботі порівняли сорбційні характеристики ГП, одержаних із золів при різній концентрації ПЕ. Введення у золь суміші ПЕ: ПВСК, 1 (% мас.) та ПССК у діапазоні концентрацій 0,50-1,30 (% мас.) забезпечує одержання ГП, що характеризуються максимальною сорбційною ємністю за Ціан, високою механічною стійкістю, адгезією до скла і є найбільш прозорими у видимому діапазоні довжин хвиль. Надалі при синтезі ГП використовували суміш ПВСК:ПССК = 1,00:0,65 (% мас.). Сорбційна ємність таких плівок за Ціан у 9 разів більша, ніж плівок без ПЕ. Барвник практично не вимивається з ГП при  $\text{pH}=3,0-6,0$ , на відміну від плівок без ПЕ. Це підтверджує значний внесок електростатичної взаємодії між  $-\text{SO}_3^-$  групою ПЕ та четвертинним атомом нітрогену барвника при його адсорбції.

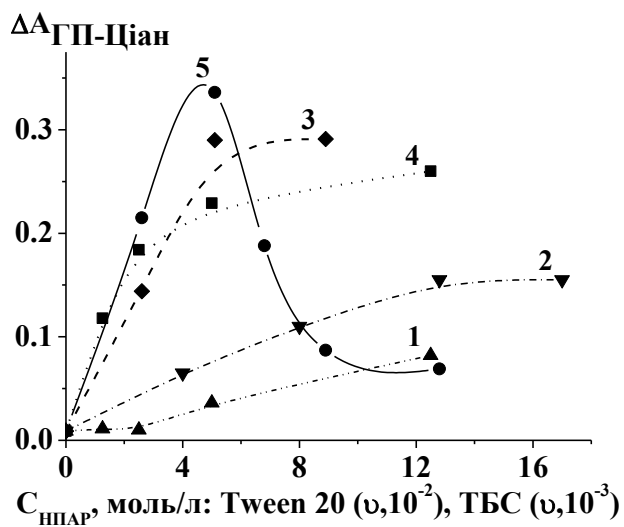


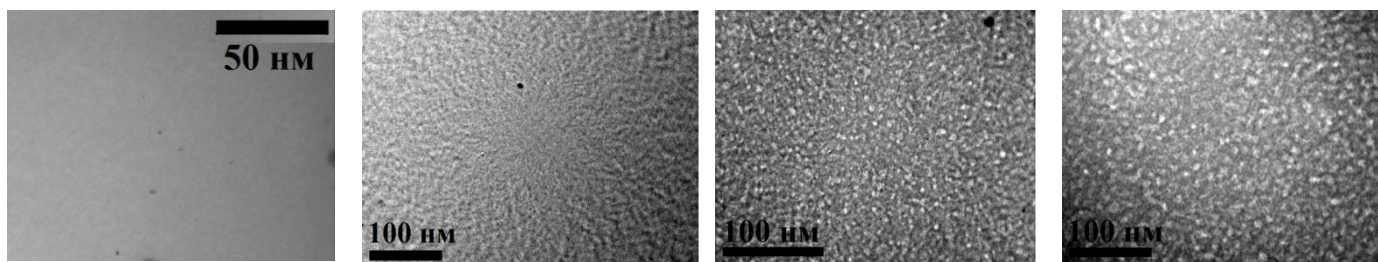
Рис.1. Залежність оптичної густини ГП після контакту з ціаніновим барвником від концентрації НПАР у золі: Tween 20 (1); P123 (2); F127 (3); суміш Tween 20 і F127 (4,5).  $C_{\text{F127}}=2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л (4),  $C_{\text{Tween20}}=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л (5), ПВСК:ПССК=1,00:0,65 (% мас.),  $\text{pH}=7,0$ .

З літератури відомо, що будова молекул ПАР, які виступають у ролі структуруючих темплатів, впливає на поруватість одержаних  $\text{SiO}_2$  матеріалів. Збільшення діаметру пор сприяє покращенню адсорбції органічних молекул розгалуженої будови. З цією метою досліджено вплив НПАР Tween 20, лінійних ТБС типу P123 та F127 та їх сумішей на сорбційні характеристики ГП. Сорбція Ціан плівками, синтезованими за відсутності НПАР, практично не спостерігається. Оптична густина ГП після контакту з Ціан зростає пропорційно збільшенню концентрації Tween 20 у золі у діапазоні 200-2000 його ККМ (рис.1, крива 1). Зростання оптичної густини майже у чотири рази спостерігається для ГП, синтезованих у присутності F127 у діапазоні 400-1500 ККМ (рис.1, крива 3). Одержані дані корелюють з відомостями про більший діаметр сферичної міцели F127 порівняно з Tween 20. Найбільше значення  $\Delta A_{\text{ГП-Ціан}}$  фіксували для ГП, синтезованих із золів, що містили суміш F127 і Tween 20 (рис.1, крива 5). У порівнянні з міцелами індивідуальних ПАР, цей ефект може бути викликаний утворенням змішаних міцел Tween 20 - F127 більшого діаметру, видалення яких призводить до утворення пор більшого діаметру у плівці. Зменшення сорбції барвника при зростанні частки F127 в золі більше  $5,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рис.1, крива 5) може бути викликано зміною морфології матеріалу, а також неповним вимиванням НПАР з плівки. Останнє було підтверджено даними скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). На основі проведених досліджень встановили, що максимальна



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

Одержані висновки підтвердили результатами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) (рис 2). Найбільший діаметр пор спостерігали для плівкових покриттів, синтезованих у присутності суміші Tween 20-F127. Для ГП, що мали найкращі сорбційні характеристики, діаметр пор був найбільшим і досягав 8 нм. Для плівок, одержаних лише у присутності Tween 20, діаметр пор не перевищував 4 нм (рис. 2. в,г).



(а) (б) (в) (г)

Рис. 2. Зображення, одержані просвічуючим електронним мікроскопом, підложки (а), підложки з плівковими покриттями, синтезованими без НПАР (б), з використанням Tween 20 (в), суміші Tween 20 і F127 (г).  $C_{\text{F127}}=5,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (г),  $C_{\text{Tween 20}}=12,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л (в),  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л (г), ПВСК:ПССК=1,00:0,65 (% мас.).

Методом ІЧ-спектроскопії показано високий ступінь структурування синтезованих ГП. Методами атомно-силової мікроскопії та СЕМ оцінили топографію поверхні ГП. У порівнянні з ГП, синтезованими на основі НПАР одного типу, плівки, одержані у присутності суміші Tween 20 і F127, характеризуються меншою шершавістю та більшою рівномірністю. Така характеристика є важливою для одержання відтворюваних результатів при застосуванні ГП в оптичних методах аналізу.

Проведені дослідження дозволили розробити підходи до одержання плівок на основі діоксиду силіцію та сульфонатних ПЕ, які характеризуються оптимальними і відтворюваними сорбційними і оптичними характеристиками.

**Четвертий розділ** присвячено дослідженню сорбції катіонних барвників ціанінового, ді- і тріарилметанового, ксантенового, акридинового та оксазинового класів плівками на основі  $\text{SiO}_2$  та сульфонатних ПЕ для розробки методики СФ визначення формальдегіду. В літературі наведено дані щодо індукуючої дії формальдегіду на реакцію окиснення барвників різного типу броматом калію. Модифікування плівок на основі  $\text{SiO}_2$  та сульфонатних ПЕ катіонними барвниками є перспективним для розробки чутливих елементів оптичних сенсорів для визначення формальдегіду.

Оптична густина ГП після контакту з розчинами досліджених барвників була в 1,5-5,0 разів більшою, а вимивання значно меншим, ніж для плівок  $\text{SiO}_2$  (рис. 3). За здатністю до утримування на поверхні ГП, на підставі результатів досліджень адсорбції та вимивання, вивчені барвники можна розмістити у наступний ряд:

нільський блакитний (НБ) >> малахітовий зелений (МЗ) >> трипафлавін (Т) > аурамін (А) > ціаніновий (Ціан) > родамін В(РВ) ≥ метиловий фіолетовий (МФ), кристалічний фіолетовий (КФ). Найменше утримування трифенілметанових барвників КФ та МФ на поверхні гібридних покриттів у порівнянні з МЗ може бути викликане їх більшою агрегацією та домінуванням трьохзарядних протонуваних форм цих реагентів при рН=2,0. Можна зробити висновок, що при адсорбційному закріпленні катіонних барвників на поверхні ГП суттєво впливає іонообмінний механізм, важливим фактором впливу є також здатність барвників до агрегації у

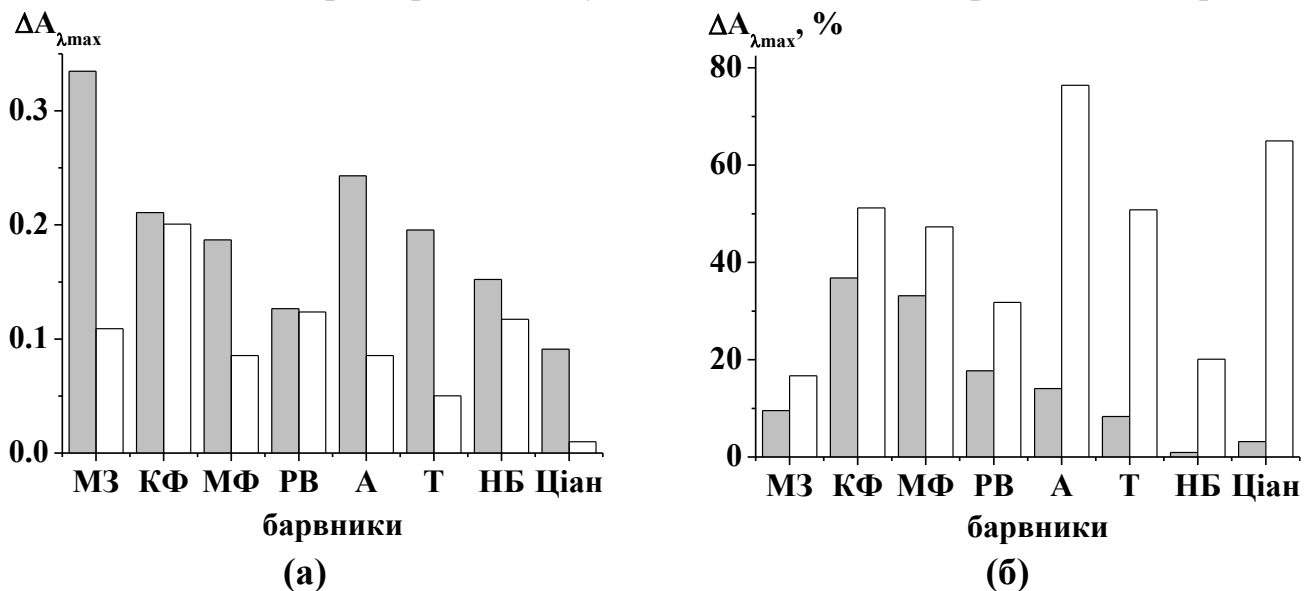


Рис. 3. Зміна оптичної густини плівок після контакту з розчинами барвників (а); ступінь вимивання барвників з плівок (б). рН=6,0 (а), 2,0 (б),  $C_{\text{барвн}} = 7 \cdot 10^{-5}$  моль/л. ГП (■) та SiO<sub>2</sub> (□)

водному розчині і на поверхні.

Всі розчини досліджених барвників після контакту з розчинами окисників (NaNO<sub>2</sub>, KIO<sub>3</sub>, KBrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) при рН=2,0 знебарвлюються. У присутності СН<sub>2</sub>О знебарвлення прискорюється. Найбільший вплив СН<sub>2</sub>О спостерігається при взаємодії KBrO<sub>3</sub> з водними розчинами Ціан та МЗ. Сам СН<sub>2</sub>О на спектри барвників за цих умов не впливає.

Аналогічні дослідження були проведені для барвників, сорбованих на поверхні ГП. Найпомітніші зміни у спектрах поглинання ГП-барвник спостерігали при використанні KBrO<sub>3</sub> як окисника. У роботі порівняли знебарвлення ГП-барвник після контакту з KBrO<sub>3</sub> та сумішшю KBrO<sub>3</sub>+СН<sub>2</sub>О (ΔA<sub>λmax</sub>, %). Встановлено, що за ступенем знебарвлення барвники можна розмістити у наступний ряд: МЗ > Ціан >> РВ, Т > А >> НБ. Як і для водних розчинів, найбільш помітні зміни в спектрах поглинання спостерігали для системи ГП-МЗ та ГП-Ціан.

Рівновага сорбції МЗ на ГП становить 25 хв, аналогічно Ціан. У той же час, максимальна ємність синтезованих ГП за МЗ у 6 разів більше ніж за Ціан і складає 58 μмоль/г. Оскільки найбільша різниця ΔA<sub>λmax</sub>, % спостерігаються саме для ГП-МЗ, зроблено висновок про доцільність використання саме цього реагенту для СФ визначення СН<sub>2</sub>О.

Згідно результатів СФ досліджень, значення умовної константа дисоціації ( $pK_a'$ ) протоненої форми  $HMZ^{2+}$  на поверхні ГП становить  $pK_a'=3,2\pm 0,3$ , що на 0,9 одиниць більше, відповідної константи ніж для водних розчинів барвника. Отже, при  $pH=2,0$  на поверхні плівки домінує двозарядний катіон МЗ.

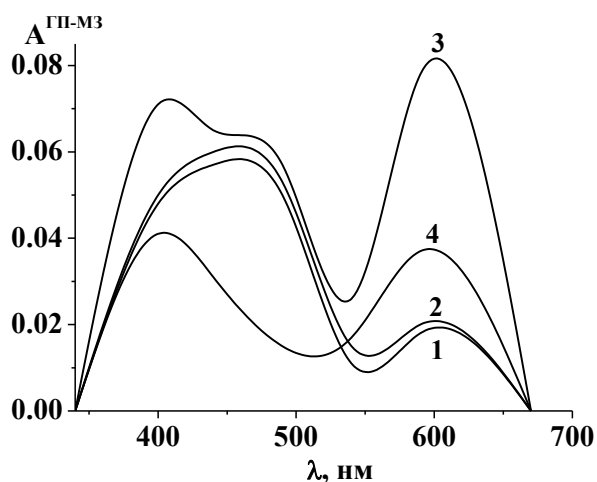
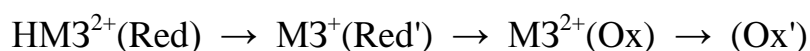


Рис. 4. Спектри поглинання ГП-МЗ після контакту з водним розчином  $pH=2,0$  (1), після контакту з розчинами  $CH_2O$  (2),  $KBrO_3$  (3) та  $KBrO_3$  і  $CH_2O$  (4).  $C_{M3}=5\cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{KBrO_3}=0,1$  моль/л,  $C_{CH_2O}=2\cdot 10^{-4}$  моль/л,  $T=26\pm 2^\circ C$ ,  $pH=2,0$ ,  $\tau=5$  хв

У присутності  $KBrO_3$  у спектрі поглинання ГП-МЗ спостерігається збільшення оптичної густини при 605 та 400 нм порівняно з аналогічним спектром за відсутності бромату (рис. 4. криві 1, 3). Такі зміни свідчать, що утворення окисненої форми барвника ( $Ox$ ) відбувається через утворення проміжної депротоненої форми ( $Red'$ ). Це підтверджується також літературними даними. У спектрах поглинання ГП-МЗ у присутності  $KBrO_3$  і  $CH_2O$  за той самий час контакту інтенсивність максимумів при 605 і 400 нм зменшується, а полоса при 450 нм зникає (рис. 4. крива 4). Даний факт свідчить, що окиснення МЗ у плівці в присутності  $CH_2O$  відбувається до продукту ( $Ox'$ ). Сам формальдегід за цих умов не впливає на спектри поглинання ГП-МЗ (рис. 4. крива 2).

На основі зіставлення отриманих експериментальних даних та відомостей літератури запропоновано схему основних перетворень МЗ на поверхні ГП у присутності  $KBrO_3$  і  $CH_2O$ :



Надалі у роботі як аналітичний сигнал формальдегіду використовували різницю оптичної густини ГП-МЗ при 605 нм. Максимальний аналітичний сигнал спостерігається у діапазоні  $pH=1,5-3,0$ . Рівновага реакції досягається за 5 хв контакту фаз, що у 6 разів швидше, ніж у водному розчині. Найбільший аналітичний сигнал та найкраща відтворюваність даних спостерігається при 700-2000 -кратному молярному надлишку  $KBrO_3$  по відношенню до  $CH_2O$  ( $C_{KBrO_3}=0,05-0,15$  моль/л), що корелює з даними СФ визначення формальдегіду у водних розчинах. Ступінь знебарвлення ГП-МЗ пропорційний вмісту  $CH_2O$  у розчині у діапазоні концентрацій  $5\cdot 10^{-5}-2,5\cdot 10^{-4}$  моль/л. Рівняння градуувального графіку (ГГ) для СФ визначення  $CH_2O$  з використанням ГП-МЗ  $\Delta A_{590, \%} = (-1,05\pm 0,60) + (0,99\pm 0,09) \cdot (C, 10^{-5} \text{ моль/л})$ ;  $R^2=0,98$ . Межа виявлення  $CH_2O$  (за  $3S$  критерієм) становить  $3\cdot 10^{-5}$  моль/л (0,9 мг/л), що дозволяє проводити його визначення у косметичних миючих засобах на рівні  $\leq$  ГДК.

**П'ятий розділ** присвячено дослідженню СФ і Люм характеристик плівок після контакту з розчином Тц з метою його подальшого визначення на поверхні. Сорбцію Тц досліджували на двох типах плівок,  $SiO_2$  і ГП, у діапазоні  $pH$  2,0-6,0, за якого тетрациклін знаходиться у водному розчині в катіонній і цвіттеріонній формах.

Найбільш інтенсивна сорбція Тц спостерігається на поверхні ГП при  $\text{pH}=2,0$ , що підтверджує домінування електростатичної взаємодії у процесі сорбційного закріплення тетрацикліну.

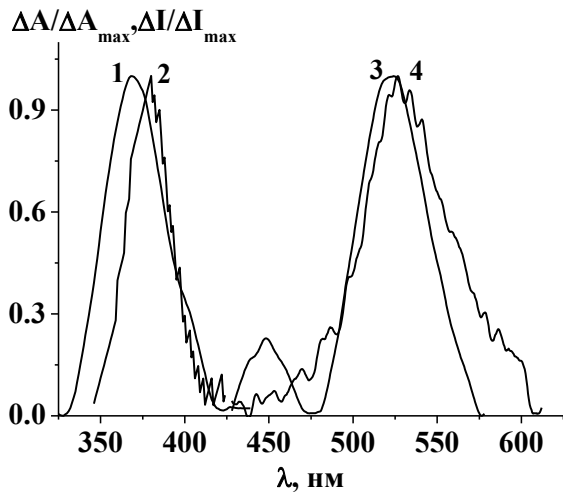


Рис. 5. Спектри збудження та люмінесценції розчинів Тц (1,3) та ГП після контакту з розчином Тц (2,4).  $\text{pH}=2,0$ ,  $V_{\text{в.ф.}}=6,0$  мл,  $m_{\text{плівки}}=0,017$  г,  $n=3$ .

співвідношенні 20:2. Максимальна ємність таких плівок за Тц становить  $3,3$   $\mu\text{моль/г}$ . Цей факт можна пояснити утворенням пор більшого діаметру у ГП, що одержані у присутності суміші НПАР. Згідно даних ПЕМ діаметр, пор таких плівок сягає  $8$  нм.

Ізотерма сорбції Тц на ГП відноситься до  $S_2$  типу, ємність плівок за моношаром Тц ( $a_{\text{max}}$ ) становить  $1,8$   $\mu\text{моль/г}$  (рис 6, крива 1). Інтенсивність оптичної густини та люмінесценції ГП зростає пропорційно концентрації Тц у розчині, що було

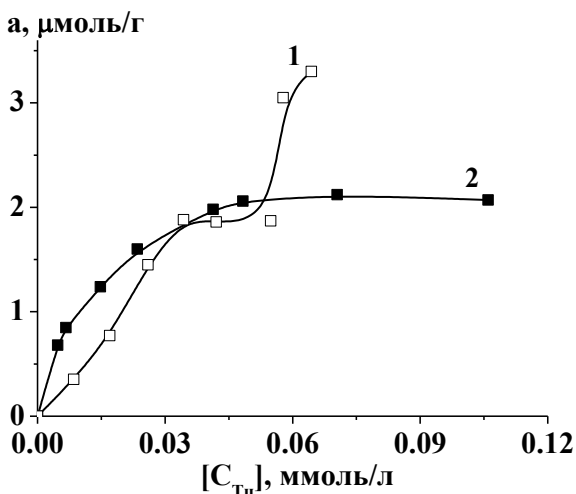


Рис. 6. Ізотерма сорбції Тц на поверхні ГП (1) та ГП-Eu (2).  $\text{pH}=2,0$  (1),  $7,2$  (2),  $V_{\text{в.ф.}}=7,0$  мл,  $m_{\text{плівки}}=0,017$  г,  $n=3$ .

інтенсивність сорбції іонів металу максимальна, а гідроліз ще не відбувається. Максимальна ємність ГП за моношаром  $\text{Eu(III)}$   $a_{\text{max}}=5,3$   $\mu\text{моль/г}$ . Іони металу

Максимуми спектрів збудження і люмінесценції ГП після контакту з розчином Тц (рис. 5, криві 2,4) співпадають з максимумами відповідних спектрів водних розчинів антибіотику (рис. 5, криві 1,3).

Досліджено вплив індивідуальних НПАР та їх суміші у золі  $\text{SiO}_2$  на сорбційні характеристики ГП. Сорбція Тц плівками, одержаними у присутності Tween 20, зростає пропорційно збільшенню вмісту НПАР у золі в інтервалі  $9 \cdot 10^{-3}$ - $1,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л і сягає  $1,6$   $\mu\text{моль/г}$ . Плівки, синтезовані у присутності суміші F127 і Tween 20, мають більшу сорбційну ємність, ніж синтезовані у присутності лише Tween 20. Найбільшу ємність за Тц мають плівки, одержані із золя, що містив суміш Tween 20:F127 у молярному

співвідношенні 20:2. Максимальна ємність таких плівок за Тц становить  $3,3$   $\mu\text{моль/г}$ . Цей факт можна пояснити утворенням пор більшого діаметру у ГП, що одержані у присутності суміші НПАР. Згідно даних ПЕМ діаметр, пор таких плівок сягає  $8$  нм. Ізотерма сорбції Тц на ГП відноситься до  $S_2$  типу, ємність плівок за моношаром Тц ( $a_{\text{max}}$ ) становить  $1,8$   $\mu\text{моль/г}$  (рис 6, крива 1). Інтенсивність оптичної густини та люмінесценції ГП зростає пропорційно концентрації Тц у розчині, що було покладено в основу розробки сорбційно-СФ та сорбційно-Люм методик його визначення. Метрологічні характеристики визначення Тц з використанням одержаних ГП приведені у табл.1.

Молекула Тц може виступати у ролі бідентатного ліганду через наявність  $\beta$ -дикетонних груп. Утворення комплексу Тц з іонами рідкісноземельних елементів, зокрема  $\text{Eu(III)}$ , дозволить ефективно сенсibilізувати 4-f люмінесценцію іонів металу.

З метою підвищення чутливості визначення Тц проводили попереднє модифікування поверхні ГП іонами  $\text{Eu(III)}$ . Оптимальний діапазон  $\text{pH}$  сорбції  $\text{Eu(III)}$  становить  $\text{pH}=6,8 \div 7,5$ . За цих умов

інтенсивність сорбції іонів металу максимальна, а гідроліз ще не відбувається. Максимальна ємність ГП за моношаром  $\text{Eu(III)}$   $a_{\text{max}}=5,3$   $\mu\text{моль/г}$ . Іони металу

практично не вимиваються з поверхні ГП уротропіновим буферним розчином з рН=7,0-7,5 та розбавленими розчинами електролітів, зокрема NaCl. Вимивання Eu(III) зростає при збільшенні концентрації NaCl  $\geq 0,01$  моль/л, що підтверджує іонообмінний механізм його закріплення.

Таблиця 1

**Метрологічні характеристики ГГ визначення тетрацикліну з використанням ГП (n=4, P=0,95)**

Метод	Плівка	Рівняння ГГ, (С, $10^{-6}$ моль/л)	R <sup>2</sup>	МВ, $10^{-6}$ моль/л	Діапазон лінійності ГГ, $10^{-6}$ моль/л
СФ	ГП	$\Delta A_{380} = (-0,009 \pm 0,002) + (0,0026 \pm 0,0001) \cdot C$	>0,98	5,0	10-40
	ГП-Eu	$\Delta A_{400} = (0,005 \pm 0,002) + (0,0023 \pm 0,0001) \cdot C$	>0,98	3,0	3-25
Люм	ГП	$\Delta I^{III} = (-11,0 \pm 3,1) + (3,1 \pm 0,1) \cdot C$	>0,99	4,0	6-20
	ГП-Eu	$\Delta I^{III-Eu} = (23 \pm 3) + (41 \pm 1) \cdot C$	>0,99	0,6	1-25

Порівняно спектри люмінесценції ГП-Eu після контакту з розчином Тц, зі спектрами водних розчинів комплексу Eu-Тц. На підставі співпадіння максимумів спектрів ( $\lambda_{\text{макс}}=614\text{нм}$ ,  $\lambda_{\text{ех}}=408\text{нм}$ ), а також оптимального діапазону рН комплексоутворення (6,8-7,5) зроблено висновок про утворення на поверхні плівок комплексу аналогічного складу, що і у розчині, а саме: Eu-Тц = 1:1. Час встановлення сорбційної рівноваги при контакті ГП-Eu з Тц становить 10 хв, що є втричі менше, ніж при сорбції Тц немодифікованими ГП. Ізотерма сорбції Тц відноситься до L<sub>2</sub> типу (рис 6, крива 2) та лінеаризується у координатах Ленгмюра;  $a_{\text{макс}}=2,0$   $\mu\text{моль/г}$ ,  $K=1,9 \cdot 10^6$ . Одержані дані свідчать про більшу спорідненість Тц до поверхні ГП-Eu, у порівнянні з немодифікованими ГП. Інтенсивність поглинання та люмінесценції ГП-

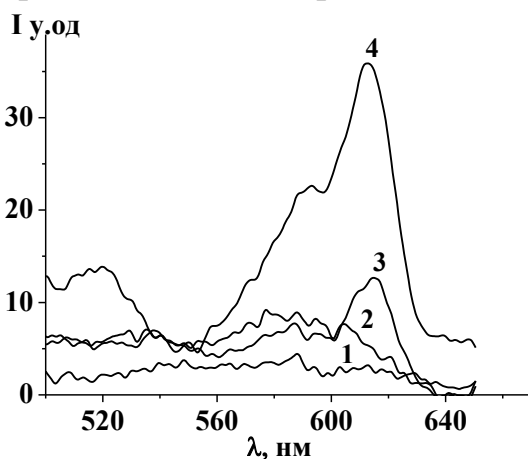


Рис. 7. Спектри люмінесценції ГП (1), ГП-Eu до (2) та після контакту з розчинами Тц (3), а також Тц і Сіт (4).  $\lambda_{\text{ех}}=408$  нм,  $C_{\text{Сіт}}=4 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Тц}}=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

люмінесценції комплексу спостерігалось нами у присутності цитрату (Cit). Інтенсивність люмінесценції ГП-Eu після контакту з розчинами Тц і Сіт значно більша, ніж за відсутності Сіт (рис. 7, спектри 3,4). Це може бути викликане утворенням на поверхні ГП змішано-лігандного комплексу Eu-Тц-Cit, аналогічно

Eu зростає пропорційно концентрації Тц у розчині. Це було покладено в основу розробки сорбційно-СФ та сорбційно-Люм методик його визначення. Метрологічні характеристики методик визначення Тц з використанням одержаних ГП-Eu наведені у табл.1. Завдяки ширшому діапазону лінійності ГГ, та більшій чутливості методики, більш перспективним є сорбційно-Люм метод визначення Тц з використання системи ГП-Eu.

Відомо, що комплекси Eu(III) з Тц у розчинах здатні координувати молекули оксікарбонових кислот. Такі змішано-лігандні комплекси мають інтенсивнішу люмінесценцію, ніж двокомпонентні системи. Максимальне збільшення інтенсивності

комплексоутворенню у розчині. Максимальне значення люмінесценції комплексу на

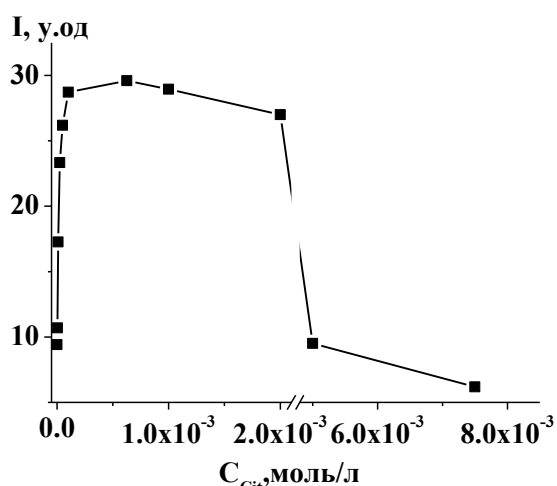


Рис. 8. Інтенсивність люмінесценції ГП-Еу-Тц від концентрації  $Cit^{3-}$ .  $\lambda_{ex}=408$  нм,  $C_{Tc}=1 \cdot 10^{-5}$  моль/л, рН=7,2.

використанням ГП-Еу. Світіння плівки ГП-Еу після контакту з розчином Тц і Сіт рівномірне по всій поверхні, що підтверджено методом конфокальної мікроскопії. Для одержання відтворюваних результатів аналізу цей факт є важливим.

У шостому розділі наведено метрологічні характеристики розроблених методик СФ і сорбційно-Люм визначення  $CH_2O$  та Тц з використанням ГП на основі  $SiO_2$  та сульфонатних ПЕ; приводяться результати апробації методик.

Оскільки у косметичні миючі засоби вводяться консерванти, які при розкладанні можуть виділяти  $CH_2O$ , аналіз таких об'єктів на вміст формальдегіду є важливим аналітичним завданням. Результати визначення  $CH_2O$  з використанням ГП-МЗ у антисептичному препараті і добавок  $CH_2O$  у воді та косметичних миючих засобах наведені у табл. 2.

Таблиця 2

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

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

\*Визначено стандартним методом

Результати визначення формальдегіду у препараті «Формідрон» (фірма «Вісла», Україна) за розробленою методикою узгоджуються з даними, отриманими стандартним методом ( $3,50 \pm 0,04\%$ ) і заявленим вмістом (3,5%). Результати визначення добавок  $\text{CH}_2\text{O}$  у воді та косметичних миючих засобах характеризуються задовільною правильністю та відтворюваністю. Визначенню  $2,4 \text{ мг/л}$  ( $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л)  $\text{CH}_2\text{O}$  не заважають -кратні молярні надлишки: НПАР (Tween 80) – 500, АПАР (ДДСН) – 100; цитратної кислоти – 500; аскорбінової кислоти – 100; бутилового, ізовалеріанового та бензальдегідів, глюкози, етанолу – 30,  $\text{Zn(II)}$  – 30; фенолу і сечовини – 3. Заважає визначенню гліцерин. Перевагами розробленої методики у порівнянні з відповідними аналогами є збільшення чутливості у 10-100 разів, експресність (час відгуку 5 хв), можливість проведення позалабораторного аналізу. На відміну від більшості відомих аналогів дана методика може бути застосована для аналізу водних розчинів.

Однією з проблем виробництва молочної продукції є потрапляння Тц у кінцевий продукт, що обумовлює необхідність розробки простих і ефективних методик аналізу цих об'єктів. Результати визначення добавок Тц у модельному розчині та пробах молока за допомогою ГП, модифікованої  $\text{Eu(III)}$  наведені у табл.3. Попередньо білки та жири осаджують нагріванням проби у присутності  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л цитратної кислоти, яка також зв'язує  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ , що містяться у молоці, у стійкі комплексні сполуки. Крім цього, цитрат-іони беруть участь у комплексоутворенні на поверхні ГП-Еу. Розроблена методика дозволяє визначати Тц на рівні його ГДК у молоці.

Таблиця 3

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

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

\*Склад модельного розчину:  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Ca(II)}$ ,  $3,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Fe(III)+Al(III)+Zn(II)}$  (у еквімолярних кількостях),  $\text{C}_{\text{Cit}}=1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; \*\* - використовували одну ГП після регенерації; \*\*\* - визначено методом ВЕРХ.

Визначенню Тц не заважають на рівні їх середнього вмісту у молоці: казеїн, цукор, альбумін та глюкоза, неорганічні катіони та аніони:  $\text{Na(I)}$ ,  $\text{K(I)}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,

$\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , а також еквімолярні концентрації антибіотиків пеніцилінової групи, зокрема ампіцилін. Заважають визначенню антибіотики тетрациклінового ряду (доксіциклін) та аміноглікозидні (стрептоміцин). Показана можливість багаторазового використання ГП-Eu після його регенерації  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л розчином HCl.

Одержані дані характеризуються задовільною правильністю та відтворюваністю і узгоджуються з результатами, отриманими методом обернено-фазової ВЕРХ. Розроблена методика у порівнянні з відомими методиками з використанням твердофазних реагентів, модифікованих Eu(III), є простою у виконанні, не потребує етапу фільтрування та висушування сорбенту, характеризується задовільною точністю визначення. Синтезовані плівки придатні до багаторазового використання. Розроблені у роботі гібридні плівки є перспективними матеріалами для одержання чутливих елементів оптичних сенсорів на формальдегід і тетрациклін.

## ВИСНОВКИ

1. Введення структуруючих агентів – неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) та сульфонатних поліелектролітів (ПЕ) (полівінілсульфоїкислоти ПВСК і полістиролсульфоїкислоти ПССК) у золь діоксиду силіцію дозволило одержати стійкі гібридні плівки на поверхні скляних підложок, що характеризуються відтворюваними сорбційними і оптичними характеристиками. Уніфіковано спосіб одержання плівок. Такі матеріали можуть бути використані як чутливі елементи оптичних сенсорів для визначення формальдегіду і тетрацикліну.

2. Використання суміші НПАР: Tween 20 розгалуженої будови та триблок сополімеру Pluronic F127 лінійної будови сприяє утворенню мезоструктурованих, рівномірних, мезопоруватих плівок. На прикладі діоксазафосфоканового похідного ціанінового барвника і тетрацикліну продемонстровано, що введення в золь НПАР у молярному співвідношенні Tween 20:Pluronic F127 = 20:2 сприяє одержанню плівок, що мають найбільшу сорбційну ємність за аналітами.

3. Введення суміші сульфонатних поліелектролітів у золь  $\text{SiO}_2$ : ПВСК = 1,00 і ПССК = 0,65 (% мас.), сприяє значному покращенню сорбції катіонних барвників і тетрацикліну одержаними гібридними плівками, у порівнянні з плівками без поліелектролітів а також підвищенню їх прозорості у видимій області спектру.

4. Розроблено простоту у виконанні, експресну методику спектрофотометричного визначення формальдегіду у косметичних миючих засобах на рівні і нижче ГДК, що ґрунтується на прискорюючому впливі формальдегіду на реакцію окиснення малахітового зеленого, іммобілізованого на поверхні гібридної плівки.

5. Розроблено методику сорбційно-люмінесцентного визначення тетрацикліну у молоці з межею виявлення 0,2 мг/л за допомогою гібридної плівки, модифікованої Eu(III). Використання цитрат-іону як другого ліганду значно підвищує інтенсивність люмінесценції комплексу на поверхні, що дозволяє вдвічі підвищити чутливість сорбційно-люмінесцентного визначення тетрацикліну.



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

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Моторіна А.С. Сорбція фосфоровмісних похідних ціанінових барвників плівковими покриттями на основі діоксиду силіцію та катіонообмінних поліелектролітів / А.С. Моторіна, О.Ю. Наджафова, М.Р. Мазьєр // Вісник Київ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2008. – Вип. 47. – С. 21–23. (*Особистий внесок здобувача*: вивчення впливу концентрації НПАР та температурної обробки ГП на інтенсивність сорбції ціанінових барвників; дослідження умов сорбції ціанінових барвників).
2. Тананайко О.Ю. Оптимизация условий спектроскопического определения формальдегида с помощью гибридных пленок с иммобилизированным малахитовым зеленым / О.Ю. Тананайко, А.С. Моторина, Ю.И. Шмайденко // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 5. – № 1. – С. 49–55. (*Особистий внесок здобувача*: вивчення окисно-відновних властивостей катіонних барвників різних типів у водних розчинах та на поверхні ГП у присутності  $\text{KBrO}_3$  і  $\text{CH}_2\text{O}$ ; оптимізація умов реакції окиснення МЗ на поверхні ГП у присутності  $\text{CH}_2\text{O}$ ).
3. Спектроскопические характеристики композитных пленок на основе диоксида кремния, модифицированных цианиновым красителем / А.С. Моторина, О.Ю. Тананайко, М.-Р. Мазьєр [та ін.] // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – Вып. 5. – С. 745–750. (*Особистий внесок здобувача*: оптимізація нанесення плівки за допомогою мікроцентрифуги; вивчення впливу НПАР і ПЕ на інтенсивність сорбції та утримування Ціан одержаними ГП; вивчення окисно-відновних властивостей Ціан на поверхні плівок у присутності  $\text{KBrO}_3$  і  $\text{CH}_2\text{O}$ ).
4. Моторина А.С. Определение тетрациклина методами молекулярной спектроскопии с помощью пленочного покрытия на основе диоксида кремния / А.С. Моторина, Д.Л. Колесник, О.Ю. Тананайко // Украинский химический журнал. – 2010. – Т. 71. – С. 112–118. (*Особистий внесок здобувача*: вивчення впливу НПАР на інтенсивність сорбції Тц одержаними ГП; оптимізація умов сорбції та розробка методики сорбційно-СФ і -Люм визначення Тц з використанням ГП не модифікованих та модифікованих іонами  $\text{Eu(III)}$ ).
5. Nadzhafova O.Yu. Composite silica based films modified with phosphorous derivatives of cyanine dyes as sensitive elements for determination of Ca (II) / O.Yu. Nadzhafova, A.S. Motorina, M.R. Mazières [et al.] – Book of abstr. of 4<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev. – Toulouse, France, 2007. – P. 10.
6. Моторіна А.С. Застосування плівкових покриттів на основі  $\text{SiO}_2$  та поліелектроліту, модифікованих фосфоровмісними похідними ціанінових барвників для визначення  $\text{Ca}^{2+}$  / Моторіна Анастасія, Наджафова Оксана. // Зб. текстів виступів на VIII Всеукр. наук. конф. студ. і асп. [“Сучасні проблеми хімії”], (Київ, 21-23 трав. 2007 р.) / Київський нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. К., 2007. – С. 171.
7. Моторіна А.С. Синтез та застосування композитних плівок на основі діоксиду силіцію, Tween 20 і три-блок сополімерів для сорбції ціанінових барвників / Моторіна

Анастасія, Наджафова Оксана. // Зб. текстів виступів на ХІХ Українському семінарі [„Мембранні та сорбційні процеси і технології”], (Київ, 20-21 бер. 2008 р.) / Київський нац. ун-т “Києво-Могилянська академія”. К., 2008. – С. 45.

8. Nadzhafova O.Yu. Mesoporous Silica-Polyelectrolyte Thin Films Modified with the Derivative of Cyanine Dye And They Stability / O.Yu. Nadzhafova, A.S. Motorina, M.R. Mazières // Book of abstr. of First International Symposium [“Supramolecular and NanoChemistry: Toward Applications”] (SNCTA-2008). – Kharkiv, 2008. – P3-14.

9. Моторіна А.С. Оптичні властивості плівок на основі оксиду силіцію та катіонообмінних поліелектролітів, модифікованих новими похідними ціанінових барвників / А.С. Моторіна, О.Ю. Наджафова Е.В. Леоненко, [та ін.] // Зб. текстів виступів на VIII Укр. конф. з аналітичної хімії з міжнар. участю (Одеса, 8-12 вер. 2008 р.) / Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України. О., 2008. – С. 122.

10. Mazières M.R. Spectroscopic properties of the mesostructured silica composite films modified by cyanine dye / M.R. Mazières, O.Yu. Nadzhafova, A.S. Motorina [et al.] // Book of abstr. of “Journée Chemie Grand Sud-Ouest”. – Toulouse, France, 2008. – P128.

11. Моторіна А.С. Сорбційні характеристики органо-кремнеземних плівок з використанням тетрацикліну як темплату / А.С. Моторіна, О.Ю. Тананайко, А.Ю. Баздирева // Зб. текстів виступів на Х Річній сесії наукової ради з проблеми «Аналітична хімія» Національної академії наук України. – Новий світ, 2009. – С. 36.

12. Тананайко О.Ю. Редокс реагент на основі малахітового зеленого у складі гібридних органо-силікатних плівок / О.Ю. Тананайко, А.С. Моторіна, Ю.І. Шмаїденко // Зб. текстів виступів на Х Всеукр. наук. конф. студ. і асп. [“Сучасні проблеми хімії”]. – Київ, 2009. – С. 160.

13. Motorina A.S. Oxidation of different types of cationic dyes onto thin hybrid silica dioxide-polyelectrolyte films / A.S. Motorina, O.Yu. Tananaiko, M.R. Mazières // Book of abstr. of V Scientific International Conference in Chemistry [“Kiev-Toulouse 2009”] (Kiev, 31 may-4 june. 2009) / Kiev National Taras Shevchenko university. – Kyiv, 2009. – P. 88.

14. Моторіна А.С. Визначення формальдегіду за допомогою органо-силікатних плівок, модифікованих малахітовим зеленим / Моторіна А.С., Шмаїденко Ю.І., Тананайко О.Ю. // Зб. текстів виступів на ХІ Річній сесії наукової ради з проблеми «Аналітична хімія» Національної академії наук України. – Новий світ, 2010. – С. 32.

15. Моторіна А. С. Спектрофотометричне та люмінесцентне визначення тетрацикліну гібридними плівками на основі  $\text{SiO}_2$  та поліелектролітів, модифікованими  $\text{Eu(III)}$  / Моторіна Анастасія, Тананайко Оксана // Зб. текстів виступів на II-Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів [“Каразінські читання - 2010”] (ХКЧ'2010), (Харків 21-22 квіт.2010 р.) / Харківський нац. ун-т ім. В.Н. Каразіна. Х., 2010. – С. 79-80.

16. Motorina A.S. Hybrid silica-polyelectrolyte films for determination of tetracycline in milk / A.S. Motorina, O.Yu. Tananaiko, I.V. Trach, [et al.] // Book of abstr. of 6-th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev. – Toulouse, France, 2011. – P62.

#### АНОТАЦІЯ

**Моторіна А.С. Гібридні плівки на основі діоксиду силіцію і сульфатних поліелектролітів для спектрофотометричного та люмінесцентного визначення формальдегіду і тетрацикліну. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 - аналітична хімія. - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України, Київ, 2012.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню основних закономірностей одержання гібридних плівок на основі  $\text{SiO}_2$  та сульфонатних поліелектролітів і розробці на їх основі методик спектрофотометричного та люмінесцентного визначення антибактеріальних препаратів, зокрема, формальдегіду і тетрацикліну. Використання суміші НПАВ: Tween 20 розгалуженої будови та триблок сополімеру Pluronic F127 лінійної будови сприяє утворенню мезоструктурованих, рівномірних, мезопоруватих плівок. На прикладі діоксазафосфоканового похідного ціанінового барвника і тетрацикліну продемонстровано, що введення в золь НПАВ у молярному співвідношенні Tween 20:Pluronic F127 = 20:2 сприяє одержанню плівок, що мають найбільшу сорбційну ємність за аналітами. Введення в золь на стадії золь-гель синтезу суміші полівініл- та полістиролсульфонатних поліелектролітів сприяє підвищенню ємності плівок за катіонними барвниками у 1,5-5,0 разів. На основі плівок, модифікованих малахітовим зеленим, розроблено експресну та просту у виконанні методику СФ визначення формальдегіду у косметичних миючих засобах на рівні і нижче ГДК. На основі плівок, модифікованих  $\text{Eu(III)}$ , розроблено методику сорбційно-люмінесцентного визначення тетрацикліну в молоці. Одержані гібридні плівки є перспективними матеріалами чутливих елементів оптичних сенсорів.

Ключові слова: спектрофотометрія, люмінесценція, золь-гель синтез, гібридні плівки, формальдегід, тетрациклін.

#### АННОТАЦІЯ

**Моторина А.С. Гибридные пленки на основе диоксида кремния и сульфонатных полиэлектролитов для спектрофотометрического и люминесцентного определения формальдегида и тетрациклина. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины, Киев, 2012.

Диссертация посвящена разработке гибридных пленок (ГП) на основе диоксида кремния и сульфонатных полиэлектролитов (ПЭ), как материалов чувствительных элементов оптических сенсоров, и разработке на их основе простых, экспрессных методик СФ и Люм определения антибактериальных препаратов:  $\text{CH}_2\text{O}$  и тетрациклина.

Унифицированы подходы получения пленочных покрытий, которые обладают воспроизводимыми сорбционными и оптическими свойствами по отношению к исследованным анализатам

Введение в золь  $\text{SiO}_2$  смеси неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) Pluronic F127 и Tween 20 как структурирующих агентов в молярном соотношении 1:20, способствует получению равномерных, мезоструктурированных, мезопористых, пленок, что подтверждено физико-химическими методами. Такие покрытия обладают

большим сродством к диоксазафосфокановому производному цианинового красителя и тетрациклину, чем ГП, синтезированные в присутствии НПАВ одного типа или в его отсутствии.

Введение на стадии золь-гель синтеза смеси сульфонатных ПЭ (поливинилсульфоокислоты - ПВСК и полистиролсульфоокислоты - ПССК) ПВСК =1,00 и ПССК=0,65 (% , масс.) в 1,5-5,0 раз улучшает сорбцию молекул катионных красителей, а также катионов металлов по сравнению с пленками, не содержащими ПЭ, улучшает адгезию пленок к стеклу, их прозрачность в видимой области спектра.

Формальдегид в присутствии  $\text{KBrO}_3$  ускоряет процесс окисления малахитового зеленого, иммобилизованного на поверхности ГП (ГП-МЗ). Степень обесцвечивания ГП-МЗ пропорциональна содержанию  $\text{CH}_2\text{O}$  в растворе в диапазоне концентраций  $5 \cdot 10^{-5}$ - $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Разработана методика определения  $\text{CH}_2\text{O}$  на уровне и ниже его ПДК в растворах косметических моющих средств и фармацевтических препаратах. Методика пригодна для проведения внелабораторного анализа.

Использование цитрат-иона как второго лиганда значительно повышает интенсивность люминесценции комплекса  $\text{Eu(III)}$  с Тц на поверхности ГП, что позволяет в два раза повысить чувствительность сорбционно-люминесцентного определения Тц. Разработана методика сорбционно-люминесцентного определения тетрациклина в молоке с использованием ГП, модифицированных  $\text{Eu(III)}$  в присутствии цитрата.

Полученные пленочные покрытия могут быть использованы как материалы чувствительных элементов оптических сенсоров.

Ключевые слова: спектрофотометрия, люминесценция, золь-гель синтез, гибридные пленки, формальдегид, тетрациклин.

## SUMMARY

**Motorina A.S. Hybrid films based on silicon dioxide and sulfonic polyelectrolytes for spectrophotometrical and luminescent determination of formaldehyde and tetracycline. – Manuscript.**

Thesis for degree of candidate of chemical sciences, speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University, Ministry of education and science, youth and sport of Ukraine, Kyiv, 2012.

The thesis is devoted to the development of new hybrid films based on  $\text{SiO}_2$  and sulfonate polyelectrolytes as material for optical sensors and development sensitive methods for spectrophotometrical and fluorescent determination of antibacterial agents: formaldehyde and tetracycline.

Using a nonionic surfactants mixture: Tween 20 star type and threeblock copolymer Pluronic F127 linear structure promotes the formation of films which are characterized by mesostructured, uniform, mesoporous structure. Regarding to cyanine dye and tetracycline it was shown that the highest affinity possessed films synthesized in the presence of mixture of Pluronic F127:Tween 20 in molar ratio 20:2. It was shown that the doping of the films with polyvinyl- and polystyrene sulphonic acids on stage of sol-gel synthesis increased their sorption capacity toward cationic dyes for more than 1,5-5,0 times. Using films modified by malachite green was developed express and simple method for determination of formaldehyde in cosmetics below MPC. Using films modified with  $\text{Eu(III)}$  was developed a method of sorption-luminescent determination of tetracycline in milk. The obtained hybrid films are promising materials as optical sensors.

Keywords: spectrophotometry, luminescence, sol-gel synthesis, hybrid film, formaldehyde, tetracycline.

Підписано до друку 17.01.2012 р. Формат 60x90/16.  
Папір офсетний. Умовн. др. арк. 0,9  
Друк різнограф. Тираж 100 прим. Зам. № 1701/02.

---

Підприємство УВОІ «Допомога “УСІ”  
Свідоцтво про державну реєстрацію №531018  
03056, м. Київ, пров. Політехнічний 6, корп. 5 (КПІ)  
Тел.: 277-41-46.