

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Кафедра аналитической химии

КУРСОВАЯ РАБОТА

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ЗАКРЕПЛЕНИЯ СОРБЕНТА НА ТВЕРДОЙ
МАТРИЦЕ НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИК
ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНАЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Работу выполнил  К. А. Давыдова

Факультет Химии и высоких технологий

Направление 27.03.01 – Стандартизация и метрология

Научный руководитель
доц., канд. хим. наук  Т.Б. Починок

Нормоконтролер
доц., канд. хим. наук  О.Б. Воронова

Краснодар 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Аналитический обзор.....	5
1.1 Основные методы изучения химических процессов, происходящих в непрозрачных средах	5
1.1.1 Твердофазная спектрофотометия	5
1.1.2 Спектроскопия диффузного отражения.....	7
1.3. Сорбционные материалы.....	11
1.4 Способы иммобилизации реагентов на твердой матрице	16
1.4.1 Физическая иммобилизация.....	17
1.4.2 Химическая иммобилизация.....	19
2. Экспериментальная часть.....	21
2.1 Используемые реактивы, материалы и оборудование	21
2.2 Приготовление рабочих растворов	22
2.3 Исследование зависимости функции Кубелки–Мунка (F) от концентрации индигокармина ($C_{ИК}$) с применением методики прессования таблеток.....	23
2.4 Методика нанесения модифицированного сорбента на твердую основу .	23
2.5 Методика исключения выбросов по τ -критерию	24
2.6 Исследование влияния плотности бумаги на показатель повторяемости	26

2.7 Исследование влияния плотности бумаги на показатель воспроизводимости	34
3 Обсуждение результатов	41
ВЫВОДЫ.....	48
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	49

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопии диффузного отражения - метод сочетающий предварительное концентрирование на подходящем сорбенте и измерение аналитического сигнала на поверхности сорбента. Метод привлекателен в связи с неограниченными возможностями целенаправленного изменения свойств сорбентов путем их модификации, разработкой на их основе методов концентрирования, выделения с сочетанием прямого определения.

Сорбционное извлечение или твердофазная экстракция остается одним из основных методов выделения из сложных систем, который осуществляют с помощью различных сорбентов. Свойства сорбентов в первую очередь определяются их химической природой, а также, в определенной степени, зависят от физических и химических свойств сорбата и условий проведения сорбции. Наиболее популярным сорбционным материалом, который применяется в методе спектроскопии диффузного отражения, является оксид алюминия

Однако, все методики с использованием порошкообразных сорбентов предполагают прессование таблеток, для чего порошок, содержащий сорбированный аналит, смешивают с инертной матрицей. Указанная процедура может приводить к значительному уменьшению аналитического сигнала и чувствительности анализа.

Для устранения этого влияния на кафедре аналитической химии был предложен другой подход для приготовления анализируемых образцов. Методика подготовки образцов заключалась в закреплении порошкообразного материала на тонком клеящей основе.

Интерес представляет исследование влияния способа закрепления сорбента на твердой матрице на метрологические характеристики методик определения аналитов с использованием спектроскопии диффузного отражения.

1 Аналитический обзор

1.1 Основные методы изучения химических процессов, происходящих в непрозрачных средах

В современной аналитической химии широкое применение находят сорбционно-спектроскопические методы, позволяющие сочетать концентрирование и разделение элемента с его последующим определением непосредственно в твердой фазе [35]. Процедура анализа с использованием твердофазного реагента предполагает извлечение определяемого аналита или вещества в фазу модифицированного сорбента за счет его взаимодействия с реагентом-модификатором и дальнейшее определение выделенного компонента непосредственно в фазе сорбента [1]. Чувствительность и селективность такого метода при этом зависит от способа закрепления реагента на носителе, условий сорбции и анализа, состава образующихся соединений, их поведения в растворе и твердой фазе, кинетики всех процессов с участием твердой фазы, а также ряда других факторов [2 – 4, 8, 11, 13, 15, 22, 25, 29, 30, 38, 39, 43, 45, 46, 50, 51].

Сорбционно–спектроскопические методы определения аналитов в зависимости от используемого способа измерения аналитического сигнала можно разделить на спектроскопию диффузного отражения и твердофазную спектрофотометрию.

1.1.1 Твердофазная спектрофотометрия

Метод основан на прямом измерении светопоглощения сорбента после сорбции из раствора аналита. Сорбентами, пригодными для использования в твердофазной спектрофотометрии, могут быть: синтетические ионообменники, пенополиуретаны, кремнеземы, в том числе золь-гель-материалы на основе кремниевой кислоты. Непрозрачные сорбенты имеют большие значения поглощения и рассеяния света. Фоновое поглощение возрастает с увеличением

зернистости сорбента и уменьшением длины волны. Это приводит к тому, что на прецизионность аналитического сигнала существенное влияние оказывают конструкционные особенности спектрофотометров и методики измерения светопоглощения. Наиболее разработана спектрофотометрия ионообменников на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом. Приготовление пробы для фотометрического анализа сводится к получению светопоглощающего слоя, равномерно заполненного ионообменником. Как и в фотометрии растворов, используют кварцевую кювету, в которую переносят концентрат с небольшим количеством раствора, вторую кювету заполняют набухшим ионообменником такого же зернения. Светопоглощение измеряют при одной, двух или трех длинах волн. В последнем случае одна из трех длин волн соответствует максимальному поглощению окрашенного соединения, при других длинах волн светопоглощение отсутствует или является достаточно малым ($\lambda'' < \lambda_{\max} < \lambda'$).

С твердофазной спектрофотометрией хорошо сочетается концентрирование аналитов на пенополиуретанах. Образцы ППУ вырезают в виде тонкого параллелепипеда, размеры которого соответствуют размерам кюветы (2 x 1 x 0.1 см), переносят сорбент в заполненную органическим растворителем кювету и измеряют светопоглощение. Растворитель служит иммерсионной жидкостью, уменьшающей рассеяние света. Для монодисперсных сорбентов применяют метод гетерохроматической экстраполяции. Он заключается в измерении светопоглощения при двух длинах волн с максимальным приближением кюветы к детектору. Для компенсации высокого светопоглощения матрицы измерения проводят против металлической пластинки с отверстиями (перфорированного диска). Светопропускание такой пластины является постоянным в широком интервале длин волн. Для измерения поглощения толстых слоев сорбента (1–2 см) используют метод гетерохроматической экстраполяции в сочетании с методом зеркальной трубки. В этом случае между кюветой и детектором размещают зеркальную трубку, которая собирает рассеянный свет и направляет его на детектор.

Преимущества метода твердофазной спектрофотометрии связаны:

- с сочетанием во времени концентрирования и получения пригодной для измерения аналитической формы концентрата;
- с повышением кинетической устойчивости соединений в фазе сорбента в сравнении с растворами;
- с возможностью использовать как закрепленные на сорбенте органические реагенты, нерастворимые в водных растворах, так и реакции, приводящие к образованию нерастворимых в воде соединений.

1.1.2 Спектроскопия диффузного отражения

Метод спектроскопии диффузного отражения (СДО) является одним из основных не деструктивных методов исследования молекул, адсорбированных на поверхности дисперсных твердых тел. Связано это, прежде всего, с возможностью получения уникальной информации об электронных переходах в молекулах при их концентрации на поверхности дисперсного вещества на уровне десятых и менее долей монослоя [41]. Данный метод позволяет создавать высокочувствительные и простые методы определения веществ. Наравне с коэффициентом рассеяния, данный метод позволяет также измерить цветометрические характеристики получившихся окрашенных комплексов: насыщенность, яркость, белизну, цветовой тон, координаты цвета, желтизну [16].

Метод СДО в аналитической практике осуществляется при получении электронных спектров адсорбированных веществ, снятых в отраженно-рассеянном монохроматическом свете относительно носителя (адсорбента) с целью исключения его мешающего влияния на спектр адсорбата (рисунок 1) [12].

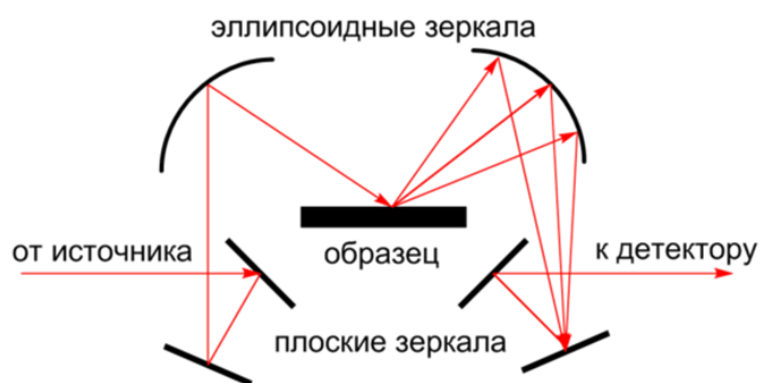


Рисунок 1- Схема ячейки диффузного отражения

На диффузное отражение влияет ряд факторов, основным из которых являются нормальное (зеркальное) отражение, толщина поглощающего слоя и размер частиц образца, его влажность [14].

Диффузное отражение измеряют, используя приставки для твердых образцов, которыми комплектуют все современные спектрофотометры, специализированные колориметры и портативные фотометры–рефлектометры карманного типа с автономным электропитанием [14].

К достоинствам метода относится высокая чувствительность, благодаря селективному выделению и концентрированию элементов, информативность, эффективность, простота выполнения, относительная дешевизна и доступность необходимого оборудования [18, 31, 41, 44].

Однако при использовании метода диффузного отражения возникает ряд проблем, препятствующих количественным измерениям. Это обусловлено, прежде всего тем, что в отличие от регистрации спектров растворов и газов трудно или практически невозможно определить количество материала, от которого регистрируется сигнал. Типичная процедура съемки спектра состоит в том, что образцы в виде порошков засыпаются в кюветы или готовятся в виде таблеток. В качестве образца сравнения используют сульфат бария белого цвета, полагая, что его коэффициент отражения близок к ста процентам [28].

Другая особенность метода состоит в том, что уравнение Кубелки–Мунка не применимо к сильно поглощаемым объектам. Неприменимость обусловлена

тем, что глубина проникновения в образец света начинает сильно зависеть от коэффициента поглощения. Чем поглощение выше, тем на меньшую глубину свет может проникать в образец [28].

Так же необходимо отметить невозможность или ошибочность приема для получения хорошо видимых спектров использовать разбавление образца порошком хорошо отражающего вещества. Проблема состоит в том, что для сильно поглощающего образца каждая отдельная частица, при прохождении через неё света, может поглотить девяносто и более процентов света. Следовательно, количество света, прошедшего через частицу и отраженного во внешнюю среду, далее разбавителем, будет суммироваться со светом, вообще не попавшим на частицу исследуемого образца. В результате будет наблюдаться существенное искажение спектра, снижение интенсивности и появление упрощенных по форме пиков (рисунок 2) [28].

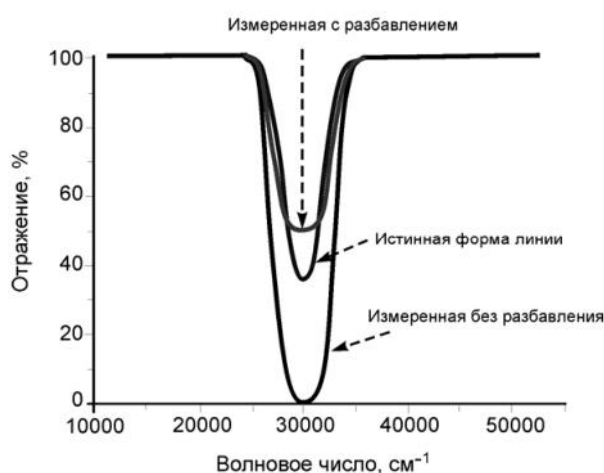


Рисунок 2 – Искажение спектров при разбавлении сильно поглощающих образцов оксидом магния или сульфатом бария

Метод твердофазной спектрофотометрии находит широкое применение в анализе аналитов благодаря сравнительной доступности, дешевизне, простоте в сочетании с хорошей точностью.

Сорбционно–спектроскопические методы анализа, основаны на сорбционном концентрировании определяемого компонента из жидкости или газа на твердом носителе, образовании на его поверхности окрашенного или

люминесцирующего продукта и последующем его определении непосредственно в матрице сорбента путем измерения оптической плотности, диффузного отражения, интенсивности люминесценции или цветометрических характеристик [14, 40].

В зависимости от способа измерения аналитического сигнала среди сорбционно-спектроскопических методов различают твердофазную спектроскопию, сорбционно-фотометрический и сорбционно-люминесцентный методы, цветометрию. Метод твердофазной спектрофотометрии основан на прямом измерении светопоглощения сорбента, чаще всего ионообменника, после сорбции на нем определяемого компонента. В сорбционно-фотометрическом методе анализа появление или изменение окраски сорбента вследствие сорбции на его поверхности определяемого компонента регистрируют, измеряя величину диффузного отражения. Сорбционно-люминесцентный метод основан на концентрировании определяемого компонента твердым носителем и последующем его определении непосредственно в фазе сорбента методом люминесцентной спектроскопии. В методе цветометрии аналитическим сигналом, измеряемым в матрице сорбента, служат преимущественно такие цветовые характеристики, как координаты цвета [14].

Методы анализа на месте отбора проб имеют большое значение как в полевых условиях, в первую очередь, при анализе объектов окружающей среды, так и в стационарных, например, при контроле технологических процессов, в медицинских кабинетах и домашних условиях. Ключевые требования, предъявляемые к внелабораторным методам, сводятся к простоте, удобству, экспрессности и надежности. Этим требованиям удовлетворяют тест-методы химического анализа и соответствующие средства для этого, составляющие в совокупности тест-системы. Тест-системы для химического анализа представляют собой простые, портативные и дешевые аналитические средства, и соответствующие экспрессные методики для обнаружения и определения

вещества без существенной пробоподготовки, без использования сложных стационарных приборов, лабораторного оборудования, без самой лаборатории, без сложной обработки результатов, а также подготовленного персонала [14]. Применяемые в тест-методах реакции должны обладать высокой чувствительностью (не ниже ПДК); контрастностью цветового перехода; близостью оптимальной кислотности тестирования и кислотности анализируемой среды; устойчивостью внешнего эффекта во времени и на свету; избирательностью [29].

Во многих случаях аналитическим сигналом в тест-методах анализа служит появление или изменение окраски твердого носителя, после выделения на его поверхности определяемого компонента в виде окрашенной аналитической формы. Как правило, такое изменение регистрируют визуально, хотя в ряде случаев допустима и инструментальная регистрация при помощи простейших приборчиков карманного типа [14].

1.3. Сорбционные материалы

Для избирательного концентрирования, разделения и эффективного извлечения из смеси сложного состава, с дальнейшим определением доступным методом, используют сорбенты различного рода [12].

Используя методы предварительного концентрирования с помощью сорбентов можно выделять микроэлементы из раствора большого объема и сложного состава, снизить предел обнаружения, значительно уменьшить или вовсе устранить влияние посторонних микроэлементов, что повысит точность и правильность анализа [12].

В качестве материалов, для получения твердофазных реагентов, используют природные и синтетические сорбенты. Из природных можно выделить кремнезем, активированный уголь, шерсть, бумажная масса, алюмосиликаты, опилки и кору [2].

Для получения твердофазных реагентов в качестве синтетических сорбентов используют: целлюлозу, пенополиуретаны, кремнезем, ионообменники, поливинилхлоридные мембраны, ткани, силикагели, триацетилцеллюлозу, полистирол, полиметилметакрилат, отвержденный желатиновый гель, и др. [1–4, 12, 49, 51]. Сорбционные характеристики этих материалов в первую очередь определяются их химической природой, а также в определенной степени зависят от физических и химических свойств аналита и условий проведения сорбции.

Из всех материалов, используемых в сорбционно–спектроскопических и тест-методах анализа, для создания твердофазных реагентов чаще всего используют целлюлозу и комбинированные с ней материалы. Наличие в целлюлозе активных групп глюкопиранозидных колец в сочетании с пористостью структуры обуславливает широкие возможности как сорбции на целлюлозе различных органических аналитических реагентов, так и химической ее модификации с получением твердофазной матрицы с разнообразными функционально-аналитическими группами. В ряде обзорных публикаций и монографий отмечены преимущества и недостатки, а также особенности использования целлюлозы в качестве сорбента для сорбционно-спектроскопического анализа. Однако наибольшую популярность в качестве твердого носителя целлюлоза получила в тест–методах анализа при разработке реактивных индикаторных бумаг для экспресс-контроля различных объектов [5].

В качестве твердого носителя для твердофазно–спектрофотометрических определений может использоваться пенополиуретан (ППУ). Уникальные сорбционные свойства этого материала в значительной степени обусловлены их ячеистой, мембраноподобной структурой, а также сочетанием разнообразных гидрофобных и гидрофильных активных центров и реакционноспособных концевых групп. Пенополиуретаны представляют собой вспененные пластические материалы, в которых часть твердой фазы заменена на воздух, находящейся в полимере в виде многочисленных пузырьков-ячеек. Наличие

системы ячеек-пор обеспечивает доступ сорбируемых веществ внутрь сорбента. Вещества извлекаются не только за счет адсорбции, но и в результате абсорбции, в связи с чем емкость ППУ оказывается весьма значительной.

В работе Мирзаевой Х.А. и Ахмедовой Р.И. для разработки тест-методов и методик твердофазной спектрофотометрии были выявлено влияние рН и времени контакта фаз на извлечение метиленового синего (МС) и 2,6-дихлорфенолиндифенола (ДХФИФ) пенополиуретаном. Установлено, что температура практически не влияет на сорбцию в ППУ. После контакта с раствором аскорбиновой кислоты в зависимости от ее концентрации интенсивность окраски модифицированных сорбентов ППУ– ДХФИФ и ППУ–МС уменьшаются до обесцвечивания. Однако, независимо от концентрации аскорбиновой кислоты максимум светопоглощения во всех спектрах остается постоянным и наблюдается при 580 и 670 нм для ППУ– ДХФИФ и ППУ–МС соответственно [23].

