- Castillo J., Gaspar S., Leth S. et al. // Sensors Actuators B. -2004. -102. -P. 179—194.
- Nistor C., Emneus J. // Waste Management. -1999.
  -19. -P. 147—170.
- 3. Mehrvar M., Abdi M. // Anal.Sci. -2004. -20. -P. 1113—1126.
- 4. Quinn D.M. // Chem. Rev. -1987. -87. -P. 955-979.
- 5. Никольская Е.Б., Евтюгин Г.А. // Журн. аналит. химии. -1992. -47. -С. 1358—1378.
- 6. Goodson L.H., Jacobs W.B., Davis A.W. // Anal. Biochem. -1973. -51. -P. 362-367.
- 7. Aldridge W.N. // Biochem. J. -1950. -46. -P. 451-456.
- 8. Marty J.-L., Garcia D., Rouillon R. // Trends in AC. -1995. -14. -P. 329—333.
- 9. Skladal P. // Food Technol. Biotechnol. -1996. -34. -P. 43--49.
- 10. Jaffrezic-Renault N. // Sensors . -2001. -1. -P. 60-74.
- 11. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Ризаева Е.П. и др. // Журн. аналит. химии. -1999. -54. -С. 973—982.
- Ivanov A.N., Evtugyn G.A., Gyurcsanyi R.E. et al. // Anal. Chim. Acta. -2000. -404. -P. 55–65.
- Ivanov A., Evtugyn G., Budnikov H. et al. // Anal. Bioanal. Chem. -2003. -377. -P. 624—631.
- 14. Snejdarkova M., Svobodova L., Evtugyn G. et al. // Anal. Chim. Acta. -2004. -514. -P. 79-88.

Казанский государственный университет

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань

- Evtugyn G.A., Rizaeva E.P., Stoikova E.E., Budnikov H.C. // Electroanalysis. -1997. -14. -P. 1124—1128.
- 16. Karyakin A.A., Lukachova L.V., Karyakina E.E. et al. // Anal. Commun. -1999. -36. -P. 153—156.
- 17. Матерова Е.А., Никольская Е.Б. // Успехи химии. -1980. -69. -С. 1937—1944.
- 18. Sotiropoulou S., Vamvakaki V., Chaniotakis N.A. // Biosens. Bioelectron. -2005. -20. -P. 1674—1679.
- 19. Gogol E.V., Evtugyn G.A., Marty J.L. et al. // Talanta. -2000. -53. -P. 379-389.
- Dzyadevych S.V., Soldatkin A.P., Chovelon J.-M. // Anal. Chim. Acta. -2002. -459. -P. 33—38.
- 21. Tran-Minh C., Pandey P.C., Kumaran S. // Biosens. Bioelectron. -1990. -5. -P. 461-471.
- 22. Skladal P. // Anal. Chim. Acta. -1992. -269. -P. 281-287.
- 23. Rippeth J.J., Gibson T.D., Hart J.P. et al. // Analyst. -1997. -122. -P. 1425—1429.
- 24. Jaffrezic-Renault N., Martelet C., Clechet P. et al. // Sensors Materials. -1996. -8. -P. 161—167.
- 25. Bernabei M., Cremisini C., Mascini M., Palleschi G. // Anal. Lett. -1991. -24. -P. 1317—1332.
- 26. Vakurov A.A., Simpson C.E., Daly C.L. et al. // Biosens. Bioelectron. -2004. -20. -P. 1118—1125.
- 27. Navarro S., Oliva J., Barba A. et al. // J. Agriculture Food Chem. -2000. -48. -P. 3537-3541.

Поступила 23.05.2005

УДК 543.54:547.562.1

## В.Н. Зайцев, В.А. Халаф, Г.Н. Зайцева, С.А. Алексеев

## ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННЫЙ КРЕМНЕЗЕМ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В качестве твердофазного экстрагента фенола предложено использование кремнезема, содержащего на поверхности ковалентно закрепленные группы неионогенного поверхностно-активного соединения — полиоксиэтилированного изооктилфенола (TX-SiO<sub>2</sub>). Установлено, что фенол количественно извлекается на TX-SiO<sub>2</sub> в форме ионного ассоциата (ИА) 4-нитрофенилазофенолята с катионом цетилтриметиламмония. При этом емкость по фенолу в области Генри составляет 2.3 мг/г сорбента, а коэффициенты распределения фенола достигают значений 3.4·10<sup>4</sup> см<sup>3</sup>/г.

В настоящее время определение фенола в воде на уровне ПДК (0.001 мг/л) возможно лишь после его экстракционного или сорбционного концентрирования [1, 2]. Сорбционное концентрирование считается более перспективным, чем экстракционное, так как позволяет проводить извлечение аналита в динамических условиях из больших объемов проб [3]. Для сорбционного концентрирования фенола и его производных применяют сополимеры [4, 5], иониты типа ХАД-4 [6], химически модифицированные кремнеземы (XMK) [7, 8] и др. Однако все перечисленные адсорбенты неселективны. Например, для твердофазной экстракции фенолов описано применение кремнезема с ковалентно закрепленными группами октадецилсилана [9], хотя очевидно, что на указанном XMK адсорбируется большинство растворенных в воде органических соединений. Кроме того, из-за высокой дисперсности твердофазного экстрагента фенол в адсорбированном состоянии подвергается быстрому химическому окислению [10], что приводит к ис-

© В.Н. Зайцев, В.А. Халаф, Г.Н. Зайцева, С.А. Алексеев, 2005

кажению результатов анализа. Поэтому при сорбционном концентрировании фенолов проблема консервирования пробы стоит более остро, чем при экстракционном [10]. Перспективно проводить сорбционное концентрирование не самого фенола, а его стабилизированных производных. Известно, что фенол взаимодействует с солью 4-нитрофенилдиазония (4-НФД) с образованием интенсивно окрашенного азосоединения, которое в свою очередь образует ионный ассоциат (ИА) с катионными поверхностноактивными веществами (ПАВ) [11]. Селективность взаимодействия фенола с солями арилдиазония и стабильность ИА являются предпосылками для разработки методики анализа фенолов в воде, которая включает консервирование пробы путем переведения фенолов в устойчивую к окислению форму с последующим отделением образовавшегося продукта подходящим твердофазным экстрагентом (ТЭ). Описано применение в качестве ТЭ ИА пенополиуретана [11]. Однако неточная воспроизводимость результатов при синтезе пенополиуретанов, их плохие механико-химические свойства и неселективность требуют поиска других, более технологичных ТЭ. В данной работе в качестве адсорбента, способного обратимо и селективно экстрагировать ИА из водных растворов, предложен новый ХМК, содержащий на поверхности ковалентно закрепленные группы полиоксиэтилированного изооктилфенола (TX-SiO<sub>2</sub>). Предлагаемый ТЭ обладает амфифильной природой, так как содержит на своей поверхности как гидрофильные (оксиэтильные и диольные) так и гидрофобные (изооктилфенольные) группы. Амфифильность поверхности предлагаемого ТЭ может повышать селективность его взаимодействия с ИА и понижать неспецифическую сорбцию гидрофобных органических соединений. Интенсивная окраска ИА делает предлагаемый метод перспективным для разработки тест-метода визуального мониторинга степени загрязнения воды фенолом на месте отбора.

Тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония синтезировали по методике [12], 4-нитрофенилазофенолят и его ионный ассоциат (ИА) с катионом цетилтриметиламмония — согласно методике [11].

4-Нитроанилин (х.ч.), нитрит натрия (х.ч.), этиловый спирт (х.ч.), диэтиловый эфир (х.ч.), раствор концентрированной HCl (х.ч.) и 40 %-й водный раствор H[BF<sub>4</sub>], Triton X-100 (Fluka), ацетонитрил (х.ч.) и изопропиловый спирт (х.ч.) использовали без дополнительной очистки.

(3-(2,3-Эпоксипропокси)-пропил)-триметоксисилан (Merck) перегоняли в вакууме непосредственно перед использованием, толуол абсолютизировали, как описано в работе [13].

