

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ФАЗЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ: ИЗУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ¹

© 2023 г. Е. И. Моросанова*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: emorosanova@gmail.com

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 18.07.2022 г.

В обзоре обобщены полученные автором результаты изучения комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей, синтезированных с использованием золь-гель технологии для использования в качестве чувствительных материалов. Приведены и обсуждены результаты изучения комплексообразования (интервалы рН образования комплексов, максимумы светопоглощения, составы комплексов, константы равновесия) в 87 системах двух типов: иммобилизованный лиганд (органический аналитический реагент) – ион металла и иммобилизованный ион металла – органическое или неорганическое соединение. Описан предложенный автором подход для описания комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей. Приведены результаты применения модифицированных ксерогелей в качестве чувствительных материалов для определения ионов металлов, органических соединений, пероксида водорода, хлорид-, фторид- и оксалат-ионов для анализа пищевых и гигиенических продуктов, фармацевтических препаратов, биологических жидкостей и объектов окружающей среды.

Ключевые слова: золь-гель технология, допированные ксерогели на основе оксида кремния, кремний-титановые ксерогели, комплексообразование в гетерогенных системах, метод сдвига равновесия, чувствительные материалы

DOI: 10.31857/S0132344X22700098, EDN: PGVXIZ

Многие методы анализа основаны на осуществлении реакций комплексообразования. В спектрофотометрических методах анализа ионы металлов определяют после образования окрашенных комплексных соединений с органическими аналитическими реагентами, неорганические и органические соединения – после образования окрашенных комплексных соединений с ионами металлов, определение анионов часто основано на разрушении в их присутствии окрашенных соединений в результате конкурирующего комплексообразования. Осуществление реакций комплексообразования в гетерогенных системах при использовании чувствительных материалов, изменяющих свои

характеристики в присутствии аналитов, приводит к улучшению метрологических характеристик определений и, что очень важно, к удобству проведения определений во внелабораторных условиях. Разработка таких материалов представляет значительный интерес.

В результате наших исследований в практику химического анализа внедрены чувствительные материалы на основе оксидов кремния и титана, полученные с использованием золь-гель технологии – ксерогели, и на их основе разработаны способы определения ионов металлов, анионов и органических соединений в различных объектах.

В настоящем обзоре обобщены результаты изучения комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей и кратко продемонстрированы возможности аналитического использования этих материалов.

Схемы изученных нами гетерогенных реакций комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей приведены ниже: взаимодействие ионов металлов с иммобилизованными аналити-

¹ Благодарю Юрия Александровича Золотова за предложенные интересные и перспективные научные направления, за возможность работы под его руководством, советы и замечания. Золь-гель технология – одно из направлений, на которое Ю.А. Золотов обратил мое внимание. Настоящий обзор обобщает результаты исследований комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей, выполненных мною с сотрудниками, аспирантами и студентами химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

ческими реагентами (схема реакции 1, далее (1)) и органических и неорганических комплексообразователей с иммобилизованными ионами металлов (2):



Ксерогели, допированные лигандами – аналитическими реагентами, использованы для определения ионов металлов (1), иммобилизованные ионы металлов, входящие в состав ксерогелей, – для определения соединений, способных выступать в качестве лигандов (2), иммобилизованные лиганды, и ионы металлов в вариантах осуществления конкурирующего комплексообразования предложено использовать для определения анионов и катионных поверхностно-активных веществ.

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

На основе изучения влияния условий синтеза на характеристики материалов был разработан новый быстрый способ синтеза материалов с заданными физико-химическими характеристиками, основанный на гидролизе тетраэтоксисилана, гелеобразовании и высушивании влажных гелей в микроволновом (МВ) поле [1–4].

Общий вид ИК-спектров кремниевых ксерогелей – широкие, “скругленные” пики – свидетельствует об их аморфном состоянии и высоком содержании в них воды. В спектрах наблюдаются интенсивные линии при 478, 656 и 1000–1400 см⁻¹, отвечающие симметричным и несимметричным колебаниям связей кремний–кислород. Линия при 1620 см⁻¹, наблюдающаяся как в спектрах ксерогелей, высушенных нагреванием, так и в спектрах ксерогелей, полученных под воздействием МВ-излучения, указывает на наличие физически адсорбированной воды. Отсутствие в спектрах ксерогелей линий, отвечающих колебаниям групп Si–O–C, C–O, C–C, C–H свидетельствуют о том, что гидролиз в выбранных условиях проходит полностью, и при высушивании этанол полностью удаляется [1, 5].

С целью придания материалам важных аналитических свойств мы использовали:

– введение модификатора (аналитического реагента или иона металла) на стадии получения золя с целью получения материалов на основе оксида кремния, допированных аналитическими реагентами [1, 2, 4, 6–10], ионами металлов [1, 2, 11, 12];

– одновременное использование кремний- и титансодержащих прекурсоров с целью получе-

ния смешанных материалов на основе оксидов кремния и титана [2, 3, 13–20];

– комбинацию этих подходов – введение железа(III) на стадии получения золя из смеси кремний- и титансодержащих прекурсоров [5].

В ряде случаев синтезированные ксерогели дополнительно адсорбционно модифицировали нужным реагентом.

Были синтезированы ксерогели на основе оксида кремния, допированные аналитическими комплексообразующими реагентами разных классов (L): оксимами – диметилглиоксимом (ДМГ), фурилдиоксимом (ФД), бензоилоксимом (БД); азосоединениями – 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН), бромбензтиазо (ББТ), цинконом (ЦНК), арсеназо I (АР1), люмогаллионом (ЛГ), сульфохлорфенол-азорезорцином (СХФАР); гексаоксациклоазохромом (ГОЦАХ), реагентами трифенилметанового ряда – хромазуолом (ХАЗ), ксиленоловым оранжевым (КО), эриохромцианином (ЭХЦ), сульфохромом (СХ); 1,10-фенантролином (Фен), батофенантролином (БФен), 2,2-дипиридиллом (ДП), дифенилкарбазоном (ДФКон), кристаллическим фиолетовым (КФ), хромпиразолом I (ХП1) [1, 2, 6–10]. Для обозначения этих материалов далее будут использованы обозначение L-Si.

На основании изучения совместного закрепления L и поверхностно-активных веществ различных типов – катионных (цетилпиридиний хлорида (ЦПХ)), анионных (додецилсульфата натрия) и неионогенных (тритона X-100) – установлено, что для ДМГ, ряда азосоединений и реагентов трифенилметанового ряда наблюдается существенное влияние присутствия ЦПХ на свойства чувствительных материалов. Были синтезированы ксерогели, допированные смесями органический аналитический реагент и ЦПХ, а именно – ДМГ-ЦПХ-Si, ПАН-ЦПХ-Si, ПАР-ЦПХ-Si, ББТ-ЦПХ-Si, ЦНК-ЦПХ-Si, ХАЗ-ЦПХ-Si, ЭХЦ-ЦПХ-Si, СХ-ЦПХ-Si. Включение ЦПХ в кремниевые золь-гель материалы совместно с комплексообразующим реагентом, по-видимому, из-за образования ионных ассоциатов приводит к значительному повышению удерживания комплексообразующего реагента кремнеземной матрицей [8–10].

Были синтезированы ксерогели на основе оксида кремния, допированные медью(II) (Cu-Si), кобальтом(III) (Co-Si), железом(III) (Fe(III)-Si) и ванадием(V) (V(V)-Si) [1, 11, 12].

Для выяснения причин эффективного удерживания ксерогелями ионов металлов было проведено ИК-спектроскопическое исследование ксерогелей, допированных ионами кобальта и железа. В ИК-спектре допированного кобальтом ксерогеля (Co-Si) по сравнению с немодифицированным наблюдается ослабление полосы по-

глошения при 3749 см^{-1} , отвечающее колебаниям свободных силанольных групп, и появление интенсивной полосы при 955 см^{-1} , которая, вероятно, определяется колебаниями связи $\text{Co}-\text{O}$. Уменьшение интенсивности полосы с частотой 3749 см^{-1} , вероятно, может быть связано с протеканием в процессе созревания гелей ионообменных реакций [11]. В ИК-спектре кремниевого ксерогеля, допированного железом(III) (Fe(III)-Si), присутствует полоса при 800 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям связи кремний-кислород. Это позволяет предположить, что в ксерогелях ионы железа связаны с силанольными группами матрицы – оксида кремния [12].

В пользу предположения об удерживании ионов металлов за счет их взаимодействия с силанольными группами ксерогелей говорит и тот факт, что области гидролитической устойчивости ксерогелей, допированных медью(II), кобальтом(II) и железом(III), в кислой среде ограничивается рН 2. Это значение весьма близко к изоэлектрической точке силикагеля, после которой силанольные группы протонируются.

Разработан способ синтеза пленок и ксерогелей кремний-титановых золь-гель материалов (Si-Ti), основанный на совместном гидролизе титановых и кремниевых алкоксипроизводных и гелеобразовании [2, 3, 13–20].

В ИК-спектрах кремний-титановых ксерогелей наблюдаются полосы поглощения при частоте $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$) и при частоте 1110 см^{-1} (колебания связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). С увеличением содержания титана происходит уширение полос поглощения, соответствующих колебаниям связей титановой цепочки, и уменьшение пика, соответствующего колебаниям связи в кремниевой цепочке [13].

Были синтезированы кремний-титановые ксерогели, допированные железом(III) (Fe(III)-Si-Ti) [5].

Кремний-титановые ксерогели адсорбционно модифицировали пирокатехином (Si-Ti/ПК), кофейной кислотой (Si-Ti/КК), пирокатехиновым фиолетовым (Si-Ti/ПКФ) и эриохромцианином (Si-Ti/ЭХЦ) [17–20].

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ФАЗЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

Все изученные системы для синтеза модифицированных ксерогелей были выбраны с целью их дальнейшего использования в анализе в качестве чувствительных материалов, изменяющих свои спектрофотометрические характеристики после взаимодействия с анализитами, а именно при взаимодействиях иммобилизованных лигандов с ионами металлов и иммобилизованных ионов металлов с потенциальными лигандами.

В тонких слоях ($1\text{--}2\text{ мм}$) синтезированные материалы оптически прозрачны, что позволило использовать твердофазную спектрофотометрию в качестве основного метода исследования комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей.

Для 87 систем с участием модифицированных ксерогелей определены максимумы светопоглощения комплексных соединений и оптимальные интервалы рН. Для определения составов комплексных соединений, образующихся в фазах модифицированных ксерогелей, и констант равновесия гетерогенных реакций нами был развит метод сдвига равновесия [1, 11–16, 19]. Проведенные исследования позволили выявить особенности протекания гетерогенных реакций комплексообразования с участием модифицированных ксерогелей. Результаты изучения комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей с участием иммобилизованных лигандов и иммобилизованных металлов приведены ниже.

Иммобилизованные аналитические реагенты (лиганды) (L-Si) реагируют с ионами металлов, находящимися в растворе, согласно схеме 1 [1, 2]. Константа равновесия этой гетерогенной реакции приведена ниже:

$$K_L = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}^{n+}][\text{L}]^n}. \quad (3)$$

Для 47 систем определены значения максимумов светопоглощения комплексов, образованных в фазе модифицированных ксерогелей (табл. 1). Для большинства изученных систем положения максимумов светопоглощения комплексов в фазе модифицированных ксерогелей практически совпадают с максимумами светопоглощения комплексов в растворе. Это, по-видимому, свидетельствует об образовании в фазах ксерогелей комплексов того же состава, что и с участием неиммобилизованных лигандов. Существенные коротковолновые сдвиги максимумов светопоглощения при комплексообразовании в фазе модифицированных ксерогелей (системы железо(II)–Фен-Si и железо(II)–БФен-Si, церий(IV)–Ох-Si и церий(IV)–ДБОх-Si) по сравнению с взаимодействием в растворах, наверное, связаны с другим составом комплексов, образующихся в фазе ксерогелей [1]. Следует отметить, что в присутствии ЦПХ комплексообразование в фазе модифицированных ксерогелей так же, как и в растворах, сопровождается значительным увеличением интенсивности светопоглощения. Для систем цинк–ПАР, кобальт–ПАР, медь–ББТ, медь–ХАЗ и железо–ХАЗ в присутствии ЦПХ выявлено повышение контрастности твердофазных фотометрических реакций [8–10].

На основании изучения кислотности среды на взаимодействие иммобилизованных лигандов с

Таблица 1. Значения максимумов светопоглощения комплексных соединений в фазе ксерогелей с иммобилизованными лигандами и в растворе [1–3, 6–10]*

Лиганд (L)	Металл	Значение λ_{max} , нм	
		раствор	ксерогель (L-Si)
Диметилглиоксим	Ni(II)	450	550
Диметилглиоксим + ЦПХ	Ni(II)		550
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Cu(II)	550	560
	Ni(II)	565	570
	Fe(III)	775	580, 750
	Mn(II)	564	580
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол + ЦПХ	Ni(II)	570	575
4-(2-Пиридилазо)резорцин	Pb	536	540
	Co(II)	510	520
	Zn	520	515
	Cd	500	525
4-(2-Пиридилазо)резорцин + ЦПХ	Cd	520	535
	Co(II)	520	545
	Zn	515	540
Люмогаллион	Mo(VI)	510	515
Бромбензтиазо	Cd	560, 590	570, 620
	Cu(II)	580	590
Бромбензтиазо + ЦПХ	Cu(II)	630	625
Цинкон	Cu(II)	600	625
Цинкон + ЦПХ	Cu(II)	610	625
Хромазуrol	Fe(III)	580	610
	Al	540	530
	Cu(II)	580	580
Хромазуrol + ЦПХ	Fe(III)	635	675
	Al	630	525
	Cu(II)	615	635
Сульфохром	Fe(III)	540	590
	Al	540	535
	Cu(II)	540	600
Сульфохром + ЦПХ	Fe(III)	625	600
	Al	615	540
	Cu(II)	590	620
Эриохромцианин	Fe(III)	530	520
	Cu(II)	560	610
Эриохромцианин + ЦПХ	Fe(III)	635	535
	Cu(II)	630	620