Значительный интерес в качестве иммобилизованного реагента представляет отвержденный желатиновый гель, нанесенный на прозрачную полимерную основу. В этом случае матрицей для иммобилизации реагентов становится собственно желатин. Желатин как микропористое вещество обладает развитой поверхностью, что способствует проникновению в его массив как растворителя, так и растворенного в нем реагента. Благодаря особенностям строения полимерной сетки, желатин обладает рядом важных аналитических качеств–гидрофильностью, прозрачностью, пластичностью. Наличие в структуре желатина различных функциональных групп кислотной и основной природы, в частности, амино–, гидроксид– и карбоксигрупп, а также фенольных и серосодержащих остатков аминокислот способствует иммобилизации различных аналитических реагентов, уменьшению их вымываемости и улучшению метрологических характеристик методик, а прозрачность твердого носителя позволяет не только разрабатывать чувствительные оптические сенсоры для тест–определения веществ, но и применять желатиновые пленки для

разработки чувствительных методик твердофазной спектроскопии. Оптические химические сенсоры, позволяющие сочетать в одной операции разделение, концентрирование и определение веществ, превосходят по многим важным аналитическим параметрам другие известные тест-системы и могут быть использованы для экологических целей, экспрессной тест-диагностики, бытового контроля. За последние годы появилось немало публикаций, авторы которых изучали сорбционные свойства отвержденного желатинового геля [37, 24].

В работе сотрудников кафедры аналитической химии Кубанского Государственного университета Темердашева З.А., Починок Т.Б., Тарасовой П.В., Гостевой М.А., показано, что в желатиновый слой краситель преимущественно сорбируется в ионной форме H3Ind^+ . Исследователями установлено время достижения равновесия процесса сорбции, исследована зависимость степени извлечения красителя и сорбционной емкости желатина в оптимальных условиях сорбции от времени контакта фаз и концентрации бромпирогаллолового красного в растворе. На примере свинца показана возможность создания оптических прозрачных сенсоров на основе иммобилизованного в желатин бромпирогаллолового красного для определения тяжелых металлов [37].

Среди широкого выбора твердых носителей для иммобилизации реагентов и проведения реакции, интерес представляют оптически прозрачные носители, обеспечивающие возможность спектрофотометрического измерения оптического сигнала, способствует развитию этих методов и их практическому использованию. Кроме того, использование твердых носителей с иммобилизованными реагентами позволяет разработать на их основе простые, дешевые, не требующие лабораторного оборудования методики для экспрессного определения веществ [10]. К таким материалам относятся, например, триацетилцеллюлозу, полистирол и полиметакрилат. Полиметакрилатная матрица- это полимерный прозрачный материал,

содержащий функциональные группы, обеспечивающие способность сорбировать и экстрагировать реагент, а также и определяемое вещество. Её синтез может осуществляться в лабораторных условиях радиальной блочной полимеризацией на основе метилакриловых мономеров в виде пластин толщиной 0,5 – 0,6 мм, которые нарезают на пластины (слои) нужного размера [34]. Этот материал используют для твердофазно–спектрофотометрического определения селена (IV) [16] и палладия (II) [9].

Наиболее перспективной твердофазной матрицей для сорбции комплексонов является силикагель. Силикагель представляет собой высушенный минеральный гель на основе кремниевых кислот, кремнезема. Помимо прочности и жесткости, мало зависящей от наличия и состава элюента, а также хорошо развитой поверхностью и узким фракционный состав частиц, силикагели обладают долговременной стабильностью своих свойств. Для изучения влияния химии поверхности и пористой структуры на адсорбцию белков Хохловой Т.Д. была рассмотрена адсорбция цитохрома С на двух сериях образцов гидроксिलированных и триметилсилилированных силикагелей с разным диаметром пор [42].

В качестве носителя, применяемого для метода спектроскопии диффузного отражения, в большинстве случаев применяют мелкодисперсные органополимерные сорбенты, пенополиуретаны, оксид алюминия, целлюлозу [26].

Благодаря ряду преимуществ [20, 21, 47, 48], оксид алюминия получил широкое распространение в аналитической химии [33]. Он занимает второе место после кремнезёма. Его редкое применение связано с меньшим разнообразием размеров пор и величины удельной поверхности, кроме того наличием на поверхности активных центров, обуславливающих различные неконтролируемые процессы с участием модификаторов [34]. Для того, чтобы вещество могло служить модификатором поверхности оксида алюминия, его структура должна содержать как минимум две функциональные группы. Одна

обеспечивает закрепление модификатора на поверхности, другие остаются свободными и обуславливают свойства полученного сорбционного материала. С этой точки зрения становится перспективным использовать для модифицирования поверхности оксида алюминия многофункциональные органические реагенты, в том числе те, которые образуют комплексы с ионами металлов в растворе [19, 20].

В качестве сорбента оксид алюминия может применяться как для метода твердофазной спектрофотометрии, так например анализируют препараты, содержащие одно активное вещество, анальгин, димедрол, новокаин и многие другие соединения [7, 17]; так и для метода спектроскопии диффузного отражения: с помощью метода ЭСДО изучают изменение состава металлокомплексов-предшественников при их взаимодействии с носителем (оксидом алюминия), регулируя при этом степень взаимодействия, меняя количество центров адсорбции (доступных гидроксогрупп) на поверхности носителя, а также температуру воздействия на закрепленный металлокомплекс [6].

1.4 Способы иммобилизации реагентов на твердой матрице

Процесс введения реагентов в фазу сорбента (на поверхность, в объем) называется иммобилизацией. Направленное изменение химико-аналитических свойств сорбента в результате иммобилизации реагентов называется модифицированием (модификацией) сорбента.

Для закрепления аналитического реагента на сорбенте используют два основных приема:

- синтетический способ, заключающийся в ковалентной прививке модифицирующего реагента на поверхности сорбента (химическая иммобилизация);

– физическая (нековалентная) иммобилизация, включающая импрегнирование (пропитку) матрицы раствором модификатора и закрепление реагента на поверхности носителя за счет адсорбции, дисперсионного, электростатического, диполь-дипольного взаимодействия, а также образования водородных связей при участии функциональных групп сорбента.

1.4.1 Физическая иммобилизация

Сорбция может осуществляться как в статических, так и в динамических условиях. В первом случае образец сорбента перемешивают в растворе реагента с последующим высушиванием носителя, во втором – раствор реагента пропускают под давлением через сорбент. Процесс может быть и многостадийным, что связано либо с иммобилизацией второго реагента, либо с необходимостью создания защитного слоя. Многостадийное пропитывание сорбента используют при необходимости синтеза на нем аналитического хромогенного реагента. Слабая фиксация адсорбционно закрепленных водорастворимых реагентов на поверхности носителя может приводить к их частичному вымыванию при контакте с раствором. Такие сорбенты мало пригодны для работы в динамических условиях. Для модификации свойств иммобилизованных органических реагентов могут быть использованы поверхностно-активные вещества (ПАВ) разного типа. С их участием могут образовываться ионные ассоциаты, которые являются более чувствительными и, в некоторых случаях, более избирательными реагентами.

Целлюлоза сорбирует соединения различной природы – гидрофобные и гидрофильные. Это связано с наличием высокоразвитой сети субмикроструктурных капилляров, микро- и макропор. Вода, проникая в структуру волокна, разрушает водородные связи между молекулами целлюлозы, что ведет к увеличению числа активных гидроксо-групп, способных к

образованию водородной связи с кислород-, азот- и серосодержащими соединениями. Затем неполярные и полярные молекулы веществ постепенно вытесняют воду и заполняют все внутреннее пространство между цепями, обеспечивая, таким образом, достаточно прочное закрепление соединений на поверхности целлюлозы.

В сорбционно-фотометрических и тестовых методах чаще используют пенополиуретаны на основе простых эфиров. Для иммобилизации реагентов на ППУ обычно используют физический способ, так как химическое закрепление, осуществляемое при синтезе ППУ, – процесс очень трудоемкий. Сорбцию реагентов осуществляют в статических условиях, для этого встряхивают или перемешивают определенное число кубиков или таблеток ППУ в растворе реагента. При этом из сорбента обязательно удаляют пузырьки воздуха.

Желатин как микропористое вещество обладает достаточно развитой поверхностью, благодаря чему при контакте с водным раствором в его массив проникает как растворитель, так и растворенные реагенты. Вода, проникая в желатиновый массив, вызывает его изотропное набухание. При выборе условий иммобилизации в желатиновую пленку реагентов (особенно органических соединений) необходимо учитывать их заряд и гидрофобность. Зарядная сетка желатинового геля полнее связывает противоположно заряженные формы реагентов

Для порошкообразных кремнеземов чаще используют адсорбционное закрепление органических реагентов. Полнота сорбции зависит от структуры кремнезема, пористости и удельной поверхности сорбента.

На поверхности немодифицированного кремнезема установлено наличие как минимум трех типов групп: силанольных, силандиольных и силоксановых

Импрегнирование, или пропитку кремнеземной матрицы, осуществляют преимущественно концентрированным раствором реагента в летучем растворителе с последующим удалением растворителя в вакууме при комнатной

или повышенной температуре. Модификацию осуществляют в статическом или динамическом режиме.

В качестве одного из способов физической иммобилизации может быть использован метод золь-гель-синтеза. По сравнению с материалами, полученными с помощью адсорбции из водных растворов, золь-гель-метод позволяет получать материалы с более высокой гидролитической устойчивостью.

1.4.2 Химическая иммобилизация

При иммобилизации реагентов за счет ковалентного связывания в качестве носителей чаще используют бумагу и силикагели. Основным преимуществом модифицированных сорбентов, полученных путем ковалентной прививки реагентов, являются химическая и механическая устойчивость. Такие сорбенты можно использовать многократно после разрушения образующегося при определении продукта реакции, например, промывая кислотой. Однако многостадийность и сложность синтеза, токсичность применяемых реактивов, малая их доступность и, соответственно, высокая себестоимость ограничивают применение таких систем.

При создании реагентных индикаторных бумаг (РИБ) с заданными свойствами выбирают реагенты, молекулы которых имеют определенные заместители, структуру, размер, конфигурацию, дентатность, полярность и стехиометрию взаимодействия.

Синтез ковалентно модифицированных кремнезёмов довольно сложный и трудоемкий. Он включает обработку сорбента соединениями, содержащими фрагменты, которые способны к реакциям конденсации с поверхностными силанольными группами. Затем последовательно осуществляют несколько синтетических стадий, в том числе получают закрепляемый реагент в форме, способной к взаимодействию с поверхностью кремнезёма. Известны химически

модифицированные кремнеземы (ХМК) с привитыми алкильными, фенильными, нитрильными, аминными, карбоксильными и другими функциональными группами. Такие сорбенты в тест–методах используют ограниченно, более широкое применение ХМК получили для разделения и концентрирования, например, комплексообразующие ХМК позволяют прочно связывать ионы металлов.

Методики определения аналитов с использованием порошкообразных сорбентов с применением метода спектроскопии диффузного отражения, предполагают прессование таблеток, для чего порошок, содержащий сорбированный аналит, смешивают с инертной матрицей. Указанная процедура требует значительного количества пробы и приводит к уменьшению аналитического сигнала и чувствительности анализа. Для устранения этого недостатка ранее на кафедре аналитической химии был предложен другой подход для приготовления анализируемых образцов. Методика подготовки заключается в закреплении окрашенного порошкообразного материала на тонкой клеящей основе. После проведения сорбции сорбенты отделяли от растворов, высушивали на воздухе и измеряли спектры диффузного отражения. Для измерения спектров диффузного отражения порошкообразных сорбентов в классическом варианте использовали специальную кювету.

Интерес представляет исследование влияния способа закрепления сорбента на твердой матрице на метрологические характеристики методик определения аналитов с использованием спектроскопии диффузного отражения.

2. Экспериментальная часть

2.1 Используемые реактивы, материалы и оборудование

Для выполнения эксперимента были использованы следующие реактивы, материалы и оборудование:

- спектрофотометр UV-2550, «Shimadzu», Япония;
- иономер «Эксперт-001», Россия;
- весы аналитические лабораторные, ГОСТ 24104-80, класс точности 1, 2 WA-34, Польша;
- весы лабораторные ВЛР-200 2 класса точности ТУ 25-06-1131-75;
- устройство перемешивающее LS110;
- колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 см³ исполнение 2,2 класса точности, ГОСТ 1770-74;
- пипетки градуированные 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см³ исполнения 2.2 класса точности ГОСТ 20292-74;
- колбы мерные 500, 1000 см³ по ГОСТ 10394 – 72;
- стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 50 см³;
- агатовая ступка;
- фильтры обеззоленные «СИНЯЯ ЛЕНТА» ТУ 6-09-1678-95;
- воронки лабораторные типа В по ГОСТ 25336182;
- ацетатный буфер рН=4,5;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 – 77;
- натр едкий по ГОСТ 4328 – 66;
- индигокармин ТУ 6-09-714-71, «чда» ;
- алюминий оксид LL 5/40 нейтральный, для хроматографии. ВЕКТОН, Санкт-Петербург;
- барий сульфат по ГОСТ 3158-75;
- бумага акварельная Ирис, плотность $1.2 \cdot 10^{-2}$, г/см³;

- бумага плотностью $1.7 \cdot 10^{-2}$, г/см³;
- бумага акварельная Ирис, плотность $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³;
- клей канцелярский, ТУ- 2385-001-54824507-2000;
- вода дистиллированная.

pH буфера контролировали с помощью pH – метра – иономера «Эксперт – 001».

Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре UV-2550 фирмы SHIMADZU при длине волны 600 нм.

2.2 Приготовление рабочих растворов

Ацетатный буфер. В колбу на 500 см³ внесли навеску ацетата натрия 2,05 г, содержимое колбы довели до метки дистиллированной водой. В другую колбу на 500 см³ внесли отмеренное пипеткой 1,43 см³ «ледяной» уксусной кислоты примерной исходной 17,5 М, довели до метки дистиллированной водой. Полученные растворы перенесли в колбу на 1000 см³, измерили с помощью pH–метра значение pH, равное 4,5.

0,1М раствор гидроксида натрия. Навеску гидроксида натрия массой 2 г растворили в колбе на 500 см³.

0,1М раствор хлороводородной кислоты. Данный раствор готовили из фиксаля.

Исходный раствор индигокармина. Молекулярная масса красителя 466,36 г/моль. В колбу на 250 см³ внесли точную навеску массой 0,11659 г и довели до метки дистиллированной водой. Концентрация исходного раствора 0,001 М.

2.3 Исследование зависимости функции Кубелки–Мунка (F) от концентрации индигокармина ($C_{ик}$) с применением методики прессования таблеток

Растворы с концентрациями $1 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$; и $2 \cdot 10^{-4}$ готовили разбавлением рабочего раствора, для этого в колбу на 100 см^3 помещали 0,5; 2,5; 4 и 10 см^3 исходного раствора, добавляли 10 см^3 ацетатного буферного раствора и доводили до метки дистиллированной водой.

Далее полученные растворы по 25 см^3 помещали в стаканы и добавляли сорбент, массой 0,25 г. Стаканы устанавливали на перемешивающее устройство LS 110 на 60 минут, скорость вращения 200 об/мин. После проведения сорбции, сорбент отделяли от растворов, высушивали на воздухе.

Сорбированный краситель смешивали с 5,00 г сульфата бария, тщательно растирали пестиком в агатовой ступке до получения однородного порошка. Полученный порошок вносили в специальную кювету, прессовали с помощью стеклянного цилиндра и аккуратно выравнивали поверхность таблетки.

Для приготовления таблетки сравнения, необходимо в специальную кювету внести 5,00 г порошка сульфата бария. Порошок прессовать с помощью стеклянного цилиндра и аккуратно выравнивали поверхность таблетки.

Кювету с полученной таблеткой помещали в спектрофотометр UV-2550, «Shimadzu» и измеряли спектры диффузного отражения полученной таблетки относительно кюветы с сульфатом бария.

2.4 Методика нанесения модифицированного сорбента на твердую основу

Растворы с концентрациями $1 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$; и $2 \cdot 10^{-4}$ готовили разбавлением рабочего раствора, для этого в колбу на 100 см^3 помещали 0,5; 2,5; 4 и 10 см^3 исходного раствора, добавляли 10 см^3 ацетатного буферного раствора и доводили до метки дистиллированной водой. Каждую концентрацию готовят в двух параллелях и в пяти повторностях для каждого вида бумаги.

Далее полученные растворы по 25 см³ помещали в стаканы и добавляли сорбент, массой 0,25 г. Стаканы устанавливали на перемешивающее устройство LS 110 на 60 минут, скорость вращения 200 об/мин. После проведения сорбции, сорбент отделяли от растворов, высушивали на воздухе.

Для приготовления таблетки модифицированного сорбента, необходимо вырезать бумагу диаметром под размер специальной спектрометрической кюветы, покрыть поверхность бумаги тонким слоем силикатного клея. Высушенный модифицированный сорбент нанести на бумагу, равномерно распределить по всей поверхности клея, убрать излишки, нанести сорбент еще раз. Повторять процедур до тех пор, пока сорбент не будет закреплен на поверхности бумаги равномерно.

Для приготовления таблетки сравнения, необходимо вырезать бумагу диаметром под размер специальной спектрометрической кюветы, покрыть поверхность бумаги тонким слоем силикатного клея, затем равномерно нанести оксид алюминия, убирать излишки, нанести сорбент еще раз. Повторяли процедур до тех пор, пока сорбент не закрепится на поверхности бумаги равномерно.

Полученную таблетку с модифицированным сорбентом помещали в спектрофотометр UV-2550, «Shimadzu» и измеряли спектры диффузного отражения полученной таблетки относительно таблетки, на которую был нанесен оксид алюминия.

2.5 Методика исключения выбросов по t -критерию

В результате выполнения пункта 2.4 были получены следующие значения коэффициента отражения (R), которые представлены в таблицах 1–3

Таблица 1 – Коэффициент отражения (R) поверхности таблетки модифицированного сорбента в зависимости от концентрации на бумаге акварельной Ирис, плотность $1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ик}	АС (R)									
	1		2		3		4		5	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
$1 \cdot 10^{-5}$	0,827	0,873	0,836	0,757	0,781	0,757	0,755	0,743	н.д	н.д
$5 \cdot 10^{-5}$	0,437	0,392	0,459	0,413	0,448	0,413	0,338	0,375	н.д	н.д
$8 \cdot 10^{-5}$	0,265	0,251	0,251	0,265	0,233	0,279	0,296	н.д	н.д	н.д
$20 \cdot 10^{-5}$	0,142	0,127	0,183	0,149	0,165	0,150	0,136	0,179	0,146	0,152

Таблица 2 – Коэффициент отражения (R) поверхности таблетки модифицированного сорбента в зависимости от концентрации на бумаге акварельной, плотность $1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ик}	АС (R)									
	1		2		3		4		5	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
$1 \cdot 10^{-5}$	0,827	0,873	0,836	0,757	0,781	0,757	0,755	0,743	н.д	н.д
$5 \cdot 10^{-5}$	0,344	0,368	0,315	0,311	0,292	0,251	0,246	0,350	0,350	0,329
$8 \cdot 10^{-5}$	0,443	0,351	0,383	0,355	0,401	0,415	0,261	0,241	0,316	0,220
$20 \cdot 10^{-5}$	0,150	0,171	0,126	0,129	0,129	0,126	0,124	0,124	0,170	0,136

Таблица 3 – Коэффициент отражения (R) поверхности таблетки модифицированного сорбента в зависимости от концентрации на бумаге акварельной Ирис, плотность $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ик}	АС (R)									
	1		2		3		4		5	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
$1 \cdot 10^{-5}$	0,910	0,844	0,831	0,827	0,912	0,963	0,945	0,942	0,904	0,945
$5 \cdot 10^{-5}$	0,541	0,455	0,450	0,553	0,466	0,426	0,466	н.д	н.д	н.д
$8 \cdot 10^{-5}$	0,284	0,318	0,354	0,269	0,406	0,302	н.д	н.д	н.д	н.д
$20 \cdot 10^{-5}$	0,233	0,261	0,251	0,172	0,202	0,162	н.д	н.д	н.д	н.д

Из полученных данных были исключены выбросы по r–критерию по формуле (1) и неравенству (2)

$$r_i = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s \cdot \sqrt{\frac{n-1}{n}}}, (1)$$

$$r_i < r_{\max(\min)}, (2)$$

где \bar{x} – среднее арифметическое результатов единичного анализа; x_i – i–й результат единичного анализа; s – стандартное квадратичное отклонение, характеризующая повторяемость результатов единичного анализа [36].

2.6 Исследование влияния плотности бумаги на показатель повторяемости

Растворы с концентрациями $1 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$; и $2 \cdot 10^{-4}$ готовили разбавлением рабочего раствора, для этого в колбу на 100 см³ помещали 0,5; 2,5; 4 и 10 см³ исходного раствора, добавляли 10 см³ ацетатного буферного раствора и доводили до метки дистиллированной водой. Каждую концентрацию готовят в двух параллелях и в пяти повторностях для каждого вида бумаги.

Далее полученные растворы по 25 см³ помещали в стаканы и добавляли сорбент, массой 0,25г. Стаканы устанавливали на перемешивающее устройство

LS 110 на 60 минут, скорость вращения 200 об/мин. После проведения сорбции, сорбент отделяли от растворов, высушивали на воздухе, закрепляли на белую плотную бумагу, используя силикатный клей, и измеряли спектры диффузного отражения.

Полученные при измерении результаты были проверены на выбросы по t -критерию по пункту 2.5. В таблицах 4 – 15 приведены данные, по которым оценивался показатель повторяемости методики.

Таблица 4 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ик}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$1 \cdot 10^{-2}$	1	0,018	0,009
	2	0,016	0,039
	3	0,031	0,039
	4	0,040	0,045

Таблица 5 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$5 \cdot 10^{-2}$	1	0,363	0,470
	2	0,319	0,418
	3	0,341	0,418
	4	0,648	0,520

Таблица 6 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,2 \cdot 10^{-2}$

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$8 \cdot 10^{-5}$	1	1,020	1,121
	2	1,118	1,018
	3	1,263	0,931
	4	0,838	

Таблица 7 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$2 \cdot 10^{-4}$	1	2,581	3,016
	2	1,820	2,431
	3	2,117	2,410
	4	2,756	1,887
	5	2,572	2,355

Таблица 8 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$1 \cdot 10^{-2}$	1	0,018	0,009
	2	0,016	0,039
	3	0,031	0,039
	4	0,040	0,045

Таблица 9 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$5 \cdot 10^{-2}$	1	0,626	0,543
	2	0,747	0,763
	3	0,860	1,119
	4	1,158	0,602
	5	0,604	0,686

Таблица 10 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$8 \cdot 10^{-5}$	1	0,350	0,599
	2	0,498	0,588
	3	0,448	0,412
	4	1,045	1,196
	5	0,740	1,385

Таблица 11 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$2 \cdot 10^{-4}$	1	2,414	2,015
	2	3,017	2,938
	3	2,944	3,039
	4	3,084	3,088
	5	2,032	2,741

Таблица 12 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$1 \cdot 10^{-2}$	1	0,004	0,014
	2	0,017	0,018
	3	0,004	0,001
	4	0,002	0,002
	5	0,005	0,002

Таблица 13 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$5 \cdot 10^{-2}$	1	0,195	0,327
	2	0,336	0,180
	3	0,306	0,387
	4	0,306	0,602

Таблица 14 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$8 \cdot 10^{-5}$	1	0,901	0,733
	2	0,589	0,990
	3	0,433	0,808

Таблица 15 – Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³

С _{ИК}	Номер серии результатов анализа, l	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости, N	
		1	2
$2 \cdot 10^{-4}$	1	1,260	1,047
	2	1,118	2,001
	3	1,579	2,163

Для проверки гипотезы о равенстве генеральных дисперсий по критерию Кохрена необходимо найти среднее арифметическое $X_{m,l}$, выборочную дисперсию $S^2_{m,l}$ и среднее квадратическое отклонение, которое рассчитывается по формулам (3), (4) и (5)

$$X_{m,l} = \frac{\sum_{i=1}^N x_{m,l,i}}{N}, \quad (3)$$

$$m = 1, \dots, M$$

$$S^2_{m,l} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{m,l,i} - X_{m,l})^2}{N-1}, \quad (4)$$

$$l = 1, \dots, L$$

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} S^2_{m,l}}{L'}}, \quad (5)$$

где $X_{m,l}$ – среднее арифметическое результатов единичного анализа; N – количество измерений; $x_{m,l,i}$ – i-й результат единичного анализа; $S^2_{m,l}$ – выборочная дисперсия результатов единичного анализа; $S_{r,m}$ – среднее квадратическое отклонение, характеризующая повторяемость результатов единичного анализа; L' – число не отброшенных дисперсий или число не отброшенных результатов анализа.

Значение критерия Кохрна рассчитывают по формуле (6) и затем сравнивают с табличным значением по неравенству (7)

$$G_{m(max)} = \frac{(S_{m,l}^2)_{max}}{\sum_{l=1}^L S_{m,l}^2}, \quad (6)$$

$$l = 1, \dots, L$$

$$\sigma_{r,m} \approx S_{r,m}, \quad (7)$$

где $S_{m,l}^2$ – выборочная дисперсия результатов единичного анализа; $G_{m(max)}$ – расчетное значение критерия Кохнера; $S_{r,m}$ – среднее квадратическое отклонение, характеризующая повторяемость результатов единичного анализа; $\sigma_{r,m}$ – показатель повторяемости методики анализа.

Показатель повторяемости методики анализа представляется в виде предела повторяемости $r_{n,m}$ для содержания, соответствующего содержанию в m -м объекте, рассчитывают по формуле (8)

$$r_{n,m} = Q(P, n) S_{r,m}, \quad (8)$$

где n – число параллельных определений; $S_{r,m}$ – среднее квадратическое отклонение, характеризующая повторяемость результатов единичного анализа; $Q(P, n) = 2.77$ при $n=2$, $P=0.95$ [32].

2.7 Исследование влияния плотности бумаги на показатель воспроизводимости

Растворы с концентрациями $1 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$; и $2 \cdot 10^{-4}$ готовили разбавлением рабочего раствора, для этого в колбу на 100 см³ помещали 0,5; 2,5; 4 и 10 см³ исходного раствора, добавляли 10 см³ ацетатного буферного раствора и доводили до метки дистиллированной водой. Каждую концентрацию готовят в двух параллелях и в пяти повторностях для каждого вида бумаги.

Далее полученные растворы по 25 см³ помещали в стаканы и добавляли сорбент, массой 0,25г. Стаканы устанавливали на перемешивающее устройство

LS 110 на 60 минут, скорость вращения 200 об/мин. После проведения сорбции, сорбент отделяли от растворов, высушивали на воздухе, закрепляли на белую плотную бумагу, используя силикатный клей, и измеряли спектры диффузного отражения.

Полученные при измерении результаты были проверены на выбросы по r -критерию по пункту 2.5. В таблицах 16 – приведены данные, по которым оценивался показатель повторяемости методики.

Таблица 16 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$S_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$1 \cdot 10^{-5}$	1	0,014
	2	0,028
	3	0,035
	4	0,042

Таблица 17 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$S_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$5 \cdot 10^{-5}$	1	0,417
	2	0,369
	3	0,379
	4	0,584

Таблица 18 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$S_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$8 \cdot 10^{-5}$	1	1,070
	2	1,068
	3	1,097
	4	0,838

Таблица 19 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$S_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$2 \cdot 10^{-4}$	1	2,80
	2	2,13
	3	2,26
	4	2,32
	5	2,46

Таблица 20 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$S_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$1 \cdot 10^{-5}$	1	0,014
	2	0,028
	3	0,035
	4	0,042

Таблица 21 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$C_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$5 \cdot 10^{-5}$	1	0,585
	2	0,755
	3	0,989
	4	0,880
	5	0,645

Таблица 22 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$C_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$8 \cdot 10^{-5}$	1	0,474
	2	0,543
	3	0,430
	4	1,121
	5	1,063

Таблица 23 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$C_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$2 \cdot 10^{-4}$	1	2,215
	2	2,978
	3	2,991
	4	3,086
	5	2,386

Таблица 24 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$C_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$1 \cdot 10^{-5}$	1	0,009
	2	0,018
	3	0,002
	4	0,002
	5	0,003

Таблица 25 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$C_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$5 \cdot 10^{-5}$	1	0,261
	2	0,258
	3	0,346
	4	0,454

Таблица 26 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$C_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$8 \cdot 10^{-5}$	1	0,817
	2	0,789
	3	0,621

Таблица 27 - Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, плотность бумаги $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³

$C_{ик}$	Номер серии результатов анализа, l	F_{cp}
$2 \cdot 10^{-4}$	1	1,154
	2	1,559
	3	1,871

Для оценки показателя воспроизводимости методики анализа, рассчитывают среднее значение результатов анализа и среднее квадратическое отклонение (СКО) по формулам (9) и (10)

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L x_{m,l}}{L}, \quad (9)$$

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (x_{m,l} - X_m)^2}{L-1}}, \quad (10)$$

Проверку средних значений \bar{X}_m на наличие выбросов проводят по критерию Граббса по формулам (11) и (12) и затем сравнивают с табличным значением по неравенствам (13) и (14)

$$GR_{m,max} = \frac{x_{m,max} - X_m}{S_m}, \quad (11)$$

$$GR_{m,\min} = \frac{x_m - x_{m,\min}}{S_m}, \quad (12)$$

$$GR_{m,\max} > GR_{\text{табл}}, \quad (13)$$

$$GR_{m,\min} > GR_{\text{табл}}, \quad (14)$$

Где $x_{m,\max}$ – максимальное расчетное значение критерия Граббса; $x_{m,\min}$ – минимальное расчетное значение критерия Граббса; x_m – среднее арифметическое результатов единичного анализа; S_m – среднее квадратическое отклонение.

Значение выборочной СКО результатов анализа m -го образца оценивания, полученного в условиях воспроизводимости рассчитывают по формуле (15).

$$S_{R,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} (x_{m,l} - x'_m)^2}{L'-1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) S_{r,m}^2}, \quad (15)$$

$m = 1, \dots, M$

где $x_{m,l}$ – подозрительный результат, требующий проверки; x'_m – среднее арифметическое не отброшенных результатов; L' – число не отброшенных результатов; N – количество повторных измерений; n – число параллельных определений; $S_{r,m}^2$ – среднее квадратичное отклонение.

За показатель воспроизводимости для m -ного образца – $\sigma_{R,m}$ – принимаем величину $S_{R,m}$ по неравенству (16) [32].

$$\sigma_{R,m} \approx S_{R,m}, \quad (16)$$

3 Обсуждение результатов

Современные методы определения пищевых красителей в сложных объектах предполагают различного рода сложные операции по подготовке пробы к анализу, именно поэтому интерес представляет исследование влияния способа закрепления сорбента на твердой матрице на метрологические характеристики методик определения аналитов с использованием спектроскопии диффузного отражения.

Исследуя зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина на различных типах поверхности при $pH = 4,5$, $\lambda = 600$ нм и времени сорбции 60 минут, были получены зависимости, представленные на рисунках 1 и 2.

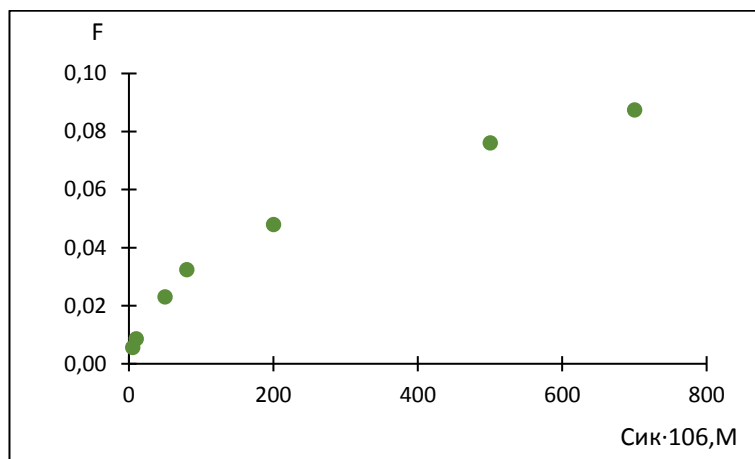


Рисунок 1- Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, методика прессования таблеток

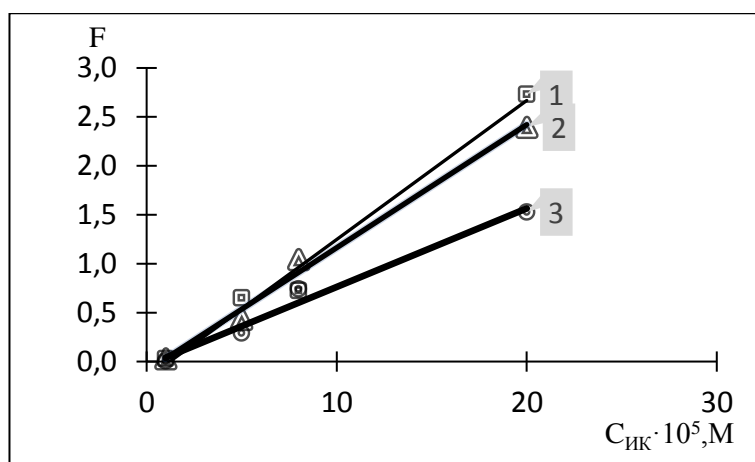


Рисунок 2– Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина, методика нанесения модифицированного сорбента на разные типы бумаг; 1) Бумага $\rho=1,7 \cdot 10^{-2}$ г/см³; 2) Бумага $\rho=2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³; 3) Бумага $\rho=1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

Полученные результаты показывают, что зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина линейна в диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-4} M$. Увеличение плотности бумаги приводит к снижению тангенса угла наклона зависимости F от C , однако на метрологические характеристики оказывает влияние не только плотности используемой бумаги, но и характер поверхности. Полученные градуировочные зависимости функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина описаны уравнениями $y = 0,123x + 0,095$ для бумага плотностью $1,2 \cdot 10^{-2}$ г/см³, $y = 0,139x + 0,125$ для бумага плотностью $1,7 \cdot 10^{-2}$ г/см³, $y = 0,080x + 0,042$ для бумага плотностью $2,4 \cdot 10^{-2}$ г/см³ и $y = 0,0001x + 0,015$ для таблеток с добавлением сульфата бария.

На основании данных таблицы 28 можно сделать вывод о том, что плотность бумаги оказывает влияние на чувствительности методики и предел обнаружения индигокармина в водных растворах, однако на метрологические характеристики оказывает влияние не только плотности используемой бумаги, но и характер поверхности.

Таблица 28 – Предел обнаружения от типа поверхности

Тип поверхности	C _{min}
Бумага $\rho=1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см ³	$2,1 \cdot 10^{-8}$
Бумага $\rho=1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см ³	$7,2 \cdot 10^{-8}$
Бумага $\rho=2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см ³	$2,2 \cdot 10^{-8}$
Таблетки с добавлением BaSO ₄	0,049

В качестве оптимального был выбран вариант использования в качестве сорбента оксида алюминия для хроматографии фирмы Вектон, прозрачного силикатного клея, нанесенного тонким слоем на белую плотную бумагу плотностью $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³.

При выполнении оценки статистики Граббса было выявлено, что все оцениваемые результаты принадлежат нормальному закону распределения и подчиняются неравенствам (13) и (14) (таблица 29).

Таблица 29 – Оценивание статистики Граббса для каждого типа поверхности

Тип поверхности	C, M	\bar{x}_m	Sm	$X_{m,max}$	$X_{m,min}$	$GR_{m,max}$	$GR_{m,min}$	$GR_{табл}$
Бумага $\rho=1.2 \cdot 10^{-2}$, г/см ³	$1 \cdot 10^{-5}$	0,030	0,012	0,042	0,014	1,032	1,308	1,481
	$5 \cdot 10^{-5}$	0,440	0,100	0,584	0,417	1,467	0,685	1,481
	$8 \cdot 10^{-5}$	1,080	0,016	1,097	1,068	1,152	0,514	1,481
	$20 \cdot 10^{-5}$	2,39	0,300	2,800	2,130	1,576	1,050	1,715
Бумага $\rho=1.7 \cdot 10^{-2}$, г/см ³	$1 \cdot 10^{-5}$	0,030	0,012	0,042	0,014	,1032	1,308	1,481
	$5 \cdot 10^{-5}$	0,770	0,200	0,990	0,580	1,314	1,120	1,715
	$8 \cdot 10^{-5}$	0,730	0,300	1,120	0,430	1,172	0,879	1,715
	$20 \cdot 10^{-5}$	2,730	0,400	3,090	2,210	0,887	1,291	1,715
Бумага $\rho=2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см ³	$1 \cdot 10^{-5}$	0,010	0,007	0,0177	0,0017	1,594	0,777	1,715
	$5 \cdot 10^{-5}$	0,330	0,092	0,454	0,261	1,345	0,774	1,481
	$8 \cdot 10^{-5}$	0,742	0,106	0,820	0,620	0,701	1,145	1,155
	$20 \cdot 10^{-5}$	1,530	0,360	1,870	1,150	0,954	1,041	1,155

Для того, чтобы оценить влияние способа закрепления сорбента на твердой матрице на метрологические характеристики методики определения аналита, необходимо рассчитать показатели прецизионности для концентрации индигокармина в каждом образце для различных типов бумаг в виде предела воспроизводимости $\sigma_{R,m}$ и предела повторяемости $\sigma_{r,m}$ (таблица 30-32).

Таблица 30 – Результаты оценки показателя прецизионности методики для бумаги плотностью $1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см³

C, M	\bar{x}_m	Sm	$\sigma_{r,m}$	$\sigma_{R,m}$	r_m	R _m
$1 \cdot 10^{-5}$	0,030	0,0013	0,0009	0,0014	0,0026	0,0038
$5 \cdot 10^{-5}$	0,431	0,0107	0,0074	0,0112	0,0205	0,0310
$8 \cdot 10^{-5}$	1,044	0,0139	0,0128	0,0018	0,0354	0,0049
$20 \cdot 10^{-5}$	2,394	0,0373	0,0381	0,0292	0,1055	0,0809

Таблица 31 – Результаты оценки показателя прецизионности методики для бумаги плотностью $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³

C, M	\bar{x}_m	Sm	$\sigma_{r,m}$	$\sigma_{R,m}$	r_m	R _m
$1 \cdot 10^{-5}$	0,030	0,0013	0,0009	0,0014	0,0026	0,0038
$5 \cdot 10^{-5}$	0,771	0,0215	0,0197	0,0189	0,0547	0,0525
$8 \cdot 10^{-5}$	0,726	0,0360	0,0226	0,0384	0,0626	0,1064
$20 \cdot 10^{-5}$	2,731	0,0424	0,0260	0,0456	0,0721	0,1263

Таблица 32 – Результаты оценки показателя прецизионности методики для бумаги плотностью $2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см³

C, M	\bar{x}_m	Sm	$\sigma_{r,m}$	$\sigma_{R,m}$	Γ_m	R _m
$1 \cdot 10^{-5}$	0,007	0,0007	0,0004	0,0008	0,0010	0,0021
$5 \cdot 10^{-5}$	0,291	0,0076	0,0131	0,0103	0,0362	0,0286
$8 \cdot 10^{-5}$	0,742	0,0205	0,0234	0,0115	0,0649	0,0318
$20 \cdot 10^{-5}$	1,528	0,0428	0,0441	0,0388	0,1221	0,1076

Результаты оценки однородности дисперсий показали, что независимо от типа бумаги дисперсии однородны. Максимальная выборочная дисперсия характеризует генеральную дисперсию, а полученные результаты можно считать воспроизводимыми (таблица 33).

Таблица 3 – Результаты оценки выборочной дисперсии

C, M	Стандартное отклонение			G _{max}	G _{табл}
	Бумага $\rho=1,2 \cdot 10^{-2}$, г/см ³	Бумага $\rho=1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см ³	Бумага $\rho=2,4 \cdot 10^{-2}$, г/см ³		
$1 \cdot 10^{-5}$	0,0013	0,0013	0,0007	0,3939	0,7457
$5 \cdot 10^{-5}$	0,0107	0,0215	0,0076	0,5402	
$8 \cdot 10^{-5}$	0,0139	0,0360	0,0205	0,2912	
$20 \cdot 10^{-5}$	0,0373	0,0424	0,0428	0,3494	

Исходя из полученных результатов исследования можно сделать вывод о том, что предложенный модифицированный способ закрепления сорбента на твердой матрице является наиболее чувствительным и простым по сравнению с классическим методом определения аналита путем прессования таблеток с инертной матрицей сульфата бария.

ВЫВОДЫ

1 Показано влияния способа закрепления сорбента на твердой матрице на метрологические характеристики методик определения индигокармина с использованием спектроскопии диффузного отражения.

2 Получены зависимости функции Кубелки–Мунка от концентрации индигокармина в растворе при закреплении сорбента на бумагах различной плотности. Показано, что плотность бумаги оказывает влияние на чувствительности методики и предел обнаружения индигокармина в водных растворах. В качестве оптимального был выбран вариант использования в качестве сорбента оксида алюминия для хроматографии фирмы Вектон, прозрачного силикатного клея, нанесенного тонким слоем на белую плотную бумагу плотностью $1,7 \cdot 10^{-2}$, г/см³.

3 Рассчитаны показатели прецизионности для каждого образца на бумагах различной плотности в виде предела воспроизводимости R_m и предела повторяемости r_m . Стоит отметить, что для всех типов бумаг с увеличением концентрации индигокармина наблюдается увеличение выборочной дисперсии. Результаты оценки однородности дисперсий для каждого из исследуемых образцов показали, что независимо от типа бумаги дисперсии однородны.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Амелин, В.Г. 2,3,7-тригидроксифлуороны, иммобилизованные на целлюлозных матрицах, в тест-методах определения редких элементов / В.Г. Амелин, О.И. Абраменкова // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63. – № 11. – С. 1217.

2 Амелин, В.Г. Адсорбционно закрепленные азореагенты в химических тест-методах анализа, использующих принципы осадочной хроматографии на бумаге / В.Г. Амелин, А.В. Третьяков // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58. – № 8. – С. 829.

3 Амелин, В.Г. Химические тест-методы / В.Г. Амелин // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55. – № 9. – С.903.

4 Амелин, В.Г. Целлюлозная бумага с химически иммобилизованным 1-нафтиламином для экспрессного тест-определения нитритов, нитратов и ароматических аминов / В.Г. Амелин, И.С. Колодкин // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56. – № 2. – С.206.

5 Анисимович П.В. Сорбционно–спектроскопическое определение аналитов с использованием желатиновых пленок, модифицированных 3,4,5-тригидроксифлуоронами / П.В. Анисимович // дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. - Краснодар, 2015 – С. 189.

6 Арбузов, А.Б. Спектроскопия диффузного отражения как метод изучения взаимодействия металлокомплекс – носитель при синтезе катализаторов Pt(Pd)/Al₂O₃ / А.Б. Арбузов, О.Б. Бельская, Ю.Н. Смирнов, М.А. Кейвабу, В.А. Дроздов // Вестн. Ом. ун-та. – 2008. – № 2. – С. 42–46.

7 Власова, И.В. Спектрофотометрические методы в анализе лекарственных препаратов (обзор) / И. В. Власова, А. В. Шилова, Ю. С. Фокина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. - №1. – С. 21.

8 Гавриленко, Н.А. Окислительно-восстановительные и кислотные свойства 2,6-дихлорфенолиндофенола, иммобилизованного в

полиметакрилатную матрицу / Н.А. Гавриленко, А.В. Суханов, О.В. Мохова // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65. – № 1. – С.20.

9 Гавриленко, Н.А. Твердофазно–спектрофотометрическое определение селена(IV) с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице. / Н.А. Гавриленко Н.В. Саранчина М.А. Гавриленко // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. - № 4.

10 Гавриленко, Н.А. Твердофазно–спектрофотометрическое определение палладия (II) с использованием 1–(2–пиридилазо)–2–нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу / Н.А. Гавриленко Н.В. Саранчина М.А. // Известия Томского политехнического университета. –2012. – Т.321. - №3. – С. 96.

11 Гурьева, Р.Ф. Концентрирование благородных металлов в виде комплексов с органическими реагентами на полимерном носителе и последующее определение их в твердой фазе // Р.Ф. Гурьева, С.Б. Саввин / Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 54. – № 3. – С. 280.

12 ДангНянТхонг. Изучение сорбции органических красителей на наноразмерном оксиде алюминия / Научные руководители – Т.А. Юрмазова, Н.Б.Шахова. – С. 90-93.

13 Дмитриенко, С.Г. Пенополиуретаны: Сорбционные свойства и применение в химическом анализе / С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри. – М.: КРАСАНД, 2010. – С. 264.

14 Дмитриенко, С.Г. Сорбционно–фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство / С.Г. Дмитриенко – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2003. – 35.

15 Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И Моросанова, С.Г. Дмитриенко // Журн. Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 1. – С. 41.

16 Золотов, Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, С. Г. Дмитриенко, Е. И. Моросанова. – М.: Наука, 2007. – 320 с.

17 Измайлова, В.Н. Структурообразование в белковых системах / В. Н. Измайлова, П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1974. – С. 268.

18 Кортюм, Г, Браун В, Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения/Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог // Успехи физ. наук. — 1965. —Т. 85. — № 2. — С 365-379.

19 Кубышев, С.С. Комплексообразующие сорбенты на основе оксида алюминия с нековалентно иммобилизованными органическими реагентами для концентрирования ионов металлов /автореф, дисс. канд. хим. наук С.С. Кубышев. – Москва,2010. – С. 27.

20 Кубышев, С.С. Сорбент на основе оксида алюминия, модифицированного пирокатехиновым фиолетовым / С.С Кубышев, Т.И. Тихомирова, Д.О. Варламова, А.В. Иванов, П.Н. Нестеренко // Вестн. Моск. ун-та. сер 2. Химия. - 2009. – С 104.

21 Лисичкина Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В.Лисичкина. – М.: Физматлит. – 2003. – С. 592.

22 Мельников, Г.В. Влияние солей тяжелых металлов на твердофазную флуоресценции при комнатной температуре пирена, адсорбированного на фильтровальной бумаге / Г.В. Мельников, Т.Ю. Русанова, С.Н. Штыков // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2001. – Т. 44. – Вып. 4. – С. 13.

23 Мирзаева, Х.А., Ахмедова Р.И. Получение модифицированных 2,6-дихлорфенолиндофенолом и метиленовым синим сорбентов на основе пенополиуретана // Научный форум: Медицина, биология и химия: сб. ст. по материалам I междунар. науч.-практ. конф. – № 1(1). – М., Изд. «МЦНО», 2016. — С. 59-64.

24 Михайлов, О.В. Желатин-иммобилизованные металлкомплексы / О.В. Михайлов. – М.: Научный Мир, 2004. – С. 236.

25 Мясоедова, Г.В. Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов / Г.В. Мясоедова // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 69. – № 2. – С. 72.

26 Нечипоренко, А.П. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа / А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова, Л.В. Плотникова, Е.Н. Глазачева, К.В. Волкова, М.В. Успенская // Университет ИТМО. – Санкт-Петербург, 2016 – С. 181.

27 Островская, В.М. Хромогенные аналитические реагенты, закрепленные на носителях // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32. – С. 1820.

28 Паукштис Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Часть 2 / Паукштис Е.А., Ларина Т.В., Глазнева Т.С., Шалыгин А.С. // институт катализа им. Г.К. Борескова. – 2012. – С. 99.

29 Починок, Т.Б. Использование тонкослойных сорбентов на основе пирогаллолового красного для тест–определения свинца / Т.Б. Починок, В.М. Островская, П.В. Тарасова, [и др.] // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2010. – № 3. – С. 37.

30 Починок, Т.Б. Каталитическое тест-определение меди на твердом носителе / Т.Б. Починок, Т.В. Сынкova, Т.Н. Шеховцова, [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62. – № 2. – С. 204.

31 Рамазанова, Г.Р. Сорбция пищевого красителя желтый солнечный закат FCF из водных растворов и его определение с использованием спектроскопии диффузного отражения / Г.Р. Рамазанова, Т.И. Тихомирова, В.В. Апяри. – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет. – 2005.

32 РМГ 61 – 210. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.

33 Савельев, Г.Г. Сорбция ионов As^{3+} , As^{5+} , Cr^{6+} , Ni^{2+} из водных растворов на поверхности наноразмерного волокнистого оксигидроксида алюминия / Г.Г. Савельев, Т.А. Юрмазова, Н.Б. Шахова // Химия и химическая технология

Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – 2011. – С 36 – 37.

34 Саранчина, Н.В. Аналитические свойства дитизона и диэтилдитиокарбамината, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу: дисс. канд. хим. наук/ Н.В. Саранчина. – Томск, 2007. – 138 с.

35 Саранчина Н.В. Твердофазно-спектрофотометрическое определение палладия (II) с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу / Н.В. Саранчина, Н.А. Гавриленко // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т.321. – № 3. С. 96.

36 Смагунова, А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова // Изд-во Иркут. Гос. Ун-та, 2008. – С. 50.

37 Темердашев, З.А. Исследование иммобилизации бромпирогаллолового красного в желатиновую матрицу и оценка возможности создания на ее основе оптически прозрачного сенсора для определения металлов / З.А. Темердашев, Т.Б. Починок, П.В. Тарасова, М.А. Гостева // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16 - №1. – С. 39-44.

38 Темердашев, З.А. Сорбционные свойства целлюлозных фильтров с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом / З.А. Темердашев, Дж.Н. Коншина, Е.Ю. Логачева, В.В. Коншин // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т.66. – С. 1048.

39 Темердашев, З.А. Тест-определение свинца с помощью тонкослойных сорбентов РИБ–Металл–Тест / Темердашев З.А., Островская В.М., Починок Т.Б., [и др.] // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества (ЧЭС). – 2010. – № 2. – С. 80.

40 Тосмаганбетова, К.С. Метод твердофазной спектроскопии определения серебра (I) / К.С. Тосмаганбетова, С.С. Досмагамбетова, А.К. Ташенов, Р.Ш. Еркасов. – УДК 542.61.

41 Толстой, В. П. Введение в оптическую абсорбционную спектроскопию наноразмерных материалов / В. П. Толстой // СОЛО. – Санкт-Петербург, 2014. – С. 360.

42 Хохлова Т.Д. Адсорбция цитохрома с на гидроксिलированных и триметилсилилированных силикагелях / Т.Д. Хохлова // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. – 2002. – Т. 43. - №3. – С. 147-149.

43 Чернова, Р.К. Сорбционно–фотометрическое и тест–определение свинца в объектах окружающей среды / Р.К. Чернова, Л.М. Козлова, Е.М. Спиридонова, Л.В. Бурмистова // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61. – № 8. – С. 824.

44 Химченко, С.В. Методы определения перхлоратов в лабораторных и полевых условиях / С. В. Химченко, Л. П. Экспериандова. // Методи та об'єкти хімічного аналізу. – т. 4, № 2. – 2009. – С 108–119.

45 Diaz, G.M.E. On the surfactant-sensitized analytical -reaction of titanium with bromopyrogallol red / G.M.E. Diaz, G.E. Blanco, A. Sans–Medel // Microchem. J. – 1984. – V. 30. – № 2. – P. 211.

46 Sadeghi, S. Solid phase extraction using silica gel functionalized with Sulfasalazine for preconcentration of uranium(VI) ions from water samples / S. Sadeghi, E. Sheikhzadeh // Microchimica Acta. – 2008. – V.163. – P.313.

47 Safari Sinigani A. A., Mirahamdi Araki A. The effects of soil properties and temperature on the adsorption isotherms of lead on some temperate and semiarid surface soils of Iran // Environ. Chem. Lett. – 2010. – V. 8. – N 2. – P. 129–137.

48 Shaheen S. M., Tsadilas C. D., Rinklebe J. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties // Advances in Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 201–202. – P. 43–56.

49 Xie, Z.H. Thioacetamide chemically immobilized on silica gel as a solid phase extracting for the extraction and preconcentration of copper(II), lead(II), and cadmium(II) / Z.H. Xie, F.Z. Xie, L.Q. Guo, [et al.] // Journal of Separation Science. – 2005. –V. 28. – P.462.

50 Yamamoto, K. Sensitive determination of quaternary ammonium salts by extraction-spectrophotometry of ion associates with bromophenol blue anion and coextraction / K. Yamamoto // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – V. 302. – № 1. – P. 75.

51 Yusof, N.A. A flow cell optosensor for lead based on immobilized gallocynin in chitosan membrane / N.A. Yusof, M. Ahmad // *Talanta.* – 2005. – V. 58. – № 3. – P. 459.