

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи

за другим (магістерським) рівнем вищої освіти

на тему: «Розробка експресної методики моніторингу забруднення поверхневих вод важкими металами»

Виконав: здобувач вищої освіти 2 курсу за
другим (магістерським) рівнем вищої освіти,
групи ЗМХТ-22
галузі знань (освітньо-професійної програми)
16 «Хімічна інженерія та біоінженерія»,
(«Радіаційний та хімічний захист»)

Людмила ТКАЧЕНКО

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Керівник Євген СЛЕПУЖНІКОВ

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Рецензент Яна ЗМАГА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Факультет (підрозділ) оперативно-рятувальних сил
Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології
Галузь знань 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія»
Спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія»
(назва)
Освітньо-професійна програма «Радіаційний та хімічний захист»
(назва)
Рівень вищої освіти другим (магістерським)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Начальник кафедри спеціальної
хімії та хімічної технології
Євген СЛЕПУЖНИКОВ
« » 20 року

ЗАВДАННЯ НА ПІДГОТОВКУ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Ткаченко Людмили Миколаївни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Розробка експресної методики моніторингу забруднення поверхневих вод важкими металами»

керівник роботи Слепужніков Євген Дмитрович, кандидат технічних наук, доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом НУЦЗ України від «28» лютого 2024 року №39

2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи: 10 травня 2024 року

3. Кваліфікаційна робота виконується на матеріалах: важкі метали, затверділий желатиновий гель, нітритно-Р-сіть, КФК-3.

4. Зміст кваліфікаційної роботи (перелік питань, які потрібно розробити):

проаналізувати шляхи надходження важких металів у навколишнє середовище, розглянути методи визначення важких металів у водному середовищі, проаналізувати тест-системи – як експрес засоби моніторингу навколишнього середовища, розробити тест-системи для визначення важких металів на основі затверділого желатинового гелю, сформулювати рекомендації щодо охорони праці.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень/слайдів):

Мультимедійна слайди у кількості – 15 шт.

6. Консультанти за розділами кваліфікаційної роботи:

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
5	Гапон Ю.К., доцент кафедри СХХТ		

7. Дата видачі завдання 28.02.2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва заходів кваліфікаційної роботи	Строк виконання заходів роботи	Відмітка про виконання
1.	Підбір джерел інформації, обґрунтування вибору дослідницьких методик	28.02.2024	
2.	Складання плану кваліфікаційної роботи	13.03.2024	
3.	Аналітичний огляд шляхів надходження важких металів у навколишнє середовище та їхнього впливу на організм людини	20.03.2024	
4.	Аналітичний огляд існуючих методів визначення важких металів у водному середовищі	04.04.2024	
5.	Аналітичний огляд існуючих тест-систем як експрес-засобів моніторингу навколишнього середовища	09.04.2024	
6.	Розробка тест-системи для визначення важких металів на основі затверділого желатинового гелю	15.04.2024	
7.	Підготовка розділу з охорони праці	19.04.2024	
8.	Оформлення звіту про виконання кваліфікаційної роботи, підготовка презентації для захисту	25.04.2024	
9.	Відправлення кваліфікаційної роботи на рецензування	30.04.2024	
10.	Представлення завершеної кваліфікаційної роботи на допуск до захисту	10.05.2024	
11.	Захист кваліфікаційної роботи	14.05.2024	

**Завдання одержав
здобувач вищої освіти**

(підпис)

Людмила ТКАЧЕНКО
(Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

**Завдання надав
керівник роботи**

(підпис)

Євген СЛЕПУЖНІКОВ
(Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

РЕФЕРАТ

Звіт про КР: 68 с., 35 рис., 4 табл., 36 джерел.

Ключові слова: важкі метали, моніторинг забруднення, тест-система, твердофазна спектрофотометрія, затверділий желатиновий гель, нітрузо-R-сіль.

Об'єкт дослідження: реакція комплексоутворення йонів металів Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III) з нітрузо-R-сіллю.

Мета роботи: розробити експресну та просту у використанні методику визначення важких металів у водному середовищі.

Стислий зміст роботи та висновки: в роботі проведено аналітичний огляд надходження важких металів у навколишнє середовище та їхнього впливу на організм людини; існуючих методів визначення важких металів у водному середовищі, зокрема за допомогою тест-систем.

Оптимізовано процес моніторингу забруднення поверхневих вод важкими металами завдяки розробці експрес-методики визначення йонів Co(II), Cu(II), Ni(II) тест- системою на основі затверділого желатинового гелю.

Область використання: пересувними хіміко-радіологічними лабораторіями підрозділів ДСНС України, у навчальному процесі НУЦЗ України.

ABSTRACT

QW report: 68 pages, 35 figures, 4 tables, 36 appendixes.

Keywords: heavy metals, pollution monitoring, test system, solid phase spectrophotometry, hardened gelatin gel, nitroso-R-salt..

Object of research: reaction of complexation of metal ions Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III) with nitroso-R-salt.

Purpose of the study: to develop an express and easy-to-use method for the determination of heavy metals in the water environment.

Summary of the work and conclusions: : the work carried out an analytical review of the entry of heavy metals into the environment and their impact on the human body; existing methods for determining heavy metals in the aquatic environment, in particular with the help of test systems.

The process of monitoring surface water contamination by heavy metals was optimized thanks to the development of an express method for determining Co(II), Cu(II), Ni(II) ions with a test system based on hardened gelatin gel.

Scope of application: mobile chemical and radiological laboratories of the units of the State Emergency Service of Ukraine, in the educational process of National university of civil defence of Ukraine.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	9
ВСТУП	10
1. ВАЖКІ МЕТАЛИ ЯК ХІМІЧНІ КОНТАМІНАНТИ	12
1.1. Шляхи надходження важких металів у навколишнє середовище	12
1.2. Вплив важких металів на організм людини	14
2. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ	17
2.1. Електрохімічні методи	17
2.2. Екстракційно-фотометричні методи	19
2.3 Спектрофотометрія	19
2.4. Атомно-абсорбційна спектроскопія	20
3. ТЕСТ-СИСТЕМИ – ЕКСПРЕС-ЗАСОБИ МОНІТОРИНГУ ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬО-ГО СЕРЕДОВИЩА	21
3.1 Твердофазні реагенти в хімічному аналізі	22
3.2. Оптично прозорі матеріали для отримання твердофазних тест-систем	23
3.2.1. Синтетичні полімерні матеріали	24
3.2.2. Кремнеземні сорбенти	25
3.2.3. Желатин	26
4. РОЗРОБКА ТЕСТ-СИСТЕМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ ЗАТВЕРДІЛОГО ЖЕЛАТИНОВОГО ГЕЛЮ	28
4.1. Застосування затверділого желатинового гелю в хімічному аналізі	28
4.2. Вплив організованих середовищ на кислотно-основні властивості іммобілізованих реагентів	29
4.3. Вплив організованих середовищ на комплексоутворюючі властивості іммобілізованих реагентів	32

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08			
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата				
Розроб.		Ткаченко Л.М.			Розробка експресної методики моніторингу забруднення поверхневих вод важкими металами	Літ.	Лист	Листів
Перев.		Слепужніков Є.Д.					6	68
Н. Контр.		Скородумова О.Б.						
Затвердив		Слепужніков Є.Д.						

4.4. Нітрузо- <i>R</i> -сіль як аналітичний реагент	35
4.5. Роль цетилпіридиній хлориду в досліджуваній системі	37
4.6. Устаткування, реактиви і матеріали	40
4.7. Імобілізація індикатора і металокомплексів в желатинових плівках	41
4.8. Вибір оптимальних умов іммобілізації нітрузо- <i>R</i> -солі та металокомплексів у желатинових плівках	42
4.9. Аналіз одержаних результатів	50
5. ОХОРОНА ПРАЦІ	62
ВИСНОВКИ	64
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ	65

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АПАР – аніонна поверхнево-активна речовина.

ІЕТ – ізоелектрична точка.

КПАР – катіонна поверхнево-активна речовина.

НПАР – неіонна поверхнево-активна речовина.

НРС – нітрузо-*R*-сіль.

ЦПХ – цетилпіридиній хлорид.

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		8

ВСТУП

Моніторинг стану навколишнього середовища і стану потенційно небезпечних об'єктів є основою попередження надзвичайних ситуацій. В умовах сучасного функціонування промисловості, добувної та переробної галузей, забруднення природного середовища хімічними речовинами, зокрема мікроелементами, відіграє важливу роль у формуванні екологічної ситуації на будь-якій території.

Іони металів є одними з основних забруднювачів навколишнього середовища. З розвитком промисловості, зі зростаючими потребами населення планети в природних ресурсах, надходження хімічних елементів у навколишнє середовище зросло.

Потрапляючи у воду або ґрунт, йони металів мігрують до різних об'єктів біосфери - рослинного або тваринного світу, і концентруються в них. Накопичуючись, вони завдають шкоди організму, заважаючи нормально функціонувати багатьом системам органів. Тому постає важливе завдання - визначення іонів металів у компонентах природного середовища з метою вживання заходів з усунення негативного впливу на навколишнє середовище.

Надзвичайно важливим є моніторинг наявності, міграції а надходження важких металів у водне середовище, оскільки у воді важкі метали присутні не лише в іонній формі, але також у формі сполук, що розчинні або нерозчинні та які акумулюються в організмах водних екосистем, донних відкладеннях, а також мігрують разом з водою в інші компоненти навколишнього середовища, включаючи наземних тварин і людину.

Одним із ефективних методів виявлення важких металів у воді є метод твердофазної спектрофотометрії. Екологічний моніторинг вмісту іонів важких металів у водному середовищі є актуальним завданням для контролю якості стічних вод підприємств, а також вивчення їхнього впливу на природні водні об'єкти.

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						9
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		

Метою кваліфікаційної роботи є розробка експресної та простої у використанні методики визначення ряду важких металів методом твердофазної спектрофотометрії.

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		10

Розділ 1. ВАЖКІ МЕТАЛИ ЯК ХІМІЧНІ КОНТАМІНАНТИ

1.1. Шляхи надходження важких металів у навколишнє середовище

Термін «важкі метали», що характеризує широку групу забруднюючих речовин, отримав в останній час значне поширення. У різних наукових та прикладних працях автори по-різному трактують значення цього поняття. На думку більшості дослідників до важких металів належать Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg. Важкі метали при надмірному потраплянні в об'єкти навколишнього середовища поведуться як токсиканти та екотоксиканти. При цьому до токсикантів належать елементи та сполуки, що мають шкідливий вплив на окремий організм чи групу організмів, а екотоксикантами є елементи або сполуки, що негативно впливають не тільки на окремі організми, а й на екосистему загалом. Фахівцями з охорони навколишнього середовища серед металів-токсикантів виділено пріоритетну групу. До неї входять кадмій, мідь, миш'як, нікель, ртуть, свинець, цинк та хром як найбільш небезпечні для здоров'я людини і тварин. З них ртуть, свинець і кадмій найбільш токсичні.

Поява важких металів у навколишньому середовищі пов'язана з активною діяльністю людини. Її основні джерела - промисловість, автотранспорт, сміттєспалювальне обладнання та сільськогосподарське виробництво. До галузей промисловості, що забруднюють довкілля важкими металами належать чорна та кольорова металургія, видобуток твердого і рідкого палива, гірничо-збагачувальні комплекси, скляне, керамічне, електротехнічне виробництво тощо. Свинець широко використовується в виробництві акумуляторів, оболонок електричних кабелів, медичної техніки, кришталю, оптичного скла, фарб, численних сплавів. У сільськогосподарському виробництві забруднення ґрунтів важкими металами пов'язано з використанням добрив і пестицидів [1].

Транспорт є джерелом більш, ніж половини всіх викидів в атмосферу. Котельні, що працюють на твердому і рідкому паливі, забруднюють навколишню середовище не тільки важкими металами, а й різними оксидами. Спалювання сміття

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						11
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		

супроводжується надходженням до біосфери цілого ряду важких металів: кадмію, ртуті, свинцю, хрому тощо.

Для великих міст з багатопрофільною промисловістю характерна присутність у навколишньому середовищі не окремого забруднювача, а груп важких металів, здатних надавати комбіновану дію на організм.

Потрапляння в навколишнє середовище сполук важких металів спричиняє забруднення атмосферного повітря, води, ґрунту. Міграція металів в біосфері дозволяє пояснити шляхи надходження їх в організм людини (рис. 1.1) [2].

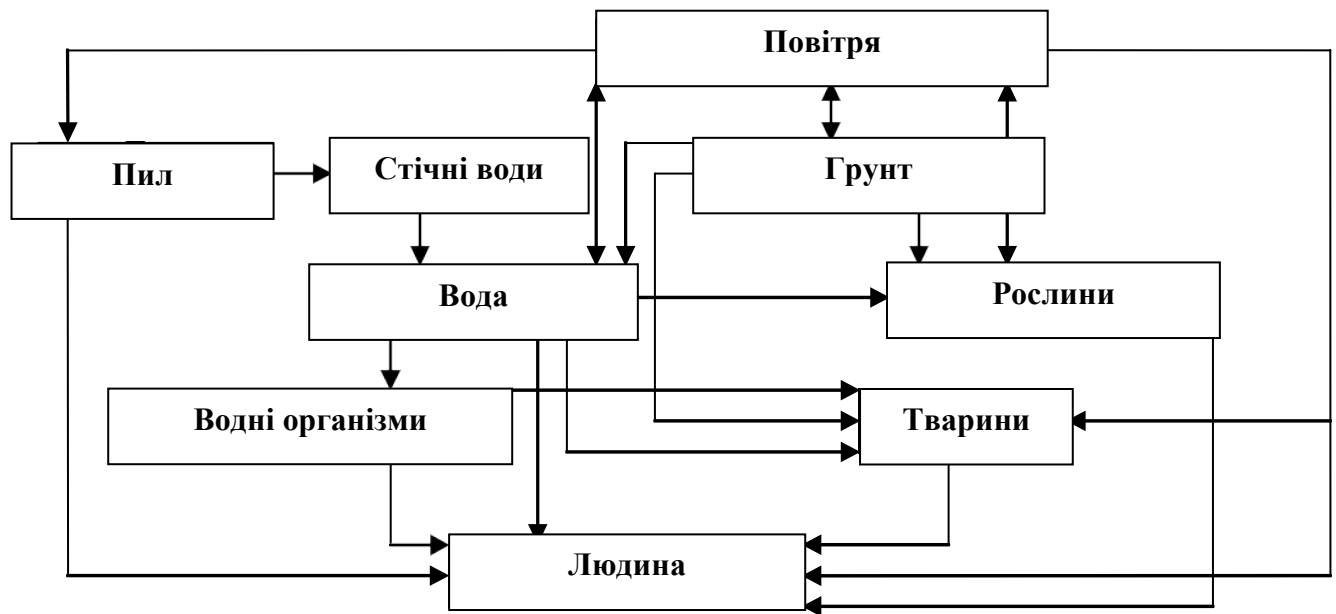


Рис. 1.1. Шляхи надходження важких металів в організм людини

Актуальність проблеми забруднення навколишнього середовища важкими металами пояснюється, передусім, широким спектром їхнього впливу на організм людини. Важкі метали впливають практично на всі системи організму, зумовлюючи токсичну, алергічну, канцерогенну дії. Багато важких металів здатні накопичуватися в певних органах і тканинах, структурно та функціонально порушуючи їх. Вибір тропного органу залежить також від дози та шляхів надходження важких металів в організм.

Забруднення навколишнього середовища токсичними металами в першу чергу позначається на дітях, оскільки інтенсивне накопичення різних токсичних

елементів відбувається ще у плаценті. Це призводить до появи уроджених каліцтв, зниження імунітету, розвитку безлічі хвороб, часто з хронізацією патологічного процесу, затримці розумового і фізичного розвитку. Виростає покоління ослаблених людей, сприйнятливих до інфекції, з високим ризиком розвитку онкопатологій.

Сполуки важких металів надходять в організм переважно через шлунково-кишковий тракт з харчовими продуктами, водою, меншою мірою через органи дихання. Важкі метали потрапляють в організм також через шкіру при контакті із забрудненим середовищем: повітрям, водою.

Для важких металів водойми є ємнісними акцепторами, адже знаходяться в постійній взаємодії з іншими екологічними системами – атмосферою, ґрунтом, рослинним світом. Важкі метали можуть концентруватися у водних організмах, донних відкладеннях.

Джерелами забруднення водойм важкими металами можуть бути стічні води гальванічних цехів, недостатньо очищені каналізаційні води, стоки промислових підприємств.

Забруднення важкими металами об'єктів біосфери (ґрунт, вода, повітря) є причиною накопичення їх у харчовій сировині як рослинного, так і тваринного походження в кількостях, що часом перевищують санітарно-гігієнічні норми.

Забезпечення якості харчових продуктів входить в число пріоритетних напрямів державної політики в області здорового харчування. Важкі метали належать до однієї з найбільших груп хімічних контамінантів харчових продуктів (найбільш небезпечні - свинець, кадмій, миш'як, ртуть) [3].

1.2. Вплив важких металів на організм людини

Найбільш небезпечними важкими металами є свинець, кадмій, миш'як і ртуть.

Свинець

Свинець є природним компонентом таких природних середовищ, як ґрунт, атмосферний повітря, вода. У результаті природної емісії в атмосферу щорічно надходить у середньому 27 тисяч тон свинцю, проте все ж таки більша його частина надходить у навколишнє середовище в результаті діяльності людини, тобто з антропогенних джерел. Внаслідок широкої поширеності свинцю у навколишньому середовищі він тією чи іншою мірою міститься у всіх видах харчових продуктів. Так, серед овочевих культур найбільший вміст свинцю зазначено у буряках, моркві, цибулі, найменше - у капусті.

Основними шляхами надходження свинцю в організм людини є пероральний (з водою та продуктами харчування), інгаляційний, а також надходження через шкіру. Всмоктування свинцю через шлунково-кишковий тракт у дорослих становить від 15 %, а у дітей та вагітних жінок його абсорбція може досягати 50 %.

Свинець, яким би шляхом не надходив до організму, в основному акумулюється у кістках. Отруєння цим важким металом зазвичай відбувається через старі фарби, забруднену воду та продукти, а також через косметику, кухонне начиння, консервні банки і бензин. Підвищений вміст свинцю в організмі викликає анемію, ниркову недостатність і розумову відсталість.

Свинець інгібує дію багатьох ензимів, а також інкорпорацію заліза в організм, в результаті чого в сечі різко збільшується кількість вільного протопорфірину. Його збільшення в сечі є чіткою клінічною ознакою сатурнізму. Органами-мішенями при отруєння свинцем є кровотворна і нервова системи, нирки.

Кадмій

Природний вміст кадмію в об'єктах навколишнього середовища незначний, і переважно його наявність є наслідком антропогенного впливу. Найбільше

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		14

надходження кадмію в атмосферу пов'язане з діяльністю промислових підприємств (34 тонни на рік) та спалюванням різноманітних відходів (31 тонна на рік) [1]. Основними шляхами надходження кадмію в організм людини є пероральний, інгаляційний і через шкіру. Всмоктування кадмію в шлунково-кишковому тракті становить 4-5% і відбувається у тонкому кишечнику. Основним критичним органом, що характеризує інтенсивність кадмієвого навантаження на організм, є нирки, поразка яких характеризується порушеннями реабсорбції у дистальних каналцях з протеїнурією, у важких випадках супроводжуються аміноацидурією, глюкозурією та фосфатурією. Крім того, металевий кадмій є доведеним для людини канцерогеном, викликаючи рак простати, легень, шкіри, нирок і сечового міхура.

Ртуть

Ртуть потрапляє в навколишнє середовище як у результаті природного випаровування її з земної кори, так і внаслідок промислового забруднення. Достатньо велика кількість ртуті потрапляє в навколишнє середовище звичним чином - при розбиванні медичних термометрів. Цей важкий метал присутній майже у всіх морських продуктах, матеріалі для зубних пломб, багатьох косметичних засобах, пестицидах та фунгіцидах. Ртуть може концентруватися у мозку при вдиханні її парів. При цьому виникають нервово-психічні порушення, запаморочення і постійні головні болі, знижується пам'ять, виникає скутість, загальна загальмованість.

Ртуть небезпечна, оскільки діє безсимптомно. Необоротні процеси в організмі починаються непомітно: з'являються головний біль, запаморочення, запалення ясен, утруднення в концентрації уваги, безсоння, випадання волосся. І тільки через певний час порушується мова, з'являється стан страху, нервозність або сонливість, кількість білих кров'яних тілець зменшується. Все це ознаки втрати імунітету, стан, при якому навіть незначна інфекція може опинитися смертельною. Якщо цей метал потрапляє в організм протягом тривалого часу, то це призводить до небезпечної хвороби - міастенії (втрата проведення нервово-м'язових імпульсів), захворювань нирок та печінки. При хронічному отруєнні ртуттю

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		15

розвиваються астеновегетативний синдром, тремор, психічні порушення, лабільний пульс, тахікардія, гінгівіт, протеїнурія, зміни зі сторони крові. При пероральному надходженні ртуті спостерігаються виразково-некротичний гастроентерит, надалі розвивається некротичний нефроз із загибеллю епітелію проксимальних відділів ниркових каналців [4].

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		16

Розділ 2. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

2.1. Електрохімічні методи

Електрохімічні методи визначення важких металів класифікують за природою аналітичного сигналу. Так, під час аналізу можна вимірювати потенціал одного з електродів (потенціометрія), опір комірки або електропровідність розчину (кондуктометрія). У багатьох випадках на електроди накладають зовнішню напругу, після чого вимірюють силу струму, що проходить через розчин (вольтамперометричні методи, зокрема полярографія). При цьому на поверхні електродів протікають окисно-відновні реакції, тобто електроліз розчину. Якщо провести електроліз до кінця і виміряти кількість електрики, що пішла на окиснення (або на відновлення) речовини, що визначається, можна розрахувати масу цієї речовини. Такий метод називають кулонометрією. Іноді вміст речовини, що визначається, розраховують за приростом електроду, тобто за масою продукту електролізу (електрогравіметрія), що виділився на ньому.

Електрохімічні методи досить селективні (крім кондуктометрії), тому за їх допомогою кількісно визначають одні елементи в присутності інших, окремо визначають різні форми одного елемента, розділяють складні суміші та ідентифікують їх компоненти, а також концентрують деякі домішки. Електрохімічні методи широко застосовують для контролю складу природних та стічних вод, ґрунтів та харчових продуктів, технологічних розчинів та біологічних рідин. Відповідні методики не вимагають складного обладнання, високих температур і тиску. Різні електрохімічні методи відрізняються за чутливістю, точністю, експресністю та іншими показниками, а тому добре доповнюють один одного.

Серед методів електрохімічної групи слід виділити:

- 1) вольтамперометрію;
- 2) потенціометрію;
- 3) кулонометрію;

4) кондуктометрія;

Вольтамперометричними називають методи аналізу, що базуються на реєстрації та вивченні залежності струму, що протікає через електролітичну комірку, від зовнішньої накладеної напруги. Графічне зображення цієї залежності називають вольтамперограмою. Аналіз вольтамперограми дає інформацію про якісний та кількісний склад аналізованої речовини.

Для реєстрації вольтамперограм потрібна електролітична комірка, що складається з індикаторного електрода та електрода порівняння. Електродом порівняння зазвичай служить насичений каломельний електрод або шар ртуті на дні електролізера. В якості індикаторного використовують ртутний крапельний електрод, мікродискові платиновий або графітовий електроди.

Залежно від типу індикаторного електрода вольтамперометричні методи прийнято поділяти на полярографію та власне вольтамперометрію. Якщо як індикаторний електрод використовують ртутний крапельний електрод, то отримані залежності сили струму від напруги називають полярограмами і відповідно метод аналізу - полярографією. При роботі з будь-яким іншим індикаторним електродом, у тому числі зі стаціонарним ртутним, справу мають з вольтамперометрією.

Потенціометричний аналіз – це вимірювання показників тих речовин, що знаходяться в іонному стані. Об'єктами дослідження можуть бути розчини, як правило водні. Існує декілька варіантів проведення потенціометричного аналізу. Метод прямої потенціометрії найчастіше використовують для вимірювання рН. Метод потенціометричного титрування полягає в тому, що для розрахування показників здійснюють ряд хімічних реакцій під контролем іоноселективного електрода.

Кулонометрія - електрохімічний метод аналізу, заснований на вимірюванні кількості електрики, необхідної для електрохімічного перетворення речовини, що визначається.

Кондуктометричні методи аналізу ґрунтуються на вимірі електропровідності досліджуваних розчинів [5].

2.2 Екстракційно-фотометричні методи

Екстракційні методи застосовують в аналітичній хімії дуже широко, причому визначення аналізованого компонента в екстракті може проводитися як фотометричним, так і іншими методами: полярографічним, спектральним.

Разом з тим, існують деякі групи екстракційних методів, у яких фотометричне завершення аналізу є найбільш ефективним, забезпечуючи необхідну швидкість і точність визначення. Ці методи називаються екстракційно-фотометричними. Дуже поширеною є методика, за якою певний мікроелемент переводять у розчинну у воді забарвлену сполуку, екстрагують її та екстракт фотомодельюють. Така методика дозволяє усунути вплив сторонніх компонентів і збільшує чутливість визначення, так як при екстракції відбувається концентрування мікродомішок [5].

2.3 Спектрофотометрія

Спектрофотометричний метод аналізу заснований на спектрально-виборчому поглинанні монохроматичного потоку світлової енергії при проходженні через досліджуваний розчин. Метод дозволяє визначати концентрації окремих компонентів сумішей забарвлених речовин, що мають максимум поглинання при різних довжинах хвиль, він чутливіший і точніший, ніж фотоелектроколориметричний метод. Відомо, що фотоколориметричний метод аналізу застосовується тільки для аналізу забарвлених розчинів, безбарвні розчини у видимій області спектра мають незначний коефіцієнт поглинання. Однак багато безбарвних і слабо забарвлених сполук (особливо органічних) мають характерні смуги поглинання в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектру, що використовують для їх кількісного визначення. Спектрофотометричний метод аналізу застосовується для вимірювання світлопоглинання в різних областях видимого спектру, в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектру, що значно розширює аналітичні можливості методу.

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						19
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		

Спектрофотометричний метод в ультрафіолетовій області спектру дозволяє індивідуально визначати дво- та трикомпонентні суміші речовин. Кількісне визначення компонентів суміші засноване на тому, що оптична густина будь-якої суміші дорівнює сумі оптичних густин окремих компонентів [5].

2.4 Атомно–абсорційна спектроскопія

Метод атомно-абсорбційної спектроскопії в даний час є найзручнішим для визначення вмісту металів в об'єктах навколишнього середовища, харчових продуктах, ґрунтах, різних сплавах. Також метод використовується у геології для аналізу складу гірських порід, металургії для визначення складу сталей.

Метод заснований на поглинанні електромагнітного випромінювання вільними атомами у стаціонарному (незбудженому) стані. При довжині хвилі, що відповідає переходу атома з основного в збуджений електронний стан, заповненість основного рівня зменшується. Аналітичний сигнал залежить від числа незбуджених частинок в зразку, що аналізується (тобто від концентрації елемента), отже, вимірюючи кількість поглинутого електромагнітного випромінювання можна визначити концентрацію конкретного елемента у вихідному зразку.

Метод ґрунтується на поглинанні ультрафіолетового або видимого випромінювання атомами газів. Щоб перевести пробу в газоподібний атомний стан, її впорскують в полум'я. Як джерело випромінювання застосовують лампу з порожнистим катодом з металу, що визначається.. Метод атомно-абсорбційного спектрального аналізу відрізняється високою абсолютною та відносною чутливістю. Метод дозволяє з великою точністю визначати в розчинах близько вісімдесяти елементів у малих концентраціях, тому він широко застосовується в біології, медицині (для аналізу органічних рідин), в геології, ґрунтознавстві (для визначення мікроелементів у ґрунтах) та інших галузях науки, а також у металургії для досліджень та контролю технологічних процесів [5].

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		20

Розділ 3. ТЕСТ-СИСТЕМИ – ЕКСПРЕС-ЗАСОБИ МОНІТОРИНГУ ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Сучасний рівень господарської діяльності людини зумовлює значний вплив на довкілля. Темпи розвитку промисловості та технології ще в середині минулого століття сприяли необхідності розробки таких засобів контролю стану об'єктів довкілля, які б відрізнялися простотою, експресністю та малими економічними витратами. У зв'язку з цим хімічні тест-методи виявилися найбільш доступними та простими засобами при аналізі об'єктів навколишнього середовища, промислового та лабораторному контролю. Відсутність необхідності лабораторних умов та спеціальної кваліфікації персоналу при аналізі з використанням тест-методів також відіграла свою роль у розвитку цього напрямку методів аналізу [6, 7]. Масовими та дешевими засобами для аналізу «на місці» є тест-системи. Практично всі завдання позалабораторного аналізу можна вирішити і вже вирішуються з допомогою тест-систем. Ці системи включають методіку і відповідний простий пристрій (засіб) - паперові смужки, порошки, трубки, таблетки, ампули, крапельниці тощо. У ряді випадків тест-система включає і простий у використанні портативний (зазвичай кишенькового типу) прилад. Тест-методи дозволяють проводити широкий скринінг проб, наприклад, об'єктів навколишнього середовища. Проби, що дали позитивний результат, відокремлюються від тих, що показали відсутність компонента.

Тест-методи – це експресні, прості та дешеві прийоми виявлення та визначення речовини на місці (on site). Вони, як правило, не вимагають складних прийомів підготовки проби до аналізу (наприклад, поділу та концентрування). При їх використанні різко скорочується і в багатьох випадках відпадає необхідність використання дорогого і складного лабораторного обладнання. У тест-методах використовуються хімічні та біохімічні реакції. В екологічному моніторингу навколишнього середовища велике значення набувають методи біологічного тестування. В основу застосування тест-методів покладено методологію скринінгу (просіювання), яка використовується для аналізу великої кількості зразків за

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		21

допомогою ретельно відпрацьованих методів якісного та напівкількісного аналізу. Завдяки тестовим методам аналізу вдається значно скоротити як обсяг, і вартість аналізу. Основа хімічних тест-методів - аналітичні реакції та реагенти, що дозволяють візуально або за допомогою портативного приладу спостерігати аналітичний ефект [10]. Найчастіше аналітичним сигналом у тест-методах є поява або зміна забарвлення носія, інтенсивність забарвлення сорбенту або довжина забарвленої зони індикаторної трубки. В основі виникнення аналітичного сигналу лежать такі явища: світлопоглинання; дифузне відбиття; адсорбція; іонний обмін; екстракція; концентрування; хімічні та ферментативні реакції.

3.1 Твердофазні реагенти в хімічному аналізі

Нині широко застосовуються тест-системи на твердих носіях - на папері, тканинах, на синтетичних органічних полімерах, силікагелях. Застосування твердофазних реагентів насамперед пов'язане з необхідністю концентрування і відділення аналітів, що дозволяє суттєво підвищити чутливість і селективність аналітичних визначень. Основою їхнього добування є модифікація сорбентів шляхом іммобілізації реагентів чи закріплення функціонально-аналітичних груп з їхньої поверхні. Найчастіше реагент іммобілізують адсорбцією: фізичною (нековалентною) або хімічною (ковалентною). Основним недоліком таких тест-систем є слабка фіксація «фізично» закріплених реагентів на поверхні носія і, як наслідок, їхнє часткове «вимивання» при контакті з розчином. Збільшення міцності зв'язування реагенту з носієм можна досягти завдяки утворенню хімічних зв'язків між ними (іммобілізації). Але «фізичне» закріплення, як правило, набагато простіше, тому воно застосовується частіше [8, 9].

Сорбція твердофазним реагентом і подальше аналітичне визначення зазвичай засновані на реакціях комплексоутворення, іонного обміну, органічного синтезу, на кислотно-основних та окислювально-відновних взаємодіях між аналітом і іммобілізованим модифікатором. У результаті описаних вище взаємодій виникає аналітичний сигнал, пов'язаний, як правило, зі зміною спектральних реагентних

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						22
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		

характеристик матриць. Серед методів його реєстрації слід перерахувати спектроскопію дифузного відображення, твердофазну спектрофотометрію, флуориметрію, колориметрію, інші фізико-хімічні методи [8, 9].

Твердофазна спектрофотометрія є найбільш простим, доступним і точним методом, який заснований на вимірюванні світлопоглинання твердофазного реагенту до і після його взаємодії з аналітом. Як сорбенти можуть бути представлені тільки ті матеріали, що є прозорими у видимому діапазоні спектру [10].

3.2 Оптично прозорі матеріали для отримання твердофазних тест-систем

Найбільшими проблемами, що виникають при використанні сорбційних матеріалів, є їхня неоднорідність і непрозорість. Безперечно, це заважає інструментально фіксувати оптичну густина твердофазного реагенту та погіршує метрологічні характеристики методик. У зв'язку з цим, значний інтерес становлять оптично прозорі матеріали. Візуальна оцінка зміни забарвлення сорбенту спрощується завдяки прозорості та відсутності власного забарвлення носія. Останні також забезпечують можливість спектрофотометричного вимірювання оптичного сигналу, що формується в результаті взаємодії аналіту з реагентом-модифікатором [10].

3.2.1 Синтетичні полімерні матеріали

Триацетилцелюлозні плівки.

Триацетилцелюлозні плівки є основною речовиною при виготовленні підкладки фото- та кіноплівок. Вони мають однорідну пористу структуру, що нагадує мікроскопічну губку з діаметром пор, рівним кільком мікронам [10]. У роботі A.Safafi прозорі плівки були отримані з відходів фотографічних стрічок, які попередньо обробляли гіпохлоритом натрію для видалення кольорових

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		23

гелеподібних шарів. Модифікацію здійснювали шляхом занурення триацетилцелюлозних зразків в розчин дитизону в етилендіаміні на 7 хвилин при кімнатній температурі. Потім їх промивали водою для видалення надлишку етилендіаміну [11].

Плівки на основі полістиролу.

Основна перевага такого оптично прозорого матеріалу пов'язана з особливостями хімічної будови полістиролу – наявність ароматичних ядер, отже, можливість введення до них замісників. Ковалентне зв'язування може бути здійснено за рахунок утворення азогруп. Хімічна іммобілізація реагенту полягає у нітруванні полістиролу, відновленні нітрогруп до аміногруп, в їх діазотуванні і в подальшому азосполученні із відповідними органічними реагентами-моноазосполуками. У технологічному відношенні необхідно здійснювати ці процедури таким чином, щоб поверхнева концентрація іммобілізованого реагенту, що визначається кількістю введених нітро- і аміногруп, була найбільшою, а оптична прозорість чутливих елементів з іммобілізованим реагентом залишалася високою [10]. Основною стадією контролю параметрів чутливих елементів такого роду є процедура нітрування [9].

Поліметакрилатні матриці.

Достатньо перспективними та найбільш доступними для іммобілізації реагентів є прозорі полімерні поліметакрилатні матриці. Поліметакрилат випускається у формі гомополімеру або кополімерів метилметакрилату з акрилонітрилом, бутадієном або стиролом у вигляді твердого оптично прозорого сорбенту. Листовий поліметакрилат отримують за допомогою блокової полімеризації [9]. Розроблені методики твердофазної екстракції та спектрофотометричного визначення міді, заліза, срібла з використанням поліметакрилатної матриці як середовища для іммобілізації реагентів [9].

3.2.2 Кремнеземні сорбенти

Кремнеземні сорбенти мають низку істотних переваг перед іншими

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		24

матрицями завдяки можливості цілеспрямованої зміни хіміко-аналітичних властивостей шляхом модифікування їх відповідними реагентами, а саме: високу ємність, легкість регенерації, наявність на поверхні активних груп, які дозволяють шляхом нескладних перетворень на поверхні суттєво змінити характеристики сорбенту [12]. Для закріплення аналітичних реагентів на поверхні кремнеземної матриці використовують два основних прийоми [9]:

1) синтетичний спосіб, або так зване ковалентне щеплення реагенту на поверхні [8];

2) нековалентну іммобілізацію аналітичних реагентів, серед різновидів якої:

- імпрегнування або просочення матриці розчином модифікатора;
- іммобілізація або закріплення реагента на поверхні носія завдяки адсорбції, дисперсійній, електростатичній чи диполь-дипольної взаємодії, а також утворенню водневих зв'язків за участю силанольних груп кремнеземної матриці;
- золь-гель технологія [12].

Сьогодні існує вже значний асортимент сорбентів, отриманих шляхом нековалентної іммобілізації з їхньої поверхні аналітичних реагентів. Такі сорбенти, на відміну від ковалентно модифікованих матриць, вимагають меншої трудомісткості операцій модифікації і регенерації. Модифіковані кремнеземи успішно застосовують для визначення низьких (до 10^{-6} моль/л) концентрацій іонів важких металів в розчинах. Сорбент використовують для попереднього концентрування іонів металів, а далі застосовують різні способи визначення. Одним з таких способів є твердофазна спектрофотометрія [9].

3.2.3 Желатин

У зв'язку з певними труднощами виконання процедури ковалентної іммобілізації реагентів на прозорій полімерній підкладці значний інтерес для виготовлення оптичних хімічних сенсорів становлять матеріали, до яких належить

желатиновий затверділий [13], нанесений на підкладку, виготовлену з прозорого полімеру, наприклад, з ефірів целюлози. У цьому випадку матрицею для іммобілізації реагентів стає власне желатин. Наявність у цьому біополімері фрагментів амінокислот дозволяє не лише регулювати ступінь гідрофільності матриці та її набухання у воді, але також унеможливити її бактеріальну деградацію та суттєво розширити коло способів іммобілізації органічних реагентів [9].

Желатин - полідисперсна суміш поліпептидів, з молекулярною масою 40 000-100 000. Його макромолекули містять близько 500-600 амінокислотних залишків і мають локально упорядковану структуру. Істотна частина амінокислотних ланок желатину представлена залишками гліцину. Молекула желатину анізотропна та асиметрична – її протяжність, оцінена різними методами, складає 285 нм, а діаметр тільки 1,4 нм [15].

Желатин отримують лужним або кислотним гідролізом колагену (природний фібрилярний білок), обробляючи його або суспензією кальцій гідроксиду (лужний желатин), або розведеною сірчаною кислотою (кислотний желатин).

До складу макромолекул желатину входять як «кислотні» (-COOH), так і основні (-NH₂) групи (рис.3.1). Отже, відповідно до протолітичної теорії Бренстеда - Лоурі, він є типовим амфолітом, тому може утворювати розчини з добрими буферними властивостями і протидіяти зміні рН при додаванні кислоти або основи. Ізоелектрична точка для лужного желатину знаходиться в межах рН 4,8-5,1, а для кислотного - рН 7,0-9,5 [14].

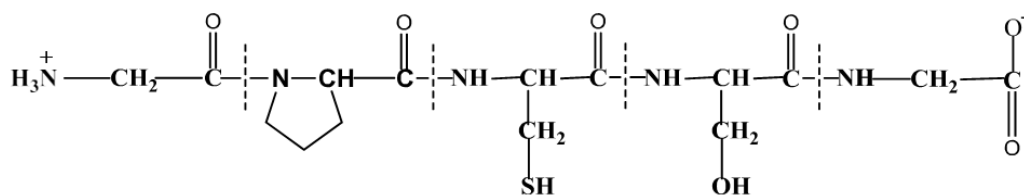


Рис. 3.1. Фрагмент молекули желатину

Відомо, що макромолекули желатину, незалежно від природи його амінокислотних залишків складені переважно з трьох поліпептидних ланцюгів - двох α₁ і однієї α₂ - з майже однаковою молекулярною масою. Ці ланцюги з'єднані між собою обмеженим числом поперечних зв'язків, і не дивно, що желатинові

масиви за своєю еластичністю нагадують гуму. Така структура не допускає формування жорстких кристалічних блоків та зручна для створення матричних систем, так як має безліч осередків, куди при задовільних умовах можуть "вбудовуватися" молекули різних речовин (рис. 3.2). Навіть із «вбудованими» молекулами, такі осередки зберігають певну свободу переміщення в просторі. Ось чому на основі цього полімеру можна отримати матричні системи з практично однорідним розподілом іммобілізованої речовини і гарною стеричною доступністю для молекул, що створює сприятливі умови для протікання різних хімічних процесів з участю іммобілізованого реагенту [16].

Желатин - мікропористе речовина, значить, має добре розвинуту поверхню. Це забезпечує при контакті з водним розчином проникнення в його масив як розчинника, так і розчиненого речовини. Здатність води проникати в желатиновий масив викликає його набухання [24].

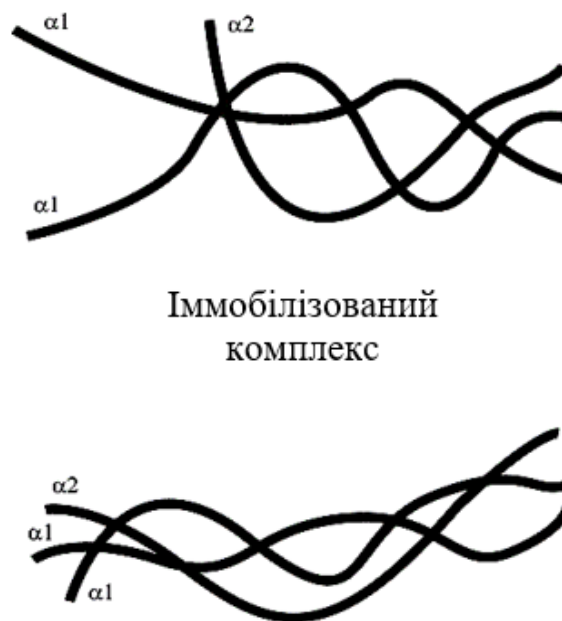


Рис. 3.2. Схема будови желатинової матриці з іммобілізованим комплексом

Узагальнюючи вище сказане, слід зазначити, що всі ці властивості затверділого желатинового гелю роблять є перспективним при використанні в хімічному аналізі.

Розділ 4. РОЗРОБКА ТЕСТ-СИСТЕМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ ЗАТВЕРДІЛОГО ЖЕЛАТИНОВОГО ГЕЛЮ

4.1 Застосування затверділого желатинового гелю в хімічному аналізі

У роботі [9] досліджено реакції діазотування та азосполучення ароматичних сульфонатів азо- і діазоскладових, електростатично іммобілізованих в желатиновому гелі. Здатність деяких функціональних груп полімеру до протонування зумовлює ефективну електростатичну іммобілізацію ароматичних сульфонатів з аміно- і оксигруп. У якості азоскладових авторами були обрані з'єднання з наявністю протяжної системи сполучення, здатні поєднуватися в кислий середовищі: нафтолсульфонати, нафтиламінсульфонати і хромотропова кислота. Також запропоновано нові тест-системи з іммобілізованими в желатинові плівки ваніліном і п-диметиламінобензальдегідом для виявлення, фотометричного та візуального визначення первинних ароматичних амінів (новокаїна, стрептоциду). Оптимальні умови іммобілізації реагентів в желатинові плівки були обрані з обліком кінцевого аналітичного сигналу, отриманого для плівок після контакту з розчином новокаїну. Вступ аніонного поверхнево- активної речовини в розчинах альдегідів при модифікації плівок призвело до посилення аналітичного сигналу [9].

Запропоновано методика тест-визначення сумарною концентрації іонів важких металів в водних середовищах з використанням желатинових плівок, модифікованих піридилазорезорцином (ПАР) [17]. Здатність даного органічного реагенту утворювати з багатьма іонами металів забарвлені та стійкі комплекси, а також близькість максимумів поглинання їх металокомплексів дозволили проводити сумарну оцінку змісту важких металів в розчині. У роботі [18] досліджено можливість застосування желатинових плівок, модифікованих ПАР, для візуального напівкількісного визначення суми металів (Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}).

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		28

У роботі [19] запропоновано оптично прозорий твердофазний аналітичний реагент для фотометричного та візуально-тестового визначення алюмінію(III) водних середовищах. Шляхом фізичної іммобілізації металоіндикатора ериохромціаніну R в желатинової шар отримана індикаторна плівка, встановлений склад продукту реакції, оцінені кількісні характеристики процесу комплексоутворення в гетерогенній системі вода/желатинова плівка.

Автори статті [20] показали можливість застосування нітхромазо, іммобілізованого в затвердженому желатиновому гелі, як твердофазний реагент для непрямого фотометричного визначення сульфатів в водних середовищах. Останнє засноване на оцінюванні надлишку барію, що залишився у розчині після освіти сульфату барію, по реакції з іммобілізованим в плівці нітхромазо. Результати дослідження дозволили розробити чутливий елемент, з допомогою якого можна, можливо спростити вже існуючу фотометричну методику визначення і значно розширити діапазон визначених змістів сульфат-іонів.

4.2 Вплив організованих середовищ на кислотно-основні властивості іммобілізованих реагентів

При побудові різних теорій, що описують вплив організованих середовищ на кислотно-основні рівноваги індикаторних барвників, важливим показником є уявна константа дисоціації, K_a .

Кислотно-основну рівновагу в загальному вигляді можна описати таким рівнянням реакції (рискою над формулами позначені частинки, що знаходяться в фазі сорбенту, заряд частинок опущений):



Для оцінки константи рівноваги, що має вигляд

$$K_a^a = 10^{-pH} \times \frac{[\overline{R}]}{[\overline{HR}]}, \quad (4.2)$$

застосовувався стандартний метод спектрофотометричного визначення констант кислотності [21], обчислювалося індикаторне відношення:

$$\frac{[\bar{R}]}{[HR]} = \frac{A - A_{HR}}{A_R - A}, \quad (4.3)$$

де A_R і A_{HR} – інтенсивність поглинання сорбенту, що містить тільки форму R або HR;

A – інтенсивність поглинання сорбенту, що містить обидві форми.

Тоді логарифмічний вираз закону діючих мас має вигляд:

$$pK_a^a = pH + \lg \frac{A - A_{HR}}{A_R - A}. \quad (4.4)$$

Значення рН розчинів, в які занурюється сорбент, визначалося потенціометрично [17].

У рамках електростатичної теорії вплив різних факторів на константу дисоціації K_a відображає рівняння:

$$pK_a^a = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_R}{\gamma_{HR}} + \lg \frac{f_R^m}{f_{HR}^m} - \frac{\psi F}{2,303RT}, \quad (4.5)$$

де γ_i – коефіцієнти активності перенесення відповідних форм індикатора з води в псевдофазу;

Ψ – потенціал шару Штерна (мВ);

f_i – концентраційні коефіцієнти активності адсорбованих частинок.

Доданок, що містить величини γ_i , відображає ефекти, зумовлені властивостями поверхні сорбенту, не пов'язаними з її зарядом.

З рівняння (4.5) видно, що в разі позитивного електричного потенціалу поверхні середовища значення pK_a^a повинно знижуватися, а в випадку негативного значення збільшуватись [22]. Іншими словами, якщо

розглядати сорбент як ПАР, то в присутності міцел АПАР значення pK_a^a зазвичай зростають, в присутності КПАР – знижуються.

На рисунку 4.3 представлено схематичне зображення фрагмента міцели катіонного ПАР із солюбілізованим індикатором. Показана гідратована область Штерна міцели КПАР та положення, в якому переважно локалізовано органічний барвник [23].

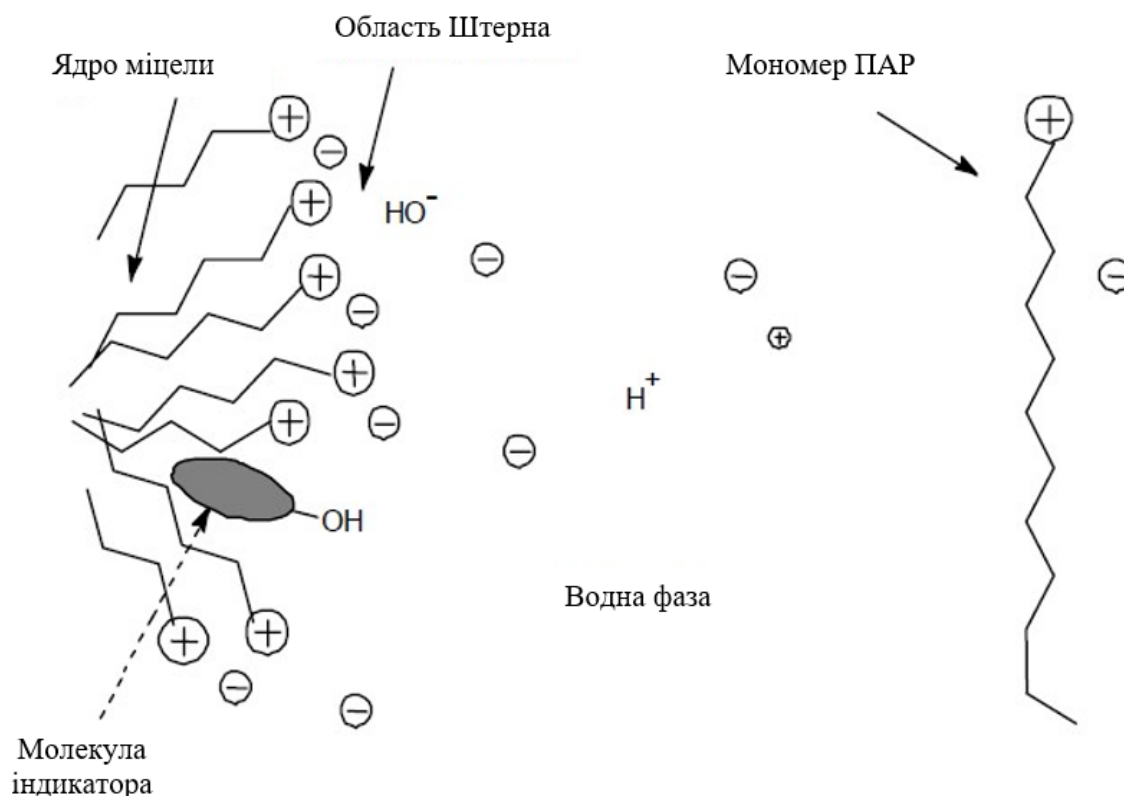


Рис. 4.3. Схематичне зображення фрагмента міцели катіонної ПАР і кислотно-основного індикатора [23]

Сорбенти, що характеризуються прозорістю у видимій області спектру та ізотропністю оптичних властивостей, нині знаходять все ширше застосування. Імобілізація на подібних матрицях неоднаково впливає на оптичні та кислотно-основні властивості різних індикаторів. Щодо желатинового гелю слід відзначити, що наявність в структурі поліпептидів, великої різноманітності функціональних груп кислотної та основної природи дозволяє проводити імобілізацію стандартних аналітичних реагентів катіонного та аніонного типу у певному діапазоні рН [9].

У роботі [24] з вивчення впливу желатину на властивості ряду іммобілізованих реагентів: еозину, етилеозину, метилеозину та ураніну, показано ефект середовища, схожий на ефекти в міцелярних розчинах ПАР. Спостерігався батохромний зсув максимумів поглинання, пов'язане з електростатичною взаємодією іонних форм індикаторів з сітковим зарядом гелю.

Автори статті [17] для кислих форм бромкрезолового зеленого, бромфенолового синього, нейтрального червоного та етилеозину спостерігали гіпсохромні зсуви, для основних форм всіх індикаторів та кислої форми малахітового зеленого та децилфлуоресцеїну – батохромні зсуви максимумів поглинання.

Зміщення λ_{\max} є доказом взаємодії барвників із середовищем желатинового гелю. Цікаво, що у випадку індикаторів, у яких $pK_a > pI$, відбувалося посилення основних властивостей під час переходу з розчину плівку, тобто $\Delta pK_a > 0$; відповідно, якщо значення $pK_a < pI$, посилювалися кислотні властивості реагентів та $\Delta pK_a < 0$. Встановлені ефекти середовища корелювали з ефектами середовища, які спостерігали раніше в розчинах ПАР і мікроемульсій на їх основі [22]: позитивно заряджена желатинова матриця надавала вплив на властивості індикаторів аналогічно впливу катіонних ПАР, а негативно заряджена желатинова матриця виявляла властивості аніонної ПАР.

4.3 Вплив організованих середовищ на комплексоутворюючі властивості іммобілізованих реагентів

Зміна комплексоутворюючих властивостей іммобілізованих реагентів характеризується більшою різноманітністю, ніж в випадку протолітичних рівноваг. Слід відзначити, що чітких закономірностей в характері зміни стійкості комплексів, що утворюються з допомогою твердофазних реагентів, не виявлено. Як правило, іммобілізація реагентів супроводжується зменшенням міцності комплексних з'єднань, глибина цієї зміни залежить від природи сорбенту та

органічного барвника, умов проведення аналітичної реакції, а також природи металу.

Склад іммобілізованих комплексів, що утворюються при контакті тест-засобів з розчинами іонів металів, вивчають найчастіше тими ж методами, що і склад комплексів, що утворюються в розчині: методами ізомолярних серій, молярних відношень, зсуву рівноваг. Іноді склад комплексу визначають, зіставляючи смуги поглинання іммобілізованого комплексу та комплексу в розчині [25]. При збігу максимумів поглинання роблять висновок про однаковий склад комплексу. Такий підхід не завжди приводить до правильних результатів, оскільки різні за складом комплекси можуть мати близькі смуги поглинання. До того ж, відмінність λ_{\max} для комплексів у розчині і в досліджуваному середовищі може бути обумовлена не різним складом, а впливом середовища на спектральні характеристики комплексу, як у випадку кислотно-основних індикаторів.

У роботі [17] для встановлення складу комплексів застосовували метод молярних відношень. Готували розчини зі змінною концентрацією йона металу, виливали їх в чашки Петрі. У кожен розчин занурювали 8–10 плівок з іммобілізованим реагентом та витримували протягом 15 хв. Плівки витягували з розчинів, протягом години висушували на повітрі і фотометрували відносно плівки з реагентом. Загальну концентрацію іммобілізованого в плівці ПАР, визначали за зменшенням її концентрації в розчині, у якому модифікували плівки. У розчині одночасно витримували 20-25 зразків плівок однакового розміру, щоб отримати значимо різні значення поглинання розчинів до і після іммобілізації реагенту. Концентрацію ПАР в розчинах контролювали фотометрично. Молярну концентрацію реагенту в середовищі желатину розраховували за формулою:

$$\overline{c(R)} = \frac{[c_1(R) - c_2(R)] \cdot V_p}{V_{\text{ж}} \cdot k}, \quad (4.6)$$

де $c_1(R)$ і $c_2(R)$ - концентрації ПАР в розчині до і після занурення в нього плівок;

$V_{ж}$ – об'єм желатинової фази, розрахований з геометричних розмірів желатинової плівки;

k – кількість зразків плівок; $V_p = 25,0$ мл.

Загальну концентрацію металу у фазі желатинового гелю розраховували за формулою (заряд йону металу опущений):

$$\overline{c(M)} = \frac{(c(M) - [M]) \cdot V_p}{V_{жс} \cdot k}, \quad (4.7)$$

де $c(M)$ та $[M]$ – початкова та рівноважна концентрації іона металу в розчині до і після занурення плівок. Рівноважну концентрацію іона металу визначали іонометрично. В умовах вимірів вона практично не відрізнялася від загальної концентрації металу в одній фазі після вилучення плівок. Будували залежність поглинання комплексу в плівці від величини загальної концентрації металу у фазі желатинового гелю, за кривою насичення знаходили значення $\overline{c(R)} : \overline{c(M)}$. цієї концентрації, що відповідало абсцисі точки перетину дотичних до лінійних ділянок графіка. Співвідношення метал : реагент в складі комплексу прирівнювали співвідношенню

Автори роботи [17] також визначали умовну константу стійкості в гетерогенній системі вода/желатинова плівка. Процес комплексоутворення у вищій описаній системі можна представити у вигляді рівняння:



де n - число лігандів у комплексі. Умовну константу стійкості комплексу в желатинової фазі β' , визначали як:

$$\beta' = \frac{\overline{c(MR_n)}}{[M] \cdot \{c^*(R)\}^n}, \quad (4.9)$$

$\overline{c(MR_n)}$ - концентрація комплексу в желатинової фазі (для похилої ділянки

кривої насичення)

$\overline{c^*(R)}$ - концентрація незв'язаного в комплекс реагенту в желатинової фазі, яку розраховували за формулою:

$$\overline{c^*(R)} = \overline{c(R)} - n\{\overline{c(MR_n)}\}. \quad (4.10)$$

Результати дослідження показали, що комплекси в матриці характеризуються значно меншими (до п'яти порядків) значеннями констант стійкості по порівнянні з такими ж комплексами у водних розчинах.

Зниження стійкості іммобілізованих комплексів спостерігалось й іншими авторами. Константа стійкості іммобілізованого на аніонообміннику комплексу нікелю з 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтол-3,6-дисульфоюкислотою на 6,5 порядків виявилася меншою порівняно з константою стійкості комплексу в розчині [25]. Стійкість іммобілізованих на кремнеземі комплексів іонів Zn^{2+} і Cu^{2+} з 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом складу 1:1 не змінилася порівняно з водяним розчином, а комплекси складу 1:2 стали менш стійкими [9].

Незважаючи на зниження стійкості комплексних сполук, що утворюються в гетерофазній системі розчин/желатинова плівка, розроблені до цього часу твердофазні реагенти і чутливі елементи на основі затверділого желатинового гелю, є дуже зручними для сорбційно-спектроскопічного і тестового визначення аналітів. З кожним роком кількість органічних реагентів, з допомогою яких модифікують затверділий желатиновий гель для подальшого визначення аналітів, поповнюється.

4.4 Нітрузо-*R*-сіль як аналітичний реагент

Нітрузонафтоли, зокрема нітрузо-*R*-сіль, знаходять широке застосування в аналітичній хімії як перспективні реагенти для визначення ряду іонів. 1-нітрузо-2-нафтол-3,6-дисульфоюкислота (нітрузо-*R*-сіль, НРС) є сульфованим аналогом 1-

					ЛУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		35

нітрузо-2-нафтола і, на відміну від останнього, не окиснюється при зберіганні і необмежено розчиняється в воді.

Оптичні характеристики розчинів НРС в літературі описані для обмеженої області довжин хвиль. У твердому стані реагенту приписують існування переважно у хіноксимній формі, оскільки ІЧ спектри мають смуги при 1556 см^{-1} (зв'язок $\text{C}=\text{N}$), 2700 та 3395 см^{-1} (коливання OH -групи). Ця OH -група може належати як оксимній $=\text{N}-\text{OH}$, так і нафтольній OH - групам, особливо у водних розчинах. Введення сульфогруп в молекули нітрузонафтолів практично не змінює величини сумарних позитивних зарядів на атомах Оксигену гідроксильних груп. Сульфогрупа у положенні 6 віддалена від оксимної групи, тому її вплив на кислотність цієї групи або гідроксогруп незначний. Водночас pK іонізації НРС знижується більше, ніж на порядок, порівняно з нессульфованим аналогом.

Враховуючи, що НРС є триосновною кислотою (H_3R) і перші два протони від симетричних сульфогруп дисоціюють в кислому середовищі ($\text{pH} < 1$), можна вважати, що в області pH переважного комплексоутворення майже всіх іонів при $\text{pH} 5$ існує тільки форма HR^{2-} , яка при $\text{pH} > 5,5$ (залежно від іонної сили розчину) дисоціює з утворенням аніону R^{3-} (рис. 4.4) [26].

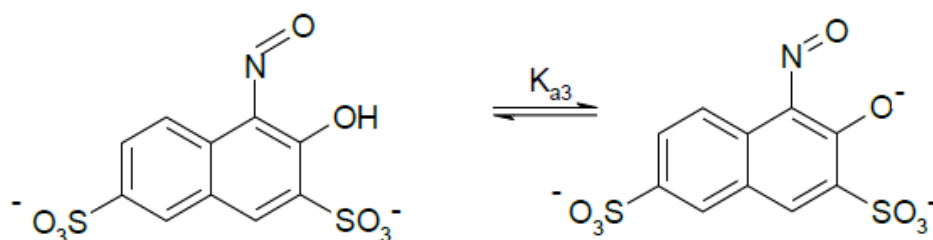


Рис. 4.4. Схема дисоціації протоненованої форми нітрузо- R -солі
($\text{pK}_{\text{a}1} < 1$, $\text{pK}_{\text{a}2} < 1$, $\text{pK}_{\text{a}3} = 6,57-7,85$)

У таблиці 4.1 наведено склад і константи стійкості комплексів досліджуваних металів з НРС в розчині і в желатинової плівці. Отже, при іммобілізації реагентів у затверділому желатиновому гелі стійкість комплексів порівняно з розчинами суттєво знижується. Але порівняння «умовних» констант стійкості для гетерогенних систем при фіксованому значенні pH з

концентраційними константами стійкості комплексів є не зовсім коректним, оскільки не можна повністю врахувати взаємодії реагенту з фазою желатинового гелю.

Незважаючи на «уявне» зниження стійкості комплексів при переході з розчинів в желатинові плівки, значення констант залишаються достатньо високими, що пояснює перспективу використання таких систем як оптично прозорих твердофазних реагентів [9].

Таблиця 4.1. Склад і показники констант стійкості металокомплексів НРС

М	Розчин [27-30]		Желатинова плівка (рН 2) [9]	
	М : R	lg β'	М : R	lg β'
Cu(II)	1:1	7,7	1:2	8,0
	1:2	15,0		
Co(II)	1:3	13,3	1:3	6,7
Ni(II)	1:1	6,9	1:3	6,4
	1:2	12,5		
	1:3	17,3		
Fe(III)	1:1	5,6	1:3	8,6
	1:2	8,1		

β' - концентраційна константа стійкості комплексу

4.5. Роль цетилпіридиній хлориду в досліджуваній системі

Поверхнево-активними речовинами (ПАР) називають речовини дифільного характеру, які здатні адсорбуватися на поверхні розділу двох фаз та завдяки цьому знижувати поверхневий натяг. Молекули ПАР мають гідрофобну і гідрофільну складові. Гідрофобна частина - вуглеводневий радикал, Котрий містить від 8 до 18 вуглецевих атомів. У залежно від заряду іонізованої у водних розчинах гідрофільної групи ПАР ділять на катіонні (КПАР), аніонні (АПАР), неіонні

(НПАР) і амфолітні. Наявність в молекулі кислотних груп (карбоксільна, сульфоефірна, сульфогрупа і ін) обумовлює належність до АПАР; основних (первинні, вторинні, третинні аміни та четвертинні амонієві сполуки) – до КПАР. Амфолітні ПАР одночасно містять у різних частинах молекули основні і кислотні групи. НПАР знаходяться в розчині в вигляді молекул і не утворюють іонів.

Катіонні ПАР становлять найбільший інтерес в аