

На правах рукописи

АЗАРОВА ЖАННА МАГОМЕДОВНА

**КРЕМНИЕВЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
АНАЛИТИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ И
ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ
МЕТАЛЛОВ**

02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Москва - 2005

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент

Моросанова Елена Игоревна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

Кузнецов Владимир Витальевич

кандидат химических наук,

Михайлова Алла Владимировна

Ведущая организация: Химический факультет Саратовского государственного университета

Защита состоится 16 июня 2005 года в 16 час 10 мин в аудитории 344 на заседании диссертационного совета Д.501.001.88 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Автореферат разослан 14 мая 2005 года

Отзывы и замечания просьба отправлять по адресу:

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, кафедра аналитической химии, ученому секретарю диссертационного совета.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук



Торочешникова И.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ*

Актуальность темы. Содержание ионов металлов необходимо контролировать в питьевых водах, пищевых продуктах, а также в объектах окружающей среды. Массовость таких анализов, а также все ужесточающиеся требования к контролю за их содержанием определяют необходимость разработки доступных средств для чувствительного и экспрессного анализа различных объектов, пригодных для использования в повседневной работе организаций эколого-аналитического контроля. Для этого целесообразен, в частности, поиск новых модифицированных аналитическими реагентами материалов, применение которых обеспечивает совмещение сорбционного концентрирования и определения, а также упрощение анализа.

В настоящее время активно изучаются свойства золь-гель материалов, модифицированных аналитическими реагентами. Желательно дальнейшее совершенствование золь-гель технологии, направленное на улучшение удерживания аналитических реагентов в таких материалах, регулирование их физико-химических характеристик, в первую очередь среднего диаметра пор, возможность получения пленок и монолитов.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются для улучшения в растворах свойств аналитических реагентов, в первую очередь комплексообразующих. Интерес представляет изучение возможности совместного включения в кремниевые золь-гель материалы комплексообразующих реагентов и поверхностно-активных веществ, исследование свойств полученных таким образом материалов. Полученные данные могут обеспечить целенаправленный выбор систем для решения конкретных практических задач определения ионов металлов в различных объектах.

Работа выполнялась в соответствии с проектами РФФИ (2000-2002, № 00-03-32391), (2002-2004, № 02-03-33266а) и НАТО «Программа "Наука для мира"» (2000-2005, проект SfPN № 974373).

*Научный консультант академик Ю.А. Золотое

Цель работы. Синтез кремниевых золь-гель материалов, одновременно модифицированных аналитическими комплексообразующими реагентами и хлоридом цетилпиридиния, и изучение их свойств с точки зрения возможности определять ионы металлов.

Конкретные задачи исследования были следующими:

- оптимизация условий проведения золь-гель процесса для получения кремниевых золь-гель материалов в виде порошков, монолитов и пленок, модифицированных аналитическими комплексообразующими реагентами и ПАВ, а также изучения влияния ПАВ на удерживание реагентов;
исследование влияния природы и концентрации комплексообразующих реагентов и ПАВ на скорость образования гелей и структурные характеристики ксерогелей;
- выбор условий взаимодействия ионов металлов с аналитическими комплексообразующими реагентами и хлоридом цетилпиридиния, включенными в ксерогели кремниевой кислоты;
разработка методик твердофазно-спектрофотометрического (ТСФ), инверсионно-вольтамперометрического (ИВА) и тест-определения ионов металлов в различных объектах с использованием модифицированных золь-гель материалов.

Автор благодарит д.х.н., проф. Х.З. Брайнину и к.х.н., доц. Н.Ю. Стожко за совместное участие в разработке электрохимических золь-гель электродов и в обсуждении результатов.

Научная новизна. Разработаны способы получения кремниевых золь-гель материалов в виде порошков, монолитов и пленок на полимерных подложках, основанные на введении в гидролизующую смесь тетраэтоксисилана фторидсодержащей добавки для ускорения гелеобразования, а также хлорида цетилпиридиния и полиэтиленгликоля для повышения прочности соответственно монолитов и пленок. Синтезированы кремниевые золь-гель материалы, модифицированные 12 аналитическими комплексообразующими реагентами, в отсутствие и в присутствии ПАВ различной природы. Показано, что удерживание реагентов кремнеземной матрицей определяется его гидрофобностью и способностью образовывать ионные ассоциаты.

Показана возможность получения ксерогелей с заданными структурными характеристиками (удельной поверхностью, средним диаметром пор) путем регулирования мощности микроволнового (МВ) излучения, используемого для высушивания влажных гелей, а также изменения природы и концентрации в гидролизующейся смеси закрепляемых реагентов.

Исследовано влияние хлорида цетилпиридиния на взаимодействие ионов металлов с иммобилизованными реагентами и состав образующихся комплексных соединений.

Найдены значения времени достижения равновесия и периода полуреакции для гетерогенных процессов с участием модифицированных ксерогелей и определены константы скорости диффузионных процессов. Получены данные о влиянии интенсивности ультразвукового (УЗ) воздействия на скорость гетерогенных реакций комплексообразования.

Найдены условия для твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения Ni, Co(II), Fe(III), Cu(II) и Zn с помощью индикаторных порошков и индикаторных трубок. Показана перспективность использования модифицированных монолитов и пленок золь-гель материалов для визуального тест- и инверсионно-вольтамперометрического определения.

Практическая значимость. Разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического определения Ni, Zn и Fe(III) в пищевых продуктах, вытяжках почв и в технологических растворах с помощью индикаторных порошков.

Разработаны тест-методики визуального определения Fe(III) и Cu(II) с использованием индикаторных порошков, а также Fe(III) с помощью монолитов.

Разработаны индикаторные трубки (ИТ) для определения Ni, Co(II), Fe(III), Cu(II) и методики определения этих ионов металлов в пищевых продуктах, водах и технологических растворах.

С использованием толстопленочного золь-гель электрода разработаны методики инверсионно-вольтамперометрического определения различных форм железа в природных водах.

Оценены метрологические характеристики предложенных методик.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Способы получения порошков, монолитов и пленок кремниевых золь-гель материалов, модифицированных аналитическими комплексообразующими реагентами и ПАВ. Данные о влиянии состава гидролизующейся смеси, природы добавок, в том числе ускоряющих гелеобразование, и режима высушивания на их свойства.
2. Данные о влиянии ПАВ разной природы на удерживание ксерогелями кремниевой кислоты аналитических комплексообразующих реагентов.
3. Данные о влиянии хлорида цетилпиридиния на химико-аналитические свойства иммобилизованных комплексообразующих реагентов.
4. Результаты изучения скорости взаимодействия ионов металлов с аналитическими реагентами, включенными в кремниевые золь-гель материалы.
5. Методики твердофазно-спектрофотометрического, инверсионно-вольтамперометрического и тест-определения Fe(III, II), Cu(II), Zn, Ni, Co(II) в водах, пищевых продуктах, вытяжках почв и технологических растворах.

Апробация работы и публикации. Основное содержание работы изложено в 17 работах. Результаты исследований докладывались на Всероссийском симпозиуме "Тест-методы химического анализа" (Москва, 28-30 ноября 2001 г.), Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии" (Москва, 11-15 марта 2002 г.), 5 Международном конгрессе и технической выставке "Экватек-2002" (Москва, 4-7 июня 2002 г.), International conference "Functionalized materials: synthesis, properties and application" (Kiev, Ukraine, September 24-29, 2002 г.), Международном симпозиуме "Разделение и концентрирование в аналитической химии" (Краснодар, 6-11 октября 2002 г.), IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 23-25 июня 2003 г.), International conference SIS'03 "Separation of Ionic Solutes" (Podbanske, Slovakia, September 6-11, 2003), V Всероссийской конференции с международным участием по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2003" (Санкт-Петербург, 6-10 октября 2003 г.), Fifth International Symposium on Cavitation "CAV2003" (Osaka, Japan, November 1-4, 2003).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (178 наименований). Материал диссертации изложен на 180 страницах печатного текста, содержит 36 рисунков и 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Систематизированы опубликованные данные о влиянии различных факторов на получение модифицированных аналитическими реагентами кремниевых золь-гель материалов в виде порошков, монолитов и пленок. Рассмотрены примеры использования таких материалов для твердофазно-спектроскопического, тест- и электрохимического определения ионов металлов. Обсуждено влияние ПАВ на химико-аналитические характеристики комплексообразующих реагентов на примере реагентов трифенилметанового ряда и азосоединений в растворах. Из обзора литературы следует, что кремниевые золь-гель материалы, одновременно модифицированные комплексообразующими реагентами и ПАВ, не были получены и изучены.

Реагенты, аппаратура и методика эксперимента

Использованы растворы солей, содержащих катионы Al, Cd, Co(II), Cu(II), Fe(II, III), Ni, Zn, этанольные или водные растворы следующих аналитических комплексообразующих реагентов: диметилглиоксима (ДМГ), бензилдиоксима (БД), а-фурилдиоксима (ФД), 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН), цинкона (ЦНК), бромбензтиазо (ББТ), хромазуrola S (ХАЗ), эриохромцианина R (ЭХЦ), сульфохрома (СХ), 1,10-фенантролина (ФЕН), 2,2'-дипиридила (ДП), а также растворы ПАВ: хлорида цетилпиридиния (ЦП), додецилсульфата натрия (ДДС) и тритона X-100(ТХ-100).

Золь-гель материалы, модифицированные аналитическими реагентами и ПАВ, получали смешиванием тетраэтоксисилана (ТЭОС), растворов закрепляемых реагентов и ПАВ, этанола для гомогенизации раствора и водного раствора катализатора в соотношении ТЭОС:EtOH:H₂O = 1:2,5:1 (по объему). После созревания геля его высушивали. Индикаторные **порошки** получали измельчением высушенного ксерогеля. Для получения **монолитов** (диаметром 2 см и толщиной 1 мм) гидролизующую смесь помещали в стаканчик диаметром 3 см с плоским дном. Для получения **пленок** 3-5 мкл гидролизующей смеси наносили на углеродсодержащие чернила, выполняющие роль токоподвода, нанесенные на полимерную подложку в виде полоски (рис. 1).

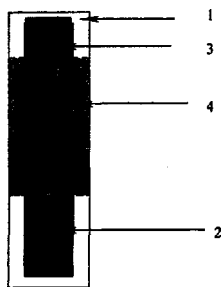


Рис. 1. Пленочный золь-гель электрод:

- 1 - полимерная подложка;
- 2 - токопроводящий слой;
- 3 - золь-гель пленка;
- 4 - изоляционный слой.

Сушили влажные гели в сушильном шкафу, в микроволновых (МВ) печах "Электроника" и "Pluton" (Россия) и в программируемой лабораторной МВ установке "ETHOS D" (Milestone, Италия). Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием газометра ГХ-1 (Россия). Средний диаметр пор рассчитывали как $4V_{уд}/S_{уд}$ [Моросанова Е.И., Великородный А.А., Золотое Ю.А., Скорняков В.И. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 12. С. 1265-1270]. Оптическую плотность окрашенных растворов и порошков измеряли на спектрофотометре КФК-3 (Россия) в кюветках 1-3 и 0,1 см соответственно (кюветы заполняли порошками "мокрым" способом). Атомное поглощение растворов металлов измеряли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ААС-1N (Германия). Для обработки растворов ультразвуком использована ультразвуковая установка УЗХ-02 (ООО "Дамера", Россия). Для вольтамперометрических измерений применяли инверсионный вольтамперометрический анализатор "ИВА-5" (ООО НПВП "ИВА", г. Екатеринбург) с линейной и циклической разверткой потенциала.

Индикаторные трубки (с внутренним диаметром 0,1-2,5 мм и длиной 60-70 мм) заполняли порошками "сухим" способом. Для прокачивания растворов через индикаторные трубки использованы перистальтические насосы RFA 302 (Alpkem, США) и RE 0003 (Беларусь).

Для изучения взаимодействия ионов металлов с индикаторными порошками раствор приводили в контакт с навеской порошка и измеряли его оптическую плотность, либо прокачивали исследуемый раствор через индикаторную трубку и измеряли длину окрашенной зоны, возникшей в трубке. Электрохимическое концентрирование ионов железа на поверхности модифицированного золь-гель электрода проводили в области потенциалов (-0,3) - (-0,5) В течение 10-60 с при

перемешивании раствора и после 10 с успокоения раствора регистрировали анодную дифференциальную (производную) вольтамперограмму.

Получение кремниевых золь-гель материалов, модифицированных аналитическими комплексообразующими реагентами и поверхностно-активными веществами

С использованием золь-гель технологии синтезированы порошки, монолиты и пленки кремниевых золь-гель материалов, модифицированные аналитическими комплексообразующими реагентами разных классов [оксимами - ДМГ, ФД, БД; азосоединениями - ПАН, ПАР, ЦНК, ББТ; производными трифенилметана - ХАЗ, ЭХЦ, СХ, а также - ФЕН, ДП] и ПАВ разной природы (ЦП, ДДС, ТХ-100).

Физико-химические свойства материалов зависят от условий проведения золь-гель процесса. Изучено влияние природы и концентрации катализатора и различных добавок, в том числе ускоряющих гелеобразование, а также способа высушивания на их получение.

При получении различных форм материалов исследованы различные катализаторы: хлористоводородная кислота, гидроксид калия, а также фторидсодержащее соединение. Материалы, полученные в присутствии фторидсодержащего соединения, оптически прозрачны и отличаются большей прочностью, что может способствовать их использованию в различных методах анализа. С увеличением концентрации этого соединения в гидролизующейся смеси от 1×10^{-4} М до 2×10^{-3} М время, необходимое для образования геля, уменьшается от 30 до 2 мин (в присутствии двух других катализаторов составляет 3-4 суток).

Важной стадией при получении золь-гель материалов является высушивание влажных гелей. На воздухе влажный гель приходится высушивать около 2-3 суток. Использование МВ-излучения мощностью 700-800 Вт позволяет ускорить получение сухого геля до 30 мин. Изменение мощности излучения от 100 до 1000 Вт приводит к увеличению среднего диаметра пор от 50 до 70 Å.

При получении монолитов в состав гидролизующейся смеси вводили ПАВ различной природы; а при получении пленок еще и полиэтиленгликоли (ПЭГ) с молекулярными массами 400 и 1500; Наиболее прочные монолиты получены при

введении в гидролизующуюся смесь ЦП, а пленки - при введении ЦП и ПЭГ-400. Гели для получения монолитов и пленок высушивали при комнатной температуре. Высушивание нагреванием или с использованием МВ-излучения приводит к их растрескиванию и разрушению.

Адгезионные свойства пленок зависят от типа подложки, на которую наносится пленка. На примере золь-гель пленок, модифицированных ФЕН и ДП, изучено влияние типа подложек, отличающихся полимерной неэлектропроводящей основой (полиэтилентерефталат, стеклотекстолит, рулонный электроизоляционный материал) и электропроводящим слоем (графитосодержащая паста и углеродсодержащие чернила «Metech» и «Electrodag»). Качество золь-гель электродов оценивали электрохимически. Лучшие результаты получены при использовании углеродсодержащих чернил «Metech», нанесенных на полиэтилентерефталат.

На основании проведенного исследования выбраны оптимальные условия для получения кремниевых золь-гель материалов в виде порошков, монолитных дисков и пленок на углеродсодержащих поверхностях (табл. 1).

Таблица 1. Условия получения порошков, монолитных дисков и пленок кремниевых золь-гель материалов

Золь-гель материалы	Изученные условия			Выбранные условия		
	Kat*	Добавки	Высушивание	Kat	Добавки	Высушивание
Порошки	КОН, Ф	ПАВ: ЦП, ТХ-100, ДДС	На воздухе В МВ-печи: P=100-1000 Вт	Ф	ЦП, ТХ-100	В МВ-печи: P=700-800 Вт
Монолиты в виде дисков	НСl, Ф	ПАВ: ЦП, ТХ-100, ДДС	t = 5-30 °С, В МВ-печи: P=100-1000 Вт	Ф	ЦП	t = 25-30 °С
Пленки на углеродсодер- жащих поверхностях	НСl, Ф	ПАВ: ЦП, ТХ-100, ПЭГ-1500, ПЭГ-400	t = 5-100 °С, В МВ-печи: P=100-1000 Вт	Ф	ПЭГ- 400, ЦП	t = 25-30 °С

*Ф - Фторидсодержащее соединение.

Выбранные условия использованы для синтеза кремниевых золь-гель материалов, модифицированных комплексообразующими реагентами и ПАВ.

Исследовано влияние природы и концентрации ПАВ и комплексообразующих реагентов на скорость образования гелей и структурные характеристики ксерогелей. Концентрацию ПАВ и комплексообразующих реагентов

в гидролизующемся растворе изменяли соответственно в интервале $1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-2}$ и $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$ М. Природа и концентрация ПАВ и комплексообразующих реагентов влияют на процессы образования гелей и, следовательно, на скорость образования гелей. При прочих равных условиях в присутствии ТХ-100 время золь-гель перехода (t) и полного созревания геля (Т) не изменяются, в присутствии ДДС - немного увеличиваются, в присутствии ЦП - уменьшаются (рис. 2). В основе ускорения процессов поликонденсации и полимеризации в присутствии ЦП, по-видимому, лежит значительная адсорбция ЦП (главным образом, за счет электростатического взаимодействия) на коллоидных частицах кремниевой кислоты.

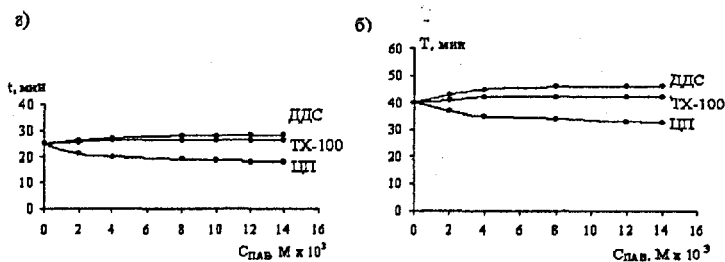


Рис. 2. Зависимость времени золь-гель перехода (а) и полного созревания (б) геля в водно-этанольных растворах ТЭОС от природы и концентрации ПАВ ($l=1$ см, $\lambda=400$ нм, $C_{кит.} = 5 \times 10^{-3}$ М).

Влияние комплексообразующих реагентов на скорость образования гелей изучено на примере азосоединений и реагентов трифенилметанового (ТФМ) ряда. Введение азосоединений в гидролизующийся раствор не оказывает влияния на скорость гелеобразования и при высокой концентрации. Небольшое увеличение времени гелеобразования с увеличением концентрации реагентов ТФМ-ряда, возможно, связано с тем, что крупные молекулы, адсорбируясь на поверхности частиц растущего золя, создают структурно-механический барьер, препятствующий их сближению. По этой же причине, вследствие образования крупных ионных ассоциатов, скорее всего, происходит увеличение времени гелеобразования при введении ЦП в гидролизующийся раствор одновременно с азосоединениями и в большей степени с реагентами ТФМ-ряда.

Характер таких изменений оказал влияние на структурные характеристики модифицированных ксерогелей. В присутствии ЦП и ТХ-100 средний диаметр пор

немного увеличивается, а в присутствии ДДС - уменьшается. Увеличение концентрации ЦП в ксерогеле при постоянной концентрации комплексообразующего реагента приводит к уменьшению диаметра пор в большей степени для реагентов ТФМ. На рис. 3 представлено влияние содержания ЦП на средний диаметр пор ксерогелей, модифицированных ПАР и ХАЗ.

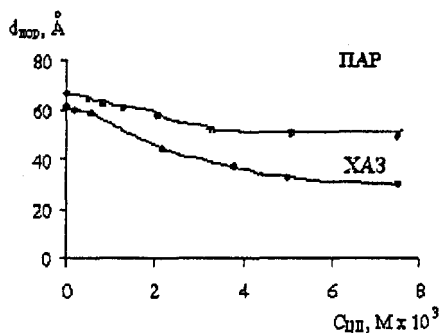


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра пор ксерогелей, модифицированных ПАР и ХАЗ, от концентрации ЦП.

$$C_{\text{ПАР}} = 5,8 \times 10^{-4} \text{ М},$$

$$C_{\text{ХАЗ}} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ М}.$$

Важным является изучение удерживания реагентов матрицей ксерогеля. Удерживание обозначали через фактор F: отношение содержания реагента в ксерогеле (С, мкмоль/г) после промывания к его концентрации в гидролизующейся смеси (С, М). Удерживание аналитических реагентов определяется их растворимостью, гидрофобностью, а также способностью образовывать ионные и водородные связи с силанольными группами кремнеземной матрицы. Чем больше гидрофобность закрепляемых реагентов, размер молекул, меньше растворимость в воде, тем прочнее они удерживаются в ксерогелях, и, следовательно, тем больше значение фактора F.

Обнаружено значительное улучшение удерживания в присутствии ЦП для большинства изученных аналитических реагентов, образующих ионные ассоциаты с ПАВ (табл. 2). Ионные ассоциаты вследствие своей большей гидрофобности, чем сами аналитические реагенты становятся, как правило, менее растворимы в воде. В присутствии ТХ-100 удерживание повышается в меньшей степени.

Увеличение удерживания иммобилизованных реагентов в объеме кремнеземной матрицы в присутствии ЦП позволяет получать золь-гель материалы с высоким их содержанием, а для хорошо удерживаемых реагентов избежать дополнительной процедуры - отмыwania незакрепившегося реагента.

Таблица 2. Характеристики удерживания аналитических реагентов матрицей ксерогеля в отсутствие и в присутствии поверхностно-активных веществ (P=720 Вт)

Реагент (R)	Растворитель	Концентрация R, 10^3 М	Фактор F, мл/г		
			В отсутствие ПАВ	В присутствии ПАВ	
				ЦП	ТХ-100
ПАН	EtOH	0,5-15	5,4	13,0	-
ПАР	H ₂ O	1,0-13	6,0	13,1	8,5
ДМГ	EtOH	0,5-10	1,0	1,0	0,8
ХАЗ	H ₂ O	0,4-20	8,3	14,3	10,4
СХ	H ₂ O	0,1-10	2,5	10,0	-
ЭХЦ	H ₂ O	0,5-14	0,9	11,0	-
ЦНК	EtOH	0,6-15	2,8	8,5	-
ББТ	EtOH	0,8-10	14,8	15	-
ФЕН	EtOH	0,2-8	8,0	8,5	-

*- Не изучено.

**Взаимодействие ионов металлов с аналитическими
комплексообразующими реагентами, включенными в кремниевые
золь-гель материалы, в присутствии и в отсутствие
хлорида цетилпиридиния**

Для дальнейшего аналитического использования модифицированных аналитическими комплексообразующими реагентами и ЦП золь-гель материалов изучено их взаимодействие с ионами металлов.

Образование комплексных соединений. С использованием твердофазной спектрофотометрии исследовано взаимодействие ионов металлов с аналитическими комплексообразующими реагентами, включенными в кремниевые золь-гель материалы, и определены спектрофотометрические характеристики иммобилизованных реагентов, таких как ДМГ, ПАР, ПАН, ББТ, ЦНК, ХАЗ, СХ, ЭХЦ и их комплексов с выбранными, согласно литературным данным, ионами металлов в присутствии и в отсутствие ЦП.

Исследовано влияние кислотности среды на взаимодействие иммобилизованных комплексообразующих реагентов с ионами металлов в присутствии и в отсутствие ЦП. На рис. 4 и 5 в качестве примера приведены зависимости оптической плотности от pH для ксерогелей, модифицированных ПАР и ХАЗ, после взаимодействия с ионами

металлов. Оптимальные интервалы pH взаимодействия ионов металлов с реагентами в присутствии ЦП в ксерогелях и в растворах совпадают, что может свидетельствовать о том, что кислотно-основные свойства иммобилизованных реагентов не изменяются.

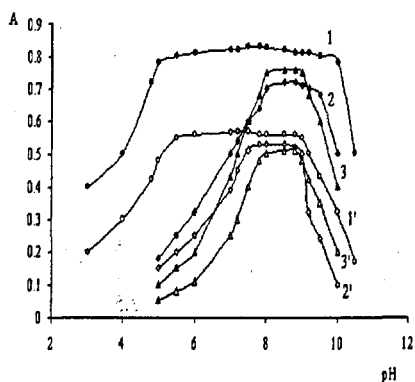


Рис. 4. Зависимость оптической плотности от pH для ксерогелей, модифицированных ПАР, после взаимодействия с растворами Co(II) (1,1'), Cd (2,2'), и Zn (3,3') в присутствии ЦП (1,2,3) и в его отсутствие (1',2',3').

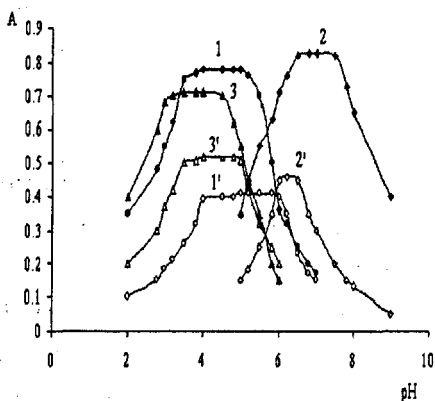


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от pH для ксерогелей, модифицированных ХАЗ, после взаимодействия с растворами Fe(III) (1,1'), Cu(II) (2,2') и Al(III) (3,3') в присутствии ЦП (1,2,3) и в его отсутствие (1',2',3').

Для большинства изученных комплексообразующих реагентов положения максимумов светопоглощения комплексных соединений в отсутствие и в присутствии ЦП, образующихся в растворах и в ксерогелях, практически совпадают. Максимумы светопоглощения в ксерогелях для комплексов Fe(III) с СХ и ЭХЦ, Cu(II) с ХАЗ и СХ, Al с ХАЗ и СХ в присутствии ЦП смещены в сторону меньших длин волн, что может быть связано со стерическими затруднениями при комплексообразовании и уменьшением числа координируемых лигандов.

Методом сдвига равновесия определен состав комплексов (табл. 3). В ксерогелях образуются комплексные соединения состава $Me:R=1:1$ и $1:2$. Образование комплексов состава $1:3$ невозможно, по-видимому, вследствие конформационных затруднений.

Таблица 3. Состав комплексов в растворах и в ксерогелях ($n = 3$; $P = 0,95$)

Реагент	Ион металла	Соотношение $Me:R^*$			
		В отсутствие ЦП		В присутствии ЦП	
		Раствор	Ксерогель	Раствор	Ксерогель
ПАН	Ni	2	$1,8 \pm 0,3$	2	$2,2 \pm 0,2$
ПАР	Cd	2	$1,8 \pm 0,4$	2	$2,1 \pm 0,2$
	Zn	2	$2,0 \pm 0,3$	2	$1,9 \pm 0,1$
ХАЗ	Al(III)	1	$1,0 \pm 0,2$	3	$1,8 \pm 0,3$
	Cu(II)	1	$0,9 \pm 0,3$	3	$2,3 \pm 0,2$
	Fe(III)	1	$1,1 \pm 0,2$	2	$2,0 \pm 0,3$
СХ	Al(III)	1	$1,2 \pm 0,4$	3	$1,7 \pm 0,2$
	Cu(II)	1	$0,8 \pm 0,3$	3	$2,1 \pm 0,3$
	Fe(III)	1	$1,1 \pm 0,2$	3	$2,0 \pm 0,3$
ЭХЦ	Cu(II)	1	$1,1 \pm 0,2$	2	$2,2 \pm 0,1$
	Fe(III)	1	$1,0 \pm 0,3$	3	$1,8 \pm 0,2$
Цинкон	Cu(II)	2	$2,0 \pm 0,3$	2	$2,1 \pm 0,3$

В присутствии ЦП для всех изученных систем комплексообразование металла с иммобилизованным реагентом сопровождается значительным увеличением интенсивности светопоглощения, а для некоторых систем [в наибольшей степени для $Fe(III)$ -ХАЗ+ЦП/КГ] еще и контрастности твердофазных фотометрических реакций ($\Delta \lambda = 130$ нм) (рис. 4).

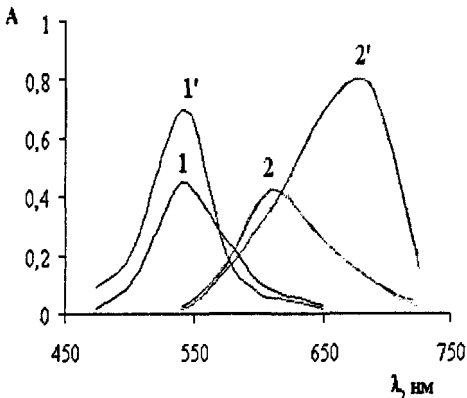


Рис. 6. Спектры поглощения ксерогелей, модифицированных ПАР и ХАЗ, в отсутствие ЦП (1,2) и в его присутствии (1',2') после контакта с Zn (1,1') и Fe(III)(2,2').
 $C_R = 1,1 \times 10^{-4} M$, $C_{Me} = 4$ мг/л

Исследовано влияние концентрации ЦП в гидролизующемся растворе в интервале 2×10^{-5} - 5×10^{-3} М на взаимодействие ионов металлов с комплексообразующими реагентами, включенными в кремниевые золь-гель материалы. Оптическая плотность комплексов металлов с иммобилизованными реагентами максимальна при концентрации ЦП в гидролизующейся смеси $(0,8-1) \times 10^{-3}$ М. При дальнейшем увеличении концентрации ЦП оптическая плотность комплексов металлов с азосоединениями не изменяется, а с реагентами ТФМ-ряда резко уменьшается, что может быть связано, по-видимому, со стерическими затруднениями при комплексообразовании. На рис. 7 представлены зависимости оптической плотности модифицированных порошков от концентрации ЦП на примере комплексов Zn с ПАР и Fe(III) с ХАЗ.

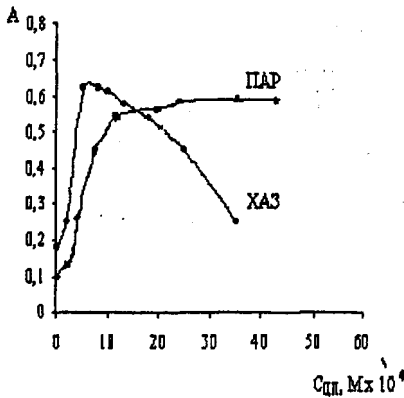


Рис. 7. Зависимость оптической плотности ксерогелей, модифицированных ПАР и ХАЗ, от концентрации ЦП в гидролизующейся смеси после взаимодействия с Zn и Fe(III) соответственно. $C_R = 1,1 \times 10^{-4}$ М, $C_{\text{Me}} = 4$ мг/л, $\lambda = 535$ нм (ПАР), $\lambda = 675$ нм (ХАЗ).

Скорость взаимодействия ионов металлов с иммобилизованными реагентами. Взаимодействие ионов металлов с модифицированными ксерогелями характеризовали временем достижения равновесия ($t_{\text{равн}}$) и периодом полуреакции ($t_{1/2}$). В выбранных экспериментальных условиях скорость взаимодействия ионов металлов с ксерогелями, модифицированными аналитическими реагентами и ЦП, не зависит от концентрации иммобилизованного реагента в широком интервале, что говорит о том, что скоростьюлимитирующей стадией процессов является диффузия.

С использованием стандартных приемов обработки экспериментальных данных для всех изученных систем определены константы скорости диффузионных процессов (табл. 4).

Таблица 4. Результаты математической обработки экспериментальных данных

Система	Условия	$t_{равн}$ мин	$t_{1/2}$ мин	Константа скорости внешней диффузии, $мин^{-1}$
Zn-ПАР-ЦП	Мех. перемешивание	10	2,6	0,30
Cd-ПАР-ЦП	Мех. перемешивание	10	3,0	0,30
Co(II)-ПАР-ЦП	Мех. перемешивание	5	1,0	0,75
Cu(II)-ЭХЦ-ЦП	Мех. перемешивание	7	1,4	0,68
Cu(II)-ЦНК-ЦП	Мех. перемешивание	5	1,0	0,60
Ni-ПАН-ЦП	Мех. перемешивание	20	4,5	0,15
	УЗ (0,086 Вт/мл)	15	2,5	0,20
	УЗ (0,32 Вт/мл)	5	2,1	0,62
Fe(III)-ХАЗ-ЦП	Мех. перемешивание	5	1,3	0,60
	УЗ (0,086 Вт/мл)	4	0,8	0,68

Влияние ультразвука на скорость взаимодействия модифицированных ксерогелей с компонентами растворов изучено на примере следующих систем: ПАН-ЦП-Ni и ХАЗ-ЦП-Fe(III). УЗ воздействие существенно ускоряет взаимодействие, а с увеличением плотности УЗ-мощности от 0,086 Вт/мл до 0,32 Вт/мл константа скорости внешней диффузии увеличивается в 3 раза.

Известно, что интенсивность диффузии при прочих равных условиях зависит от диаметра пор частиц твердой фазы. Изменяя содержание ЦП в ксерогеле в интервале от 7,5 до 65 мкмоль/г, можно получать порошки со средним диаметром пор, равным 60-30 Å. С увеличением диаметра пор от 40 до 60 Å скорость взаимодействия железа(III) с ксерогелями, модифицированными ХАЗ и ЦП, увеличивается в 10 раз.

Аналитическое использование модифицированных золь-гель материалов для определения ионов металлов

Результаты проведенного исследования показали, что кремниевые золь-гель материалы, модифицированные комплексообразующими реагентами и ЦП, могут быть использованы для определения ионов металлов. Эти материалы в виде порошков, монолитов и пленок использованы для разработки ТСФ, тест- (визуального и с помощью ИТ) и ИВА определения ионов металлов.

Твердофазно-спектрофотометрическое и визуальное тест-определение ионов металлов. Проведение в фазе ксерогелей кремниевой кислоты аналитических

реакций комплексообразования для большинства изученных аналитических реагентов сопровождается контрастным изменением цвета индикаторных порошков или монолитов (табл. 5).

Таблица 5. Изменение цвета индикаторных порошков или монолита после взаимодействия с ионами металлов

Определяемый металл	Иммобилизованный реагент/КГ*	pH	Изменение цвета
Ni	ДМГ/ИП	8-10	Белый → Красный
Ni	ПАН-ЦП/ИП	5-9	Оранжевый → Красный
Co(II)	ПАР-ЦП/ИП	5-10	Оранжевый → Красный
Zn	ПАР-ЦП/ИП	8-9	Оранжевый → Красный
Fe(III)	ХАЗ-ЦП/ИП, М	4-5	Красный → Синий
Cu(II)	ХАЗ-ЦП/ИП	6,5-8,0	Красный → Фиолетовый
Cu(II)	ЭХЦ-ЦП/ИП	7,5-8,5	Розовый → Фиолетовый
Cu(II)	ЦНК-ЦП/ИП	4,5-6,0	Розовый → Синий
Cu(II)	ББТ/ИП	7,0-9,5	Оранжевый → Фиолетовый

Возможность проведения в ксерогелях хромогенных аналитических реакций в сочетании с высокой прозрачностью индикаторных порошков позволяет использовать их для разработки твердофазно-спектрофотометрического и визуального тест-определения ионов металлов.

Для разработки методик ТСФ определения ионов металлов изучено влияние концентраций закрепляемого реагента на чувствительность определения. Чувствительность определения возрастает с увеличением содержания комплексообразующего реагента в индикаторном порошке до определенного значения, а затем остается постоянной (рис. 8).

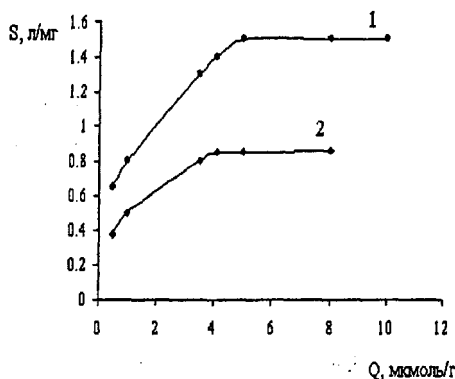


Рис. 8. Зависимость коэффициента чувствительности твердофазно-спектрофотометрического определения 4 мг/л цинка (1) и 2 мг/л железа(III) (2) с помощью ксерогелей, модифицированных ПАР и ХАЗ, от содержания реагента в индикаторном порошке. 1 - pH 8,2; $\lambda = 535$ нм. 2 - pH 4,5; $\lambda = 675$ нм.

Перспективность использования монолитов для визуального экспресс-анализа продемонстрирована на примере хорошо изученной системы Fe(III)- ХАЗ-ЦП.

Разработанные методики ТСФ и визуального тест-определения Ni, Zn, Fe(III) и Fe(II), Cu(II) с использованием индикаторных порошков и монолита отличает высокая чувствительность и достаточная экспрессность (табл.8).

Индикаторные порошки для определения ионов металлов с помощью индикаторных трубок. Существенным достоинством метода ИТ является возможность определения веществ по легко измеряемой длине окрашенной зоны, возникающей в трубке.

Для ввода анализируемых растворов в ИТ использовано два режима: поднятие жидкости за счет капиллярных сил и прокачивание анализируемого раствора. Первый способ позволяет упростить и ускорить анализ, а второй обеспечить большую чувствительность анализа за счет концентрирования из большего объема анализируемого раствора.

На примере взаимодействия ионов металлов с ксерогелями, модифицированными комплексобразующими реагентами и ЦП, в данной работе продолжена экспериментальная проверка математической модели ИТ [Андреев В.П., Плисе Н.С., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. // Научное приборостроение. 1999. Т. 9. № 3. С. 116-128]. Согласно модели основным фактором, влияющим на длину окрашенной зоны, а следовательно, на чувствительность определения, является фактор L (отношение длины трубки к ее условной величине - "химической" длине, т. е. к расстоянию (l), которое проба проходит за характерное время (t) химической реакции). Чем больше константа скорости реакции, тем больше L и, следовательно, больше возможность для создания ИТ. Полученные экспериментальные результаты подтверждают этот вывод: успех создания ИТ в значительной степени зависит от скорости хромогенной аналитической реакции (табл. 6).

Таблица 6. Экспериментальная проверка математической модели ИТ

Система	$K_{ск}, \text{сек}^{-1}$	L	Возможность разработки ИТ
Ni-ДМГ/КГ	0,0015	0,20	-
Ni-ДМГ/КГ (окислитель)	0,002	0,24	-
Ni-ПАН-ЦП/КГ	0,0025	0,35	±
Co(II)-ПАР-ЦП/КГ	0,013	0,38	+
Fe(II)-ХАЗ-ЦП/КГ	0,01	0,44	+
Cu(II)-ЭХЦ-ЦП/КГ	0,011	0,48	+

Метрологические характеристики разработанных методик определения Ni, Co(II), Fe(III) и Cu(II) с помощью ИТ сопоставимы с характеристиками определений инструментальными методами (табл. 8): Относительное стандартное отклонение при определении с помощью ИТ составляет 0,05-0,15.

Золь-гель электроды. Для выбора условий ИВА определения железа получены и изучены золь-гель электроды, модифицированные ФЕН, ДП, ХАЗ и ЭХЦ, включенных в золь-гель пленки. Токи электропревращения комплексов железа были лучше выражены и имели большую величину при использовании золь-гель электродов, модифицированных ДП и ФЕН.

Изучено влияние pH фонового электролита, потенциала и продолжительности концентрирования на чувствительность электрохимического определения железа с использованием модифицированных ФЕН и ДП золь-гель электродов. Выбранные условия представлены в табл. 7.

Таблица 7. Условия для инверсионно-вольтамперометрического определения железа

Условия	Изученные	Выбранные
Реагент	ХАЗ, ЭХЦ, ФЕН, ДП	ФЕН, ДП
Фоновый электролит	4,0 - 6,5,	0,1 М ацетатный буфер (pH 4,5-5,0)
Потенциал концентрирования	от -0,8 до +0,2 В	(-0,3) – (-0,5) В
Продолжительность концентрирования	От 10 до 300 с	10-120 сек в зависимости от концентрации ионов Fe(II) в растворе

Чувствительность определения железа при использовании золь-гель электрода, модифицированного ФЕН, при прочих равных условиях несколько выше чувствительности определения с помощью золь-гель электрода, модифицированного ДП. Поэтому для определения различных форм железа в природных водах рекомендован золь-гель электрод, модифицированный ФЕН. Разработанная методика помощью данного электрода позволяет определить 0,02 мг/л железа (продолжительность концентрирования 60 с) (табл. 8).

Таким образом, на основании полученных результатов разработаны методики ТСФ, ИВА и тест-определения ионов металлов с помощью индикаторных порошков,

монолитов и пленок (табл. 8). Предложенные методики отличаются хорошими метрологическими характеристиками и высокой экспрессностью.

Таблица 8. Характеристики определения ионов металлов с использованием модифицированных золь-гель материалов ($n=3$, $P=0,95$)

Аналит	Иммобилизованный реагент/ Ксерогель ¹	Способ определения ²	ДОС, мг/л	PrO, мг/л	s_r (C_{Me} , мг/л)	Время анализа, мин
Ni	ПАН-ЦП/ИП	ТСФ	0,1-2,0	0,04	0,05 (0,4)	10
		ИТ (А)	0,2-30	0,1	0,10 (0,4)	5
		(В)	0,1-20	0,08	0,15 (0,2)	8
Zn	ПАР-ЦП/ИП	ТСФ	0,1-4,5	0,06	0,08 (0,3)	10
Co(II)	ПАР-ЦП/ИП	ИТ (А)	0,1-10	0,05	0,09 (0,4)	5
Fe(III)	ХАЗ-ЦП/ИП	ТСФ	0,08-5,0	0,04	0,10 (0,1)	5
		Виз.	0,1-4,0	-	0,20 (0,2)	5
		ИТ (А)	0,3-25	0,2	0,08 (2,0)	2
		(Б)	0,2-20	0,1	0,13 (1,0)	5
	ХАЗ-ЦП/М	Виз.	0,15-4,0	-	0,21 (0,4)	5
Cu(II)	ББТ/ИП	Виз.	0,004-1,5	-	0,20 (0,02)	30
	ХАЗ-ЦП/ИП	Виз.	0,05-4,0	-	0,13 (0,1)	10
	ЭХЦ-ЦП/ИП	ИТ (А)	0,6-5,0	0,4	0,12 (0,8)	4
		(Б)	0,3-3,0	0,2	0,15 (0,8)	8
	ЦНК-ЦП/ИП	ИТ (А)	0,2-10	0,1	0,05 (0,8)	3
Fe(II,III)	ФЕН/ПЭ	ИВА	0,03-3,0	0,02	0,07 (0,1)	5
	ДП/ПЭ	ИВА	0,05-3,0	0,04	0,10 (0,1)	5

ИП - индикаторный порошок, М - монолит, ПЭ - пленочный электрод.

² В скобках указана процедура определения с помощью ИТ: А - опускание ИТ в анализируемый раствор; Б - пропускание анализируемого раствора через ИТ

Правильность разработанных методик ИВА определения железа проверена методом "введено-найдено" (табл. 9). Полученные данные свидетельствуют об отсутствии значимой систематической погрешности.

Таблица 9. Результаты анализа природных вод методом ИВА с использованием золь-гель электрода, модифицированного ФЕН ($n=5$, $P=0,95$)

Объект анализа*	Общее содержание железа		Связанная форма железа	
	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
Вода из скважины (г. Новоуральск)	0	$0,52 \pm 0,01$	0	$0,35 \pm 0,01$
	0,35	$0,88 \pm 0,04$		
Вода из р. Исеть	0	$0,085 \pm 0,006$	0	$0,07 \pm 0,02$
	0,20	$0,29 \pm 0,01$		
Вода из родника пос. Хрустальный	0	$0,07 \pm 0,01$	0	$0,04 \pm 0,01$
	0,03	$0,10 \pm 0,01$		

* При подготовки пробы к анализу использовано УФ-облучение.

Правильность разработанных методик ТСФ и тест-определения Ni, Zn, Cu(II) и Fe(III) проверена сравнением полученных результатов с результатами, полученными другими методами (табл. 10). Обнаружено удовлетворительное совпадение результатов.

Таблица 10. Результаты определения металлов в конкретных объектах ($n=3$, $P=0,95$)

Аналит	Индикаторный порошок	Объект анализа	Метод анализа	Найдено	
				Предлагаемым методом	Другим методом
Ni	ПАН-ЦП/КГ	Технологический раствор (%)	ТСФ ИТ	62 ± 3 60 ± 5	65 (ААС)
Zn	ПАР-ЦП/КГ	Почва (мг/кг) № 1	ТСФ	55 ± 2	53 (ИВА)
		№ 2	ТСФ	27 ± 1	26 (ИВА)
		Молоко (мг/л)	ТСФ	$2,7 \pm 0,2$	2,5 (ИВА)
		Горох (мг/кг)	ТСФ	33 ± 2	35,7 (ААС)
		Виноград (мг/кг)	ТСФ	13 ± 2	10,2 (ААС)
		Говядина (мг/кг)	ТСФ	60 ± 4	60,0 (ААС)
		Свинина (мг/кг)	ТСФ	35 ± 3	32,3 (ААС)
Cu(II)	ЦНК-ЦП/КГ	Горох (мг/кг)	ИТ	$6,5 \pm 1,0$	6,3 (ААС)
		Виноград (мг/кг)	ИТ	$5,0 \pm 0,5$	4,4 (ААС)
Fe(III)	ХАЗ-ЦП/КГ	Виноград (мг/кг)	ТСФ	$6,3 \pm 1,3$	6,5 (СФ)
		Минеральная вода (мг/л)	ТСФ	$0,48 \pm 0,05$	0,45 (СФ)
		Природная вода (мг/л)	ИТ	$0,22 \pm 0,03$	0,20 (СФ)
		Газированная вода (мг/л)	ИТ	$0,37 \pm 0,03$	0,35 (СФ)

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы кремниевые золь-гель материалы, модифицированные одновременно комплексообразующим реагентом (диметилглиоксимом, (1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, 4-(2-пиридилазо)резорцином, бромбензтиазо, цинконом, хромазуолом S, эриохромцианином R, сульфохромом, 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридиллом) и хлоридом цетилпиридиния. В присутствии хлорида цетилпиридиния значительно повышается прочность монолитов и пленок золь-гель материалов, в 2-10 раз улучшается удерживание реагентов, а также появляется возможность регулировать средний диаметр пор в результате изменения концентрации хлорида цетилпиридиния в гидролизующемся растворе.

2. С использованием твердофазной спектрофотометрии получены данные о комплексообразующих свойствах модифицированных золь-гель материалов. Выбраны

условия взаимодействия включенных в кремнеземную матрицу комплексообразующих реагентов с Al, Fe(III), Co(II), Ni, Cu(II), Cd, Zn. В модифицированных ксерогелях образуются комплексы состава 1:1 и 1:2.

3. На основании изучения скорости гетерогенных процессов комплексообразования установлено, что скоростьюлимитирующей стадией при взаимодействиях ионов металлов с порошками модифицированных ксерогелей является внешняя диффузия. Определены значения констант скорости диффузионных процессов. Увеличение среднего диаметра пор ксерогелей от 30 до 60 Å приводит к интенсификации диффузионных процессов в 10 раз. Использование ультразвукового излучения с плотностью 0,32 Вт/мл ускоряет достижение сорбционного равновесия в 3-4 раза.

4. Разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения Fe(III), Co(II), Ni, Cu(II), Zn в водах, в вытяжках из почв, в озонатах пищевых продуктов с использованием золь-гель материалов, модифицированных комплексообразующими реагентами и хлоридом цетилпиридиния. Методики характеризуются высокой чувствительностью, правильностью и простотой применения. Величина относительного стандартного отклонения при определении с помощью ИТ составляет 0,05-0,15. Время анализа 2-10 мин.

5. Разработан планарный электрод, содержащий модифицированную 1, 10-фенантролином золь-гель пленку оксида кремния, и предложены методики для высокочувствительного инверсионно-вольтамперометрического определения различных форм железа в природных водах. Предел обнаружения железа составляет 0,02 мг/л при продолжительности концентрирования 60 с.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Азарова Ж.М., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и диметилглиоксимом. Индикаторные трубки для определения никеля. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 714-718.

2. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. Ксерогели кремниевой кислоты, модифицированные хромогенными аналитическими реагентами, для тест-определения неорганических и органических соединений. /

Всероссийский симпозиум "Тест-методы химического анализа". Москва, 28-30 ноября 2001. Тез. докл. Л 18.

3. Моросанова Е.И., Азарова Ж.М., Золотое Ю.А. Ксерогели, модифицированные 4-(2-пиридилазо)резорцином и хлоридом цетилпиридиния. Твердофазно-спектрофотометрическое определение цинка в растворах. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 5. С. 499-503.

4. Азарова Ж.М., Моросанова Е.И. Ксерогели кремниевой кислоты, модифицированные комплексообразующими аналитическими реагентами и хлоридом N-цетилпиридиния: изучение и использование для определения ионов металлов. / Всероссийская конференция "Актуальные проблемы аналитической химии". Москва, 11-15 марта 2002. Тез. докл. С. 44-45.

5. Азарова Ж.М., Моросанова Е.И. Тест-система для определения кобальта (II) и никеля из' одной пробы. / Всероссийская конференция "Актуальные проблемы аналитической химии". Москва, 11-15 марта 2002. Тез. докл. С. 87-88.

6. Моросанова Е.И. и Азарова Ж.М. Индикаторные трубки для экспрессного определения железа в водах. / 5 Международный конгресс и техническая выставка "Экватек-2002". Москва, 4-7 июня 2002. Тез. докл. С. 613.

7. Моросанова Е.И. и Азарова Ж.М. Получение и изучение свойств ксерогелей кремниевой кислоты, одновременно модифицированных комплексообразующими аналитическими реагентами и поверхностно-активными веществами. / International conference "Functionalized materials: synthesis, properties and application". Kiev, Ukraine, 24-29 September 2002. Abstracts. P. 90.

8. Моросанова Е.И., Азарова Ж.М., Мапошина Т.А. Модифицированные кремнийсодержащие золь-гель материалы: твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение железа(III). / Международный симпозиум "Разделение и концентрирование в аналитической химии". Краснодар, 6-11 октября 2002. Тез. докл. С. 205-206.

9. Моросанова Е.И., Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. Индикаторные трубки для экспрессного определения железа в водах. // Зав. лаб. 2003. Т. 69. № 7. С. 3-6.

10. Азарова Ж.М., Моросанова Е.И. Ксерогели кремниевой кислоты, модифицированные комплексообразующими аналитическими реагентами и хлоридом цетилпиридинием, для твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения ионов металлов. / IV Всероссийская конференция молодых ученых "Современные

проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов, 23-25 июня 2003. Тез. докл. С. 132.

11. Morosanova E.I. and Azarova Zh.M. Sol-gel materials for sorption, preconcentration and determination of metal ions. / International conference SIS'03 "Separation of Ionic Solutes". Podbanske, High Tatras, Slovakia, 6-11 September 2003. Abstracts. P. 81.

12. Моросанова Е.И., Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю. и Азарова Ж.М. Золь-гель сенсор для определения железа методом инверсионной вольтамперометрии. / V Всероссийская конференция с международным участием по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2003". Санкт-Петербург, 6-10 октября 2003. Тез. докл. С. 245.

13. Morosanova E., Azarova Zh. and Yastrebov R. Using cavitation for accelerating analytically important heterogeneous complex-forming reactions. / Fifth International Symposium on Cavitation "CAV2003". Osaka, Japan, 14 November, 2003. P.

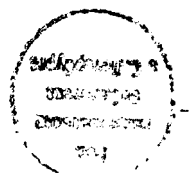
14. Стожко Н.Ю., Моросанова Е.И., Колядина Л.И., Азарова Ж.М. Электрохимический золь-гель сенсор для определения железа методом инверсионной вольтамперометрии. //Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 960-966.

15. Моросанова Е.И., Логинова К.А., Фомина С.В., Азарова Ж.М. Химические тест-методы определения на основе использования модифицированных ксерогелей кремниевой кислоты. / II Всероссийский симпозиум "Тест-методы химического анализа". Саратов, 21-25 июня 2004. Тез. докл. С. 12.

16. Моросанова Е.И., Логинова К.А., Фомина С.В., Азарова Ж.М. Экспрессные методы определения неорганических и органических соединений. / Всероссийская научно-практическая конференция "Реновация: отходы-технология-доходы". Уфа, 26-28 мая 2004. Тез. докл. С. 149-150.

17. Моросанова Е.И., Стожко Н.Ю., Колядина Л.И., Азарова Ж.М., Фомина С.В. Электрохимические золь-гель сенсоры. / Всероссийская конференция "Аналитика России". Москва, 27 сентября - 1 октября 2004. Тез. докл. С. 106.

Отпечатано на ризографе
в ОНТИ ГЕОХИ РАН
Подписано в печать 13.05.2005
Тираж 100 экз.



988

09 ИЮН 2005