Исходный раствор фенола, 1 мг/мл, предварительно очищенного возгонкой, готовили согласно [14]. Растворы меньших концентраций получали разбавлением исходного непосредственно перед использованием.

Растворы 1 М карбоната натрия (х.ч.),  $10^{-3}$  М цетилтриметиламмония бромида (ЦТАВг) (Merck), 0.02 М тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония (4-НФД) готовили растворением их точных навесок в воде.

Для приготовления всех водных растворов использовали дважды дистиллированную воду.

рН растворов контролировали на Иономере И-130. Оптическую плотность растворов измеряли на КФК-2. Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 (Carl Zeiss Jena) в видимой области (400-700 нм) в кварцевых кюветах (l=1 см). Спектры диффузного отражения окрашенных сорбентов регистрировали на Densitometer CS-9301PC (Shimadzu) относительно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области 200-700 нм. ИК-спектры с преобразованием Фурье записывали в таблетках без наполнителя на спектрометре Nexus-470 фирмы Termo-Nicolet. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1500 D системы Паулик-Паулик-Эрдей (Венгрия) при атмосферном давлении с использованием открытых платиновых тиглей и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве эталона сравнения. Скорость нагревания составляла 10 град/мин в интервале 20—800 °С, навеска сорбента — 100—300 мг.

Концентрацию функциональных групп на поверхности эпоксипропоксипропил кремнезема (Epoxy-SiO<sub>2</sub>) рассчитывали по формуле:

$$C_{\rm L}$$
 (ммоль/г) =  $\frac{\Delta m}{M_{\rm r} \cdot g}$ ,

где  $\Delta m$  — потеря массы XMK в интервале температур 200—700 °С (г), которая соответствует термическому разложению органических фрагментов;  $M_r$  — молярная масса 2,3-эпоксипропоксипропильной группы; g — навеска сорбента (г). Определение концентрации закрепленного на SiO<sub>2</sub> полиоксиэтилированного изооктилфенола (TX-SiO<sub>2</sub>) проводили по той же формуле, где  $\Delta m$  — разность потери массы между TX-SiO<sub>2</sub> и Ероху-SiO<sub>2</sub>, а  $M_r$  — средняя молярная масса Triton X-100 (x = 10).

Синтез кремнезема с ковалентно закрепленными группами полиоксиэтилированного изооктилфенола проводили следующим образом. Силохром С-120 (фракция 300—500 мкм) прокаливали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 6 ч. После этого к 10 г силохрома в 50 мл толуола прибавляли 4.53 ммоль (1 см<sup>3</sup>) (3-(2,3-эпоксипропокси)-пропил)-триметоксисилана. Полученную суспензию кипятили при перемешивании в течение 10 ч в атмосфере аргона (для предотвращения возможного гидролиза эпокси-групп). Твердую фазу отделяли, промывали в атмосфере аргона толуолом (15 ч в аппарате Сокслета). Полученный Ероху-SiO<sub>2</sub> высушивали при 100 °С в вакууме. К 2 г Ероху-SiO<sub>2</sub> в 20 мл толуола прибавляли 5 мл Triton X-100 и выдерживали при t=110 °C в течение 10 ч. Твердую фазу отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом 15 ч в аппарате Сокслета. После высушивания в сушильном шкафу при t=110 °С получали ТХ-SiO<sub>2</sub>.

Концентрацию фенола в растворе определяли фотометрически по поглощению ИА [11]. Степень извлечения фенола и сорбционную емкость TX-SiO<sub>2</sub> по нему рассчитывали по остаточной концентрации фенола в воде или по его

содержанию в ацетонитрильном элюате. ИА элюировали с  $TX-SiO_2$ ацето- нитрилом в динамическом режиме. Для этого 0.03 г  $TX-SiO_2$ помещали в стеклянную колонку (h=2 мм, d=5 мм) и пропускали элюент со скоростью 1 мл/мин Коз

элюент со скоростью 1 мл/мин. Коэффициенты распределения ( $D_g$ , мл/г) и концентрирования (K) рассчитывали, как описано в работе [15].

Сорбционные характеристики TX-SiO<sub>2</sub> исследовали в статическом режиме. Для этого к 0.03 г TX-SiO<sub>2</sub> приливали раствор ИА и перемешивали в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия. Степень извлечения (R, %) ИА на TX-SiO<sub>2</sub> изучали в зависимости от времени контакта фаз ( $\tau$ =0—15 мин), объема реакционной смеси (V=25—1000 мл), концентрации определяемого вещества ( $C_{\phi}$ =4.2·10<sup>-4</sup>—2.5·10<sup>-6</sup> М), массы сорбента (m=0.02 —0.06 г).

Многие ароматические соединения (например, фенолы, амины) необратимо взаимодействуют с солями 4-нитрофенилдиазония, образуя азосоединения. Однако только продукты азосочетания фенолов дают с катионными ПАВ устойчивые ионные ассоциаты, аналогичные ИА, представленному на схеме:

$$O_2 N \xrightarrow{\frown} N = N \xrightarrow{\frown} O \xrightarrow{\bullet} O \xrightarrow{\bullet} C_{16} H_{33}$$
(1)

Благодаря наличию в таком ассоциате хромофорного центра его можно использовать для фотометрического определения фенолов. Одновременное присутствие в молекуле ИА длинноцепочечного алкильного фрагмента и заряженного центра придает ему специфические свойства, отличающие его от основных сопутствующих соединений. В частности, такой ИА может иметь высокую аффинность к адсорбентам с амфифильной поверхностью. Поэтому в качестве адсорбента ИА был предложен новый ХМК, содержащий на поверхности ковалентно закрепленные группы полиоксиэтилированного изооктилфенола (TX-SiO<sub>2</sub>).

Иммобилизацию полиоксиэтилированного изооктилфенола на кремнеземе осуществляли по методу поверхностной сборки в две стадии. На первой стадии получали кремнезем, содержащий на поверхности ковалентно закрепленные эпоксигруппы, для этого его обрабатывали (3-(2,3-эпоксипропокси)-пропил)-триметоксисиланом:

$$\stackrel{\text{OH}}{\xrightarrow{}} +(CH_3O)_3Si \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} -2CH_3OH \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{Si}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{}} O \stackrel{\text{O}}{\xrightarrow{} O \stackrel$$

Известно [16], что кремнеземы с такими группами могут реагировать с аминами и спиртами, это приводит к иммобилизации последних на поверхности. Мы предположили, что полиоксиэтилированный изооктилфенол также может взаимодействовать с Epoxy-SiO<sub>2</sub> с образованием соответствующего XMK:



Прохождение реакции по схемам (2) и (3) контролировали ИК-спектроскопически и термогравиметрически. Данные ИК-спектроскопии указывают на прохождение реакции иммобилизации (3-(2,3-эпоксипропокси)-пропил)-триметоксисилана по схеме (2). Так, в ИК-спектре Ероху-



Рис. 1. Нормированные ИК-спектры: Epoxy-SiO<sub>2</sub> (1); TX-SiO<sub>2</sub> (2); TX-SiO<sub>2</sub> после сорбции ИА (3).

SiO<sub>2</sub> наблюдаются полосы поглощения, характерные для валентных и деформационных колебаний алкильных фрагментов: v(C–H) при 2850 —2950 и v(C–H) 1460 см<sup>-1</sup> соответственно (рис. 1). В ИК-спектре TX-SiO<sub>2</sub> интенсивность колебаний алкильных фрагментов (v(C–H)) увеличивается. Кроме того, в спектре наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний ароматического кольца (–C=C–) при 1612—1510 см<sup>-1</sup> (рис. 1), что подтверждает прохождение реакции синтеза TX-SiO<sub>2</sub> по схеме (3).

По данным термогравиметрического анализа, Epoxy-SiO<sub>2</sub> содержит 275 мкмоль эпокси-групп на грамм сорбента. При обработке Epoxy-SiO<sub>2</sub> раствором Triton X-100 только часть этих групп оксиэтилируются с образованием ТХ-SiO<sub>2</sub>. По данным термогравиметрического анализа, ТХ-SiO<sub>2</sub> содержит на поверхности лишь 25 мкмоль/г (9% от общего содержания всех привитых групп) полиоксиэтилированного изооктилфенола. При использовании TX-SiO<sub>2</sub> для извлечения ИА из воды оставшиеся на поверхности эпоксигруппы (250 мкмоль/г) гидролизуются до диольных, способствуя повышению гидрофильности сорбента. Вероятно, это может вызывать повышение селективности взаимодействия ТХ-SiO<sub>2</sub> с ИА.

В ИК-спектре TX-SiO<sub>2</sub> после сорбции ИА наблюдается значительное увеличение интенсивности полос поглощения  $v(CH_3)$  (рис. 1). Соотношение интенсивностей полос поглощения валентных колебаний CH<sub>3</sub>-групп (2962 и 2872 см<sup>-1</sup>) и –CH<sub>2</sub>– (2926 и 2853 см<sup>-1</sup>) характеризует разветвленность углеродной цепи поверхностного соединения [17]. Значительное увеличение интенсивности полос  $v(CH_3)$  указывает на адсорбцию ИА. В ИК-спектре TX-SiO<sub>2</sub> после сорбции ИА также присутствуют полосы NO<sub>2</sub>-групп

(при 1570 и 1300 см<sup>-1</sup>) (рис. 1), являющиеся фрагментом 4-нитрофенилазофенолята (схема (1)).

В видимой области спектра диффузного отражения (СДО)  $TX-SiO_2$ , через который был пропущен водный раствор фенола в присутствии 4-НФД и ЦТАВг наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 530 нм (рис. 2), то есть сорбент окрашивается в красный цвет. Эта полоса отсутствует в СДО исходного  $TX-SiO_2$ . Ее положение не совпадает с максимумом полосы поглощения продукта взаимодействия фенола с 4-НФД при 490 нм (рис. 2).

Максимум поглощения полосы TX-SiO<sub>2</sub> с адсорбированным ИА совпадает с максимумом поглощения водного раствора ионного ассоциата 4-нитрофенилазофенолята с ЦТАВг (рис. 2). Таким образом, данные СДО подтверждают результаты ИК-спектроскопических исследований и указывают на адсорбцию фенола в виде ИА 4-нитрофенилазофенолята с ЦТАВг.



Рис. 2. Нормированные спектры поглощения водных растворов 4-нитрофенилазофенолята (1); ИА (2), а также диффузного отражения TX-SiO<sub>2</sub> с адсорбированным ИА (3). На вставке — СДО 4-НФД в присутствии ЦТАВг.

ИА легко десорбируется с поверхности TX-SiO<sub>2</sub> ацетонитрилом. В то же время даже 2 M раствор HCl не приводит к десорбции аналита. Следовательно, удерживающая способность TX-SiO<sub>2</sub> по отношению к ИА объясняется гидрофобным взаимодействием адсорбент—адсорбат.

Путем измерения оптической плотности ацетонитрильного элюата показано, что время установления сорбционного равновесия в системе TX-SiO<sub>2</sub>—ИА зависит от концентрации фенола

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2005. Т. 71, № 9

в растворе. Так, для растворов с концентрацией фенола 10 мкмоль/л равновесие достигается через 10 мин. Для растворов с концентрацией 2.5 мкмоль/л фенола это время возрастает до 15 мин.

Изотерма сорбции ИА на TX-SiO<sub>2</sub> имеет Ленгмюровский вид (изотерма L-типа). При равновесных концентрациях фенола в растворе меньше 0.08 мкг/мл (0.85 мкмоль/л) она имеет участок, близкий к линейному (рис. 3). Путем аппроксимации данных изотермы найдено, что максимальное значение сорбции фенола в области Генри составляет 2.3 мг/г сорбента. Извлечение фенола в этих условиях количественное, коэффициенты распределения достигают величин 3.4·10<sup>4</sup> см<sup>3</sup>/г. Тип изотермы сорбции ИА кремнеземом TX-SiO<sub>2</sub> указывает на высокое сродство адсорбированных молекул к адсорбенту. Эксперимент подтвердил наши предположения об избирательности ТХ-SiO2 к ИА по сравнению с фенолом и 4-нитрофенилазофенолят-ионом. Действительно, фенол и 4-нитрофенилазофенолят практически не сорбируются на TX-SiO<sub>2</sub> (рис. 3, кривые 2 и 3).



Рис. 3. Изотермы сорбции ИА (1), 4-нитрофенилазофенолята (2) и фенола (3) на ТХ-SiO<sub>2</sub>.  $V_{\phi e H O \pi a} = 25 \text{ см}^3$ ,  $C (\text{K}_2 \text{CO}_3) = 0.04$ ;  $C (4-\text{H} \Phi \Pi) = 4.8 \cdot 10^{-4}$ ,  $C (\Pi \text{TABr}) = 1.3 \cdot 10^{-4}$  М; m = 0.03 г.

Степень извлечения ИА при увеличении объема водной фазы изменяется несущественно (табл. 1), что позволяет использовать предлагаемый ТЭ для концентрирования фенолов из разбавленных растворов. Значения  $lgD_g$  для TX-SiO<sub>2</sub> в этих условиях находятся в интервале 3.8—4.9.

Так как сорбционное концентрирование фенолов проводится в условиях, далеких от достижения полной емкости TX-SiO<sub>2</sub>, эффективность использования ТЭ можно повысить путем уменьшения его массы. Проведенные исследования по-

#### Таблица 1

Зависимость степени извлечения (R) и коэффициента концентрирования (K) фенола на **TX-SiO<sub>2</sub>** от объема анализируемого раствора (V) (m=0.03 г, введено фенола 9.98 мкг,  $V_{\text{ашоента}}$ =2 см<sup>3</sup>)

<i>V</i> , дм <sup>3</sup>	<i>R</i> ,%	lgD <sub>g</sub>	$K \cdot 10^3$
0.025	97.6	4.53	0.8
0.05	96.2	4.62	1.6
0.1	94.3	4.74	3.1
0.25	90.4	4.89	7.5
0.5	47.6	4.18	7.9
1.0	15.7	3.79	5.2

T		~					<b>^</b>
	а	0	Л	И	Π	а	- 2
-	~	~	••			~~	_

Зависимость степени извлечения (R) и коэффициента концентрирования (K) от массы навески **TX-SiO<sub>2</sub>** (m) ( $V=25 \text{ мл}, V_{элюента}=2 \text{ см}^3$ )

<i>т</i> , мг	Сф,	МКГ	<i>R</i> , %	$K \cdot 10^2$	
	Введено	Найдено	,		
60	9.98	9.80	98.2	4.1	
50	9.98	9.80	98.2	4.9	
40	9.98	9.78	98.0	6.1	
30	9.98	9.76	97.8	8.1	
20	9.98	6.73	67.5	8.4	

казали, что при изменении массы адсорбента от 60 до 20 мг полнота извлечения фенолов из растворов практически не изменяется (табл. 2). При этом абсолютное концентрирование достигает значений 1·10<sup>3</sup>. Установлено, что 1—90 мкг фенола в форме его ИА легко элюируется с поверхности ТЭ в раствор его обработкой 1-3 мл ацетонитрила.

Высокие количественные характеристики  $(\lg D_g \ u \ K)$  системы TX-SiO<sub>2</sub>—ИА позволили разработать методику концентрирования фенола. К 150 см<sup>3</sup> водного раствора, содержащего фенол, последовательно прибавляли 4.8 см<sup>3</sup> 0.02 М раствора НФД, 8 см<sup>3</sup> 1 М раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 25 см<sup>3</sup> 10<sup>-3</sup> М раствора ЦТАВг и воду до общего объема 200 см<sup>3</sup>. К полученному раствору добавляли 0.03 г TX-SiO<sub>2</sub> и перемешивали в течение 20 мин. Твердую фазу отделяли фильтрованием через обеззоленный фильтр с желтой линией, промывали водой, высушивали при 40 °C.

Адсорбированный ИА элюировали ацетонитрилом и определяли его содержание, как описано выше.

Полученные данные позволяют разработать методику анализа фенола, которая включает его микроэкстракцию с последующим фотометрическим определением. Высокая интенсивность окраски адсорбата на поверхности TX-SiO<sub>2</sub> делает возможным определение фенола тест-методом.

РЕЗЮМЕ. Як твердофазний екстрагент для вилучення фенолу запропоновано кремнезем з ковалентно закріпленими групами нейоногенної поверхнево-активної речовини — поліоксиетильованого ізооктилфенолу (TX-SiO<sub>2</sub>). Встановлено, що фенол кількісно вилучається на TX-SiO<sub>2</sub> у формі йонного асоціату (ЙА) 4-нітрофенілазофеноляту з катіоном цетилтриметиламонію. При цьому ємність за фенолом в області Генрі складає 2.3 мг/г сорбенту, а коефіцієнти розподілу фенолу досягають значень  $3.4\cdot10^4$  см<sup>3</sup>/г.

SUMMARY. New solid phase extractant on the base of silica modified by covalently grafted nonionic surfactant (polyoxyethylene isooctylphenyl ether) was developed for phenol extraction from water (TX-SiO<sub>2</sub>). It was stated that its quantitative extraction by the proposed TX-SiO<sub>2</sub> is conducted in the form of ion-associate of 4-nitrophenylazophenolate with cetyltrimethylammonium cation. Thus the distribution coefficients of phenol average 3.4-104 ml/g, and capacity in the Henry area comes to 2.3 mg/g.

- 1. Basova E.M., Ivanov V.M., Novikova K.V. // J. Analyt. Chem. -2002. -57, № 5. -P. 434—438.
- 2. Evtushenko Y.M., Ivanov V.M., Zaitsev B.E. // Ibid.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

-2002. -57, № 4. -P. 310—312.

- Wuilloud R.G., de Wuilloud J.C.A., Vonderheide A.P., Caruso J.A. // J. Analyt. Atom. Spectrometry. -2003. -18, № 9. -P. 1119—1124.
- 4. *Bagheri H., Saraji M. //* J. Chromatography A. -2003. -986, № 1. -P. 111—119.
- 5. Fontanals N., Puig P., Galia M. et al. // Ibid. -2004. -1035, № 2. -P. 281—284.
- 6. Tsysin G.I., Kovalev I.A., Nesterenko P.N. et al. // Separation and Purification Technology. -2003. -33. -P. 11-24.
- 7. Branyik T., Kuncova G., Paca J. // Appl. Microbiology and Biotechnology. -2000. -54, № 2. -P. 168—172.
- Hu Y.L., Zheng Y.X., Li G.K. // Analyt. Sciences. -2004. -20, № 4. -P. 667—671.
- 9. Pak V.N., Kasaritskaya O.V., Alekseeva N.V. et al. // Russian J. Phys. Chem. -2004. -78, № 11. -P. 1734—1738.
- 10. Seetharam G.B., Saville B.A. // Water Research. -2003. -37, № 2. -P. 436—440.
- 11. Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Runov V.K., Zolotov Yu. A. // Chem. Anal. (Warsaw). -1995. -40. -P. 291-298.
- Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия, 1975.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
- 14. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. -М.: Протектор, 1995.
- 15. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1998.
- Landgrebe M.E., Wu D., Walters R.R. // Anal. Chem. -1986. -58. -P. 1607—1610.
- 17. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.

Поступила 04.05.2005

### УДК 541.128+541.13+577.15

#### G.M. Telbiz, V.I. Gerda, V.G. Ilyin, N.F. Starodub

# MESOPOROUS SILICA MATERIALS AS SENSITIVE COMPONENTS FOR CHEMO- AND BIOSENSORS

Mesoporous silica various morphology have many desirable properties as separation media. There high surface area and uniform porosity make them promising hosts for sensing molecules. Possibility of creation of chemical sensors on the basis of functionalized mesoporous silica materials for selective determination of herbicide was monitored in relation to HRP/2,4-D conjugate.

The field of sensors is one of the fastest growing areas both in research and commercial fields. Most of the research work in this area is concentrated towards reducing the size of sensors and

© G.M. Telbiz, V.I. Gerda, V.G. Ilyin, N.F. Starodub , 2005