Таблица 1. Окончание

Лиганд (L)	Металл	Значение λ_{\max} , нм	
		раствор	ксерогель (L-Si)
Ксиленоловый оранжевый	Fe(III)	550	555
	Al(III)	555	550
	Zr(VI)	535	550
Арсеназо I	Al(III)	600	580
Сульфохлорфенолазороданин	Ag(I)	510	505
Гексаоксациклоазохром	Pb	640, 720	640, 715
Дифенилкарбазон	Hg(II)	565	560
1,10-Фенантролин	Fe(II)	512	480
Батофенантролин	Fe(II)	533	505
8-Гидроксихинолин	Ce(IV)	495	475
5,7-Дибром-8-гидроксихинолин	Ce(IV)	505	480

* ЦПХ – цетилпиридиний хлорид.

ионами металлов сделано заключение о том, что условия образования комплексных соединений в ксерогелях и растворах, в целом, близки (табл. 2). Однако существует ряд легко просматривающихся отличий. Для большинства иммобилизованных реагентов нижняя граница оптимального интервала рН комплексообразования сдвинута в область больших значений рН по сравнению с взаимодействиями в растворах. Значительная разница в значениях оптимальной кислотности обнаружена при образовании ионных ассоциатов кристаллического фиолетового с CdI_4^{2-} и хромпирозола I с PbI_4^{2-} в ксерогелях и растворах. Большая концентрация кислоты при протекании реакций в ксерогелях, по-видимому, связана с тем, что часть ее расходуется на протонирование силанольных групп кремнеземной матрицы ксерогелей. Интересные результаты были получены для системы кадмий–ББТ–Si: в фазе ксерогелей комплексообразование протекает количественно уже при рН 9, в то время как в растворе взаимодействие проходит только при рН 11. По-видимому, основная причина состоит в значительном усилении кислотных свойств ББТ в результате включения реагента в ксерогели [1].

Для описания комплексообразования с участием иммобилизованных лигандов (1) было введено понятие коэффициента распределения иона металла (D_{Me}) [1]:

$$D_{\text{Me}} = \frac{[\text{MeL}_n]}{[\text{Me}^{n+}]}$$

С учетом этого (3) может быть представлено как:

$$K_L = \frac{D_{\text{Me}}}{[\text{L}]^n} \quad (4)$$

Значения D_{Me} находили экспериментально по разности между исходной концентрацией иона металла и остаточной его концентрацией после контакта с модифицированным ксерогелем. Равновесные концентрации ионов металлов определяли атомно-абсорбционно или экстракционно-фотометрически по заранее построенным градуировочным графикам. В нейтральных и слабощелочных средах ионы металлов переходят в фазу модифицированного ксерогеля не только за счет взаимодействия с иммобилизованным реагентом, но и в результате взаимодействия с силанольными группами кремнеземной матрицы. Вклад этих ионообменных взаимодействий в удерживание ионов металлов учитывали, определяя удерживание ионов металлов немодифицированными ксерогелями при тех или иных значениях рН. С учетом вышесказанного были определены значения D_{Me} для модифицированных ксерогелей с разным содержанием иммобилизованных лигандов, которые были специально синтезированы. Полученные экспериментальные данные в координатах $\lg D_{\text{Me}}$ от $\lg [\text{L}]$ были аппроксимированы прямыми, тангенсы углов наклона которых позволили определить составы образующихся комплексов (n), а точки пересечения с осью ординат – значения условных констант равновесия реакций.

Составы комплексных соединений (n), образованных в фазе модифицированных ксерогелей, приведены в табл. 3, условные константы равно-

Таблица 2. Интервалы pH образования комплексных соединений в фазе ксерогелей с иммобилизованными лигандами и в растворе [1–3, 6–10]*

Лиганд (L)	Металл	Диапазон pH	
		раствор	ксерогель (L-Si)
Диметилглиоксим	Ni(II)	8–9	8–10
Диметилглиоксим+ ЦПХ	Ni(II)		8–10
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Cu(II)	3–8	4.8–8.0
	Ni(II)	5–10	5.2–9.0
	Mn(II)	8–10	8.0–9.0
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол+ ЦПХ	Ni(II)	5.5–9.0	5.0–9.0
4-(2-Пиридилазо)резорцин	Pb	8.0–10.0	8.5–9.2
	Co(II)	5–9	6.0–7.6
	Zn	5–6.5	8–9
	Cd	9.8–10.4	7.4–8.6
4-(2-Пиридилазо)резорцин	Cd	8.5–9.5	8–10
	Co(II)	6–9	5–10
	Zn	9–10	8–9
Люмогаллион	Mo(VI)	1–4	3–5.8
Бромбензтиазо	Cd	3% NaOH 9–10	8.8–9.2
	Cu(II)		8–10
Бромбензтиазо + ЦПХ	Cu(II)	7–9	7.0–9.5
Цинкон	Cu(II)	5.2	4.5–5.5
Цинкон + ЦПХ	Cu(II)		4.5–6.0
Хромазурол	Fe(III)	5–6	3.5–5.0
	Al	6.5	6–6.5
	Cu(II)	5–7	4–6
Хромазурол + ЦПХ	Fe(III)	5–6	3–4
	Al	6.5–7.0	6.5–8.0
	Cu(II)	4–7	4–5
Сульфохром	Fe(III)	4–5	3–4
	Al	7–8	7–8
	Cu(II)	4–6	3–4
Сульфохром+ ЦПХ	Fe(III)	5–6	2.5–4.0
	Al	7–8	7.5–8.5
	Cu(II)	3–6	3–4
Эриохромцианин	Fe(III)	7–8	7.5–8.0
	Cu(II)	5–6	4–5
Эриохромцианин + ЦПХ	Fe(III)	7.0–7.8	7.5–8.5
	Cu(II)	4	4–5
Ксиленоловый оранжевый	Fe(III)	1–8	1–4
Сульфохлорфенолазороданин	Ag(I)	1.0–7.0	2.0–7.0
1,10-Фенантролин	Fe(II)	2.0–8.0	2.0–7.4

* ЦПХ – цетилпиридиний хлорид.

Таблица 3. Составы комплексных соединений (M : L) в фазе ксерогель с иммобилизованными лигандами и в растворе [1, 2]*

Лиганд (L)	Металл	Состав комплексных соединений (M : L)	
		раствор	ксерогель (L-Si)
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН)	Cu(II)	1 : 1	1 : 1
	Ni(II)	1 : 2	1 : 2
	Fe(III)	1 : 2	1 : 2
	Mn(II)	1 : 2	1 : 2
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол ПАН + ЦПХ	Ni(II)	1 : 2	1 : 2
4-(2-Пиридилазо)резорцин	Pb	1 : 1	1 : 1
	Co(II)	1 : 2	1 : 2
	Zn	1 : 2	1 : 2
	Cd	1 : 2	1 : 2
4-(2-Пиридилазо)резорцин + ЦПХ	Cd	1 : 2	1 : 2
	Zn	1 : 2	1 : 2
Люмогаллион	Mo(VI)	1 : 1	1 : 1
Бромбензтиазо	Cd	1 : 2	1 : 2
Хромазурол	Fe(III)	1 : 1	1 : 1
	Al	1 : 1	1 : 1
	Cu(II)	1 : 1	1 : 1
Хромазурол + ЦПХ	Fe(III)	1 : 2	1 : 2
	Al	1 : 3	1 : 2
	Cu(II)	1 : 3	1 : 2
Сульфохром	Fe(III)	1 : 1	1 : 1
	Al	1 : 1	1 : 1
	Cu(II)	1 : 1	1 : 1
Сульфохром+ ЦПХ	Fe(III)	1 : 3	1 : 2
	Al	1 : 3	1 : 2
	Cu(II)	1 : 3	1 : 2
Эриохромцианин	Fe(III)	1 : 1	1 : 1
	Cu(II)	1 : 1	1 : 1
Эриохромцианин + ЦПХ	Fe(III)	1 : 3	1 : 2
	Cu(II)	1 : 2	1 : 2
Сульфохлорфенолазороданин	Ag(I)	1 : 0.5; 1 : 1; 1 : 2	1 : 1
Гексаоксацicloазохром	Pb	1 : 1	1 : 1
1,10-Фенантролин	Fe(II)	1 : 3	1 : 2
Батофенантролин	Fe(II)	1 : 3	1 : 2
8-Гидроксихинолин	Ce(IV)	1 : 4	1 : 3
5,7-Дибром-8-гидроксихинолин	Ce(IV)	1 : 4	1 : 3

* ЦПХ – цетилпиридиний хлорид.

веса гетерогенных реакций комплексообразования (K_f) для некоторых из них в табл. 4.

На примере 43 систем с участием иммобилизованных лигандов разных классов установлено, что для систем, для которых в растворе характерно образование комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2, в иммобилизованном состоянии в ксерогелях из-

менения состава образующихся комплексов не наблюдается. Исключением является система СХФАР–серебро(I), видимо, из-за образования комплексных соединений разного состава. В тех системах, для которых в растворе характерно образование комплексов состава 1 : 3 и 1 : 4, число лигандов, координирующихся вокруг централь-

Таблица 4. Константы равновесия ($\lg K_L$) гетерогенных реакций комплексообразования с участием ксерогелей с иммобилизованными лигандами [1, 2]

Ксерогель (L-Si)	Металл	$\lg K_L$
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Cu(II)	1.5
	Ni(II)	4.2
	Fe(III)	4.4
	Mn(II)	4.5
4-(2-Пиридилазо)резорцин	Pb	2.7
	Co(II)	5.2
	Zn	6.1
Люмогаллион	Mo(VI)	3.4
Бромбензтиазо	Cd	5.5
Сульфохлорфенолазороданин	Ag(I)	4.5
Гексаоксациклоазохром	Pb	2.6
8-Гидроксихинолин	Ce(IV)	11.9
5,7-Дибром-8-гидроксихинолин	Ce(IV)	11.2

ного атома при комплексообразовании в ксерогелях, меньше. Эти результаты хорошо согласуются с приведенными выше данными о положениях максимумов поглощения комплексных соединений, образованных в фазе модифицированных ксерогелей [1].

Разработанный нами способ нековалентной иммобилизации в результате включения лигандов — органических аналитических реагентов — в ксерогели на основе оксида кремния обеспечивает их надежное закрепление и, при этом, что очень важно, сохраняет способность к образованию комплексов с ионами металлов. Ксерогели, допированные органическими аналитическими реагентами, использованы в качестве чувствительных материалов для определения ионов металлов.

Иммобилизованные ионы металлов в составе ксерогелей, допированных медью(II), кобальтом(III), железом(III), ванадием(V) и в виде смешанных кремний-титановых ксерогелей реагируют со способными к комплексообразованию неорганическим и органическими соединениями согласно схеме 2 [1, 11–16, 19]. Константа равновесия этой гетерогенной реакции приведена ниже:

$$K_{Me} = \frac{[MeL_n]}{[Me^{n+}][L]^n}. \quad (5)$$

На примере 40 систем установлено, что после контакта модифицированных ксерогелей с неорганическими или органическими соединениями — потенциальными лигандами — в фазах ксерогелей наблюдается образование окрашенных соединений [1, 11–16, 19]. Максимумы поглощения

окрашенных комплексов комплексообразования в фазах ксерогелей в сопоставлении с максимумами поглощения продуктов комплексообразования в растворах приведены в табл. 5. Для большинства изученных систем наблюдаются значительные гипсохромные сдвиги, что, по-видимому, связано с уменьшением числа координированных лигандов в ксерогелях из-за стерических затруднений.

В ИК-спектре ксерогеля на основе оксида кремния, допированного железом(III), после контакта с салицилгидроксамовой кислотой наблюдается полоса поглощения при 470 см^{-1} , которая соответствует связи Fe—N, характеризующей образование комплексов железа с гидроксамовыми кислотами [12].

На основании изучения кислотности среды на взаимодействие иммобилизованных ионов металлов с неорганическими и органическими соединениями сделано заключение о том, что условия образования комплексных соединений в ксерогелях и растворах в целом близки (табл. 6).

Для изучения комплексообразования с участием иммобилизованных ионов металлов (схема 2) было введено понятие степени закомплексованности иммобилизованного иона металла (Φ_{Me}), а именно [1]:

$$\Phi_{Me} = \frac{[MeL_n]}{[Me^{n+}]}.$$

С учетом этого (5) может быть представлено как

$$K_{Me} = \frac{\Phi_{Me}}{[L]^n}. \quad (6)$$

Таблица 5. Значения максимумов светопоглощения комплексных соединений в фазе ксерогелей с иммобилизованными ионами металлов и в растворе [1, 11–16, 19]

Иммобилизованный ион металла	Лиганд	Значение λ_{\max} , нм	
		раствор	ксерогель
Ксерогели, допированные ионами металлов (M-Si)			
Медь(II)	Аммиак	640	600
	Метиламин	690	640
	Диэтиламин	700	680
	Пиридин	630	605
	Пиколин	640	600
	Этилендиаминтетраацетат	740	735
	4-(2-Пиридилазо)резорцин	510	500
Кобальт(III)	Аммиак	650	615
	Метиламин	640	610
	Пиридин	550	495
	Пиколин	550	505
	Анилин	640	610
	1-Нитрозо-2нафтол	317, 410	320, 415
Железо(III)	Салицилгидроксамовая кислота	530	450
	Фенилгидроксамовая кислота	510	470
	Метилгидроксамовая кислота*	500	460
	Этилгидроксамовая кислота*	500	460
	Бутилгидроксамовая кислота*	510	430
	Изо-бутилгидроксамовая кислота*	510	460
	Бромметилгидроксамовая кислота*	495	450
	Тиофенилгидроксамовая кислота*	530	470
Железо(II)**	1,10-Фенантролин	505	510
Ванадий(V)	Салицилгидроксамовая кислота	620	550
Смешанные кремний-титановые ксерогели (Si-Ti)			
Титан(IV)	Пероксид водорода	410	420
	Аскорбиновая кислота	440	390
	Галловая кислота	370	400
	Кофейная кислота	380	410
	Рутин		450
	Кверцетин		500
	Дигидрокверцетин		530
	Пирокатехин		450
	Салицилат	400	410
	Салициламид		410
	Метилсалицилат		410
	Пирокатехиновый фиолетовый	600	640
	Пирокатехиновый фиолетовый + ЦПХ	620	670
	Эриохромцианин	485	570
	Эриохромцианин + ЦПХ	560	510
	Хромазуrol	485	550
	Хромазуrol + ЦПХ	565	505

* Получены *in situ* гидроксамацией соответствующих сложных эфиров.

** Получено восстановлением в присутствии антиоксидантов.

Таблица 6. Интервалы pH образования комплексных соединений в фазе ксерогелей с иммобилизованными ионами металлов и в растворе [1, 11–16, 19]

Иммобилизованный ион металла	Лиганд	Диапазон pH	
		раствор	ксерогель
Ксерогели, допированные ионами металлов (M-Si)			
Медь(II)	4-(2-Пиридилазо)резорцин	0.1–1 М H ₂ SO ₄	3–5
Кобальт(III)	1-Нитрозо-2нафтол	>4	5–9
Железо(III)	Салицилгидроксамовая кислота	0–2	1–4
	Фенилгидроксамовая кислота	1–7	2.5–5.5
Железо(II)*	1,10-Фенантролин	1–5	2–3
Ванадий(V)	Салицилгидроксамовая кислота	2–3.5	0.5–2
Смешанные кремний-титановые ксерогели (Si-Ti)			
Титан(IV)	Пероксид водорода	0.5–1 М	3–10
	Аскорбиновая кислота	H ₂ SO ₄	4–7
	Галловая кислота	3.5–6	4–7.5
	Кофейная кислота	3.3–5.8	4.5–7.5
	Рутин	3–5.5	6–8
	Кверцетин	3–8	6–8
	Дигидрокверцетин	3–6	4.5–7.5
	Салицилат	3.5–5.8	1.5–2.5
	Салициламид	<2.5	1.5–2.5
	Метилсалицилат		7–8
	Пирокатехиновый фиолетовый		6.5–7.5
	Эриохромцианин		1–2
Хромазуrol		2–3.5	

* Получено восстановлением в присутствии антиоксидантов.

Значения Φ_{Me} находили экспериментально, после выявления максимума поглощения комплекса, образующегося в фазе модифицированного ксерогеля и выбора оптимального значения pH образования комплексов в фазе модифицированных ксерогелей.

Для этого изучали зависимости оптической плотности модифицированных ксерогелей от концентраций неорганического или органического соединения – потенциального лиганда в растворе. Φ_{Me} рассчитывали, как

$$\Phi_{Me} = \frac{A_i}{A_{изб} - A_i},$$

где A_i – значение оптической плотности ксерогеля в максимуме светопоглощения продукта реакции после контакта с определенной концентрацией лиганда, а $A_{изб}$ – значение оптической плотности ксерогеля в максимуме светопоглощения

продукта реакции после контакта с избытком лиганда и, таким образом, содержащего полностью связанный в комплекс иммобилизованный ион металла. Равновесные концентрации лигандов ([L]) в растворах после контакта с ксерогелями, содержащими ионы металлов, определяли спектрофотометрически по заранее установленным градуировочным зависимостям.

С использованием метода наименьших квадратов полученные экспериментальные данные в координатах $\lg \Phi_{Me}$ от $\lg [L]$ были аппроксимированы прямыми, тангенсы углов наклона которых позволили определить составы образующихся комплексов, а точки пересечения с осью ординат – значения условных констант равновесия реакций.

Соотношения металл : лиганд в комплексных соединениях, образованных в фазе модифицированных ксерогелей, и условные константы равновесия

Таблица 7. Составы комплексных соединений (M : L) в фазе ксерогелей с иммобилизованными ионами металлов и в растворе и константы равновесия ($\lg K_{Me}$) гетерогенных реакций комплексообразования с участием ксерогелей с иммобилизованными ионами металлов [1, 11–16, 19]

Иммобилизованный катион	Лиганд	Состав комплексных соединений (M : L)		$\lg K_{Me}$
		раствор	ксерогель	
Ксерогели, допированные ионами металлов (M-Si)				
Медь(II)	4-(2-Пиридилазо)резорцин	1 : 1	1 : 1	2.2
Кобальт(III)	1-Нитрозо-2нафтол	1 : 3	1 : 3	11.8
Железо(III)	Салицилгидроксамовая кислота	1 : 3	1 : 1	2.7
	Фенилгидроксамовая кислота	1 : 2	1 : 2	6.8
Смешанные кремний-титановые ксерогели (Si-Ti)				
Титан(IV)	Пероксид водорода	1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4	1 : 1	3.4
	Аскорбиновая кислота		1 : 1	3.4
	Галловая кислота	1 : 1, 1 : 2, 1 : 3	1 : 1	3.7
	Кофейная кислота	1 : 2, 1 : 3	1 : 0.5	2.5
	Рутин	1 : 1	1 : 1	2.2
	Кверцетин	1 : 1	1 : 1	3.2
	Дигидрокверцетин	1 : 1, 1 : 2	1 : 1	4.3
	Пирокатехин		1 : 1	3.4
	Салицилат	1 : 1	1 : 0.5	2.0
	Салициламид		1 : 1	2.9
	Метилсалицилат		1 : 1	3.4
	Пирокатехиновый фиолетовый		1 : 1	4.1
	Эриохромцианин		1 : 1	3.1
Хромазуrol				

весия гетерогенных реакций комплексообразования приведены в табл. 7. На примере изученных 18 систем установлено, что для большинства из них в фазе модифицированных ксерогелей образуются комплексы с соотношением металл : лиганд 1 : 1, что может быть связано с пространственными затруднениями при образовании комплекса в фазе модифицированных ксерогелей [1, 11–16, 19]. Для систем салициловая кислота–Si–Ti и кофейная кислота–Si–Ti обнаружено образование комплексов другого состава взаимодействия сразу с двумя атомами титана, входящего в состав кремний-титановых ксерогелей [15].

Для полифенолов устойчивость комплексов уменьшается в следующем ряду: дигидрокверцетин > галловая кислота > пирокатехин > кверцетин > дофамин > кофейная кислота > рутин [13]. Устойчивость комплексов салициловой кислоты меньше, чем устойчивость комплексов ее производных. Для трифенилметановых красителей устойчивость комплексов уменьшается в следую-

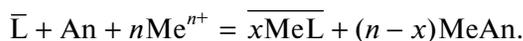
щем ряду: пирокатехиновый фиолетовый > хромазуrol > эриохромцианин (табл. 7) [19].

Разработанные нами способы нековалентной иммобилизации ионов металлов в результате их включения в ксерогели на основе оксида кремния и синтеза смешанных ксерогелей на основе оксидов кремния и титана обеспечивают надежное закрепление ионов металлов. При этом, что очень важно, иммобилизованные ионы металлов сохраняют способность к образованию комплексов с потенциальными лигандами. Ксерогели, модифицированные ионами металлов, использованы в качестве чувствительных материалов для определения пероксида водорода и органических соединений.

Конкурирующее комплексообразование изучено в системах на основе иммобилизованных аналитических реагентов (L-Si) и кремний-титановых ксерогелей (Si-Ti).

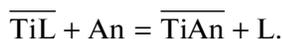
Изучено взаимодействие в следующих системах на основе иммобилизованных лигандов: AP1–Si–

цирконий(IV)–фторид, AP1–Si–алюминий–фторид, ализариновый красный–Si–цирконий(IV)–фторид, KO–Si–цирконий(IV)–фторид, KO–Si–алюминий–фторид, ДФКон–Si–ртуть(II)–хлорид. С увеличением концентрации галогенид-ионов (An) наблюдается ослабление окраски ксерогелей, в результате взаимодействия согласно приведенной ниже схеме:



Системы – ксерогели, допированные органическими реагентами – ион металла использованы для определения фторид- и хлорид-ионов [1–3, 7].

Кремний-титановые ксерогели, модифицированные пирокатехином (Si–Ti/ПК), кофейной кислотой (Si–Ti/КК), пирокатехиновым фиолетовым (Si–Ti/ПКФ), использованы для определения фторид-ионов [17, 18], кремний-титановый ксерогель, модифицированный эриохромцианином (Si–Ti/ЭХЦ) – для определения оксалат-ионов [19]. В присутствии этих анионов происходит разрушение заранее полученных окрашенных комплексов иммобилизованного титана(IV) согласно приведенной ниже схеме:



Добавление ЦПХ к кремний-титановым ксерогелям, модифицированным трифенилметановыми соединениями (Si–Ti/ПКФ, Si–Ti/ЭХЦ, Si–Ti/ХАЗ), приводит к значительному увеличению оптической плотности ксерогелей (гиперхромный эффект). Это, по-видимому, свидетельствует об образовании в фазе кремний-титановых ксерогелей тройных соединений TiLЦПХ. Этот эффект положен в основу определения катионных ПАВ [20].

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

Ксерогели, допированные органическими аналитическими реагентами или содержащие способные к комплексообразованию ионы металлов, использованы в анализе в качестве чувствительных материалов для твердофазно-спектрофотометрических (ТФС), визуально-колориметрических определений (Виз) и в варианте индикаторных трубок (ИТ). Золь-гель пленки, модифицированные аналитическими реагентами, применены в качестве чувствительных зон печатных электродов для определения ионов металлов в варианте инверсионной вольтамперометрии [1–3, 5–22].

Критериями выбора систем для разработки ТФС-определений являлись высокий молярный коэффициент светопоглощения окрашенного соединения, образующегося в фазе модифицированного ксерогеля, достаточная селективность и высокая скорость достижения гетерогенного равно-

весия в системе чувствительный материал–анализируемый раствор. Одним из основных требований к индикаторным порошкам для Виз-определения являлась также высокая контрастность реакции [1–3, 5, 7–9, 11–20].

В основе метода ИТ лежит пропорциональность между длиной окрашенной зоны чувствительного материала, помещенного в индикаторную трубку, и концентрацией определяемого компонента. Основным достоинством этого подхода является возможность достоверного тест-определения содержания веществ не по степени изменения окраски или ее тона (как в большинстве тест-методов), а по легко измеряемой длине окрашенной зоны.

В результате наших исследований по изучению использования модифицированных ксерогелей в качестве индикаторных порошков метод ИТ развит в отношении анализа растворов. Сформулированы требования к гетерогенным реакциям: показано, что чувствительность определений зависит от содержания реагента в чувствительном материале, геометрических параметров индикаторных трубок и режима осуществления определения [1–3, 6, 7, 9, 10, 14, 21].

Ниже приведена краткая информация по использованию модифицированных ксерогелей для определения ионов металлов, неорганических и органических соединений в различных объектах.

Определение ионов металлов. В основу определений положены гетерогенные реакции комплексообразования с иммобилизованными аналитическими реагентами в фазе ксерогелей и золь-гель пленок на основе оксида кремния. На основании изучения влияния содержания иммобилизованных аналитических реагентов в модифицированных ксерогелях, условий проведения аналитических реакций и способа регистрации аналитического сигнала разработаны методики ТФС-, Виз- и ИТ-определений [1–3, 6–10, 21]. Золь-гель пленки, допированные Фен, ДП, ХАЗ и ЭХЦ, изучены в качестве индикаторных зон планарных электродов для инверсионных вольтамперометрических определений (ИВА) железа в разных объектах [22, 23].

Аналиты, чувствительные материалы и способ регистрации аналитического сигнала приведены в табл. 8 [1–3, 6–10, 21–23].

Определение органических соединений и пероксида водорода. В основу определений аскорбиновой кислоты, салициловой кислоты и ее производных, полифенолов, гидроксамовых кислот, пероксида водорода, а также нафтолов и сложных эфиров после дериватизации положены гетерогенные реакции комплексообразования с иммобилизованными ионами металлов [1–3, 5, 11–20]. Ксерогели, допированные кобальтом(III), использованы для определения нафтолов после нитрозирования [1, 11], железом(III) – для определения гидроксамо-

Таблица 8. Использование ксерогелей с иммобилизованными лигандами в качестве чувствительных материалов [1–3, 6–10, 21–23]

Аналит	Материал (дополнительные вещества)	Способ, диапазон определяемых содержаний
Ag	СХФАР-Si	ТФС, 0.5–8.0 мг/л
Cd	ББТ-Si	ТФС, 0.02–0.20 мг/л Виз, 0.001–0.050 мг/л ИТ, 0.1–3.0 мг/л
Mn	ПАН-Si	ТФС, 0.07–2.00 мг/л Виз, 0.5–5.0 мг/л
Mo(IV)	ЛГ-Si	ТФС, 0.2–6.0 мг/л
Pb	ХП1-Si (йодид-ионы)	ТФС, 0.01–4.0 мг/л
Ni	ПАН-ЦПХ-Si	ТФС, 0.1–2.0 мг/л ИТ, 0.1–30.0 мг/л
Zn	ПАР-ЦПХ-Si	ТФС, 0.1–4.5 мг/л
Fe	КО-Si ХАЗ-ЦПХ-Si	ИТ, 0.05–0.5; 0.5–5.0; 5–50 мг/л ТФС, 0.08–5.00 мг/л Виз, 0.1–4.0 мг/л ИТ, 0.3–25.0; 0.2–20.0 мг/л
	Фен-Si	ИВА, предел обнаружения 0.02 мг/л, концентрирование 60 с
Cu	ХАЗ-ЦПХ-Si	Виз, 0.05–4.00 мг/л
	ББТ-Si	Виз, 0.004–1.50 мг/л
	ПАН-Si	ИТ, 0.1–3.0; 3–30; 30–65 мг/л
	ЦНК-ЦПХ-Si	ИТ, 0.2–10.0 мг/л
	ЭХЦ-ЦПХ-Si	ИТ, 0.6–5.0; 0.3–3.0 мг/л
Co(II)	ПАР-ЦПХ-Si	ИТ, 0.1–10.0 мг/л
Хлорид-ионы	ДФКон-Si (ртуть(II))	ТФС, 1.0–30.0 мг/л Виз, 3–20 мг/л ИТ, 20.0–200.0 мг/л
Фторид-ионы	КО-Si (цирконий(IV))	ТФС, 0.5–10.0 мг/л Виз, 1–10 мг/л

вых кислот и сложных эфиров после гидроксамации [1, 12]. Реакции комплексообразования титана(IV), входящего в состав кремний-титановых ксерогелей, являются основой для определения пероксида водорода, полифенолов, салициловой кислоты и ее производных [13–16]. Кремний-титановые ксерогели, модифицированные ПКФ, использованы для определения ЦПХ [20]. Допированный железом(III) кремний-титановый ксерогель в присутствии 1,10-фенантролина предложен в качестве чувствительного материала для ТФС-определения общего содержания полифенолов в напитках. Определение основано на восстановлении железа(III) до железа(II) в фазе ксерогеля в присутствии полифенолов и последующем образовании интенсивно окрашенных комплексов в фазе модифицированных ксерогелей [5].

На основании изучения влияния содержания иммобилизованных ионов металлов в модифицированных ксерогелях, условий проведения аналитических реакций и способа регистрации аналитического сигнала разработаны методики ТФС-, Виз- и ИТ-определений. Аналиты, чувствительные материалы и способ регистрации аналитического сигнала приведены в табл. 9 [1–3, 5, 11–16].

Определение анионов. Для определения анионов использованы ксерогели, допированные аналитическими реагентами и кремний-титановые ксерогели [1–3, 7, 17, 18].

Изучив влияние содержания аналитических реагентов в чувствительных материалах, концентрации ионов металлов в анализируемом растворе (системы фторид-ионы–цирконий(IV)–КО–Si, хлорид-ионов–ртуть(II)–ДФКон–Si) и кислотно-

Таблица 9. Использование ксерогелей с иммобилизованными ионами металлов в качестве чувствительных материалов [1–3, 5, 11–20]

Аналит	Материал	Способ, диапазон определяемых содержаний
Нафтолы	Co(III)-Si	ТФС, 0.1–4.0 мг/л
Сложные эфиры	Fe(III)-Si	ТФС, 17–450 мг/л
Салицилгидроксамовая кислота	Fe(III)-Si	ТФС, $(2.7–150) \times 10^{-5}$ М
Пероксид водорода	Si-Ti	ТФС, 0.6–15.0 мг/л ИТ, 2–37, 10–60, 16–110 мг/л
Аскорбиновая кислота	Si-Ti	ТФС, 6–110 мг/л
Галловая кислота	Si-Ti	ТФС, 3–150 мг/л
	Fe(III)-Si-Фен	ТФС, $(1.6–50) \times 10^{-5}$ М
Кофейная кислота	Si-Ti	ТФС, 0.2–50.0 мг/л
Рутин	Si-Ti	ТФС, 36–500 мг/л
Кверцетин	Si-Ti	ТФС, 63–300 мг/л
Дигидрокверцетин	Si-Ti	ТФС, 1.2–200.0 мг/л
Пирокатехин	Si-Ti	ТФС, 1.5–330.0 мг/л
Дофамин	Si-Ti	ТФС, 1–150 мг/л
Пропилгаллат	Si-Ti	ТФС, 2.1–38.2 мг/л
Салицилат	Si-Ti	ТФС, 14–685 мг/л
Салициламид	Si-Ti	ТФС, 68–1370 мг/л
Метилсалицилат	Si-Ti	ТФС, 8–714 мг/л
КПАВ (в эквивалентах ЦПХ)	Si-Ti-ПКФ	ТФС, 0.01–0.56 мМ
Фторид-ионы	Si-Ti-КК Si-Ti-Пирокатехин Si-Ti-ПКФ	ТФС, 50–200 мг/л ТФС, 100–500 мг/л ТФС, 0.05–1.0; 5.0–90.0 мг/л
Оксалат-ионы	Si-Ti-ЭХЦ	ТФС, 35–900 мг/л

сти растворов, были разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического и визуального определения хлорид- и фторид-ионов (табл. 8) [1–3, 7].

Для разработки методик определения фторид- и оксалат-ионов были выбраны условия разрушения окрашенных комплексов титана(IV), включенного в состав ксерогеля (табл. 9) [3, 17, 18].

Ксерогели, модифицированные полифенолами, были использованы для определения высоких концентраций фторид-ионов [17], а ксерогели, модифицированные ПКФ, – для определения низких концентраций фторид-ионов [18].

Интенсивно окрашенные кремний-титановые ксерогели, модифицированные эриохромцианином Si-Ti-ЭХЦ, в присутствии оксалат-ионов обесцвечиваются из-за образования неокрашенных комплексов оксалат-ионов с титаном(IV), входящим в состав чувствительных материалов. Выбраны условия твердофазно-спектрофотомет-

рического определения оксалат-ионов в овощах и зелени [19].

Результаты применения разработанных методик определения ионов металлов, неорганических и органических соединений в биологических жидкостях, фармацевтических препаратах, дезинфицирующих и гигиенических средствах, пищевых продуктах, объектах окружающей среды и технологических растворах приведены в табл. 10. Правильность определения проверена сравнением результатов анализа реальных объектов с данными, полученными при использовании других методов и методом введено–найденно [1–3, 5–22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изучения комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей определены условия протекания 87 гетерогенных реакций комплексообразования и максимумы поглощения комплексов, образующихся в фазе моди-

Таблица 10. Примеры использования модифицированных ксерогелей в анализе биологических жидкостей, фармацевтических препаратов, дезинфицирующих и гигиенических средств, пищевых продуктов, объектов окружающей среды и технологических растворов [1–3, 5–22]

Аналит	Чувствительный материал (способ)	Объект анализа	Найдено	
			чувствительный материал	другим методом
Биологические жидкости				
Салицилат-ионы	Si-Ti (ТФС)	Сыворотка крови, мМ	0.97 ± 0.15	1.03 ± 0.05 ^а
		Моча, мМ	0.46 ± 0.07	0.42 ± 0.01 ^а
Салицилгидроксамовая кислота	Fe(III)-Si (ТФС)	Моча, мМ	0.49 ± 0.04	0.05 ^б
Фторид-ионы	Si-Ti/ПКФ (ТФС)	Слюна, мг/л	0.21 ± 0.06	0.2 ^б
Фармацевтические препараты, дезинфицирующие и гигиенические средства				
Ацетилсалициловая кислота	Si-Ti (ТФС)	Таблетки, мг/таб	510 ± 20	500 ^в
Аскорбиновая кислота	Si-Ti (ТФС)	Таблетки, мг/таб	264 ± 44	300 ^в
Дофамин	Si-Ti (ТФС)	Раствор, мг/л	4.8 ± 0.5	5.0
Метилсалицилат	Si-Ti (ТФС)	Мазь, мг/г	123 ± 8	128 ^в
Дигидрокверцетин	Si-Ti (ТФС)	Таблетки, мг/таб	28.9 ± 0.4	25 ^в
Пероксид водорода	Si-Ti (ИТ)	Дезинфицирующий раствор, г/л	50 ± 1	50 ^в
КПАВ (экв. ЦПХ)	Si-Ti/ПКФ (ТФС)	Дезинфицирующий раствор, %	0.050 ± 0.009	0.05 ^в
Фторид-ионы	Si-Ti/КК (ТФС)	Зубная паста, %	0.11 ± 0.01	0.1 ^в
		Ополаскиватель для рта, %	0.030 ± 0.001	0.03 ^в
Пищевые продукты				
Антиоксидантная активность (экв. Галловой кислоты)	Fe(III)-Si-Ti-Фен (ТФС)	Черный чай, мМ	0.16 ± 0.02	0.15 ± 0.01 ^а
Пропилгаллат	Si-Ti (ТФС)	Подсолнечное масло, мг/кг	183 ± 9	190 ± 3 ^г
		Печенье, мг/кг жира	46 ± 15	44 ± 2 ^г
Оксалат-ионы	Si-Ti/ПКФ (ТФС)	Щавель, мг/100 г	1079 ± 158	995 ± 24 ^г
		Петрушка, мг/100 г	782 ± 80	835 ± 17 ^г
Fe(III)	КО-Si (ИТ)	Молоко, мг/л	5.1 ± 0.4	4.7 ^а
	ХАЗ-ЦПХ-Si (ИТ)	Вода, мг/л	0.20 ± 0.02	0.21 ^а
Cu	ЦНК-ЦПХ-Si (ИТ)	Виноград, мг/кг	5.0 ± 0.5	4.4 ^д
Zn	ПАР-ЦПХ-Si (ТФС)	Горох, мг/кг	33 ± 2	35.7 ^д
		Говядина, мг/кг	60 ± 4	60.0 ^д
Объекты окружающей среды, технологические растворы				
Ni	ПАН-ЦПХ-Si (ТФС)	Технологический раствор, %	62 ± 3	65 ^д
Zn	ПАР-ЦПХ-Si (ТФС)	Почва, мг/кг	55 ± 2	53 ^е
Fe(III)	КО-Si (ТФС)	Природная вода, мг/л	5,1 ± 0,4	4.7 ^д
Cu	ПАН-Si (ТФС)	Удобрение, мг/л	50 ± 5	54 ^д

^а Найдено спектрофотометрически, ^б метод “введено-найденно”, ^в указано производителем, ^г найдено с использованием ВЭЖХ, ^д найдено с использованием пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии, ^е найдено с использованием инверсионной вольтамперометрии.

фицированных ксерогелей. Описан подход для определения состава образующихся в фазе модифицированных ксерогелей комплексов и соответствующих констант равновесия гетерогенных реакций. Возможности подхода продемонстрированы результатами изучения комплексообразования в б1 системе как с участием иммобилизованных лигандов, так и иммобилизованных ионов металлов. Установлено, что для систем, для которых в растворе характерно образование комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2, в иммобилизованном состоянии в фазе модифицированных ксерогелей изменения состава образующихся комплексов не наблюдается. В тех системах, для которых в растворе характерно образование комплексов состава 1 : 3 и 1 : 4, в фазе модифицированных ксерогелей число лигандов, координирующихся вокруг центрального атома при комплексообразовании, уменьшается. Продемонстрирована перспективность использования модифицированных ксерогелей в качестве чувствительных материалов определения ионов металлов, неорганических и органических соединений, в биологических жидкостях, фармацевтических препаратах, дезинфицирующих и гигиенических средствах, пищевых продуктах, объектах окружающей среды и технологических растворах.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моросанова Е.И. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 2001. 32 с.
2. Morosanova E.I. // Talanta. 2012. V. 102. P. 114.
3. Моросанова Е.И. // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 11. С. 818.
4. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Золотов Ю.А. и др. // Журн. аналит. хим. 2000. Т. 55. № 12. С. 12650.
5. Morosanova M.A., Chaikun K.V., Morosanova E.I. // Materials. 2021. V. 14. № 8. P. 2019.
6. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Никулин И.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 5. С. 539.
7. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Мышлякова О.В. и др. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 3. С. 320.
8. Моросанова Е.И., Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 5. С. 499.
9. Азарова Ж.М., Золотов Ю.А., Моросанова Е.И. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 714.
10. Моросанова Е.И., Азарова Ж.М., Золотов Ю.А. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 7. С. 3.
11. Великородный А.А., Моросанова Е.И. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 8. С. 807.
12. Morosanova M.A., Kovalev V.A., Morosanova E.I. // Gels. 2021. V. 7. № 3. P. 143.
13. Моросанова Е.И., Беляков М.В., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 1. С. 17.
14. Моросанова Е.И., Беляков М.В., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 2. С. 186.
15. Morosanova M.A., Morosanova E.I. // Chem. Cent. J. 2015. V. 9. P. 64.
16. Morosanova M.A., Morosanova E.I. // Anal. Methods. 2016. V. 8. P. 8092.
17. Morosanova M.A., Morosanova E.I., Anisimov D.I. et al. // Curr. Anal. Chem. 2015. V. 11. P. 291.
18. Моросанова М.А., Самоделов З.В., Моросанова Е.И. // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 4. С. 357.
19. Morosanova M.A., Samodelov Z.V., Morosanova E.I. // Sensors. 2018. V. 18. P. 864.
20. Моросанова М.А., Моросанова Е.И. // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 1. С. 59.
21. Morosanova E.I., Kuz'min N.M., Zolotov Yu.A. // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 357. P. 853.
22. Моросанова Е.И., Стожко Н.Ю., Колядина Л.И. и др. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 960.
23. Стожко Н.Ю., Колядина Л.И., Моросанова Е.И. и др. // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 3. С. 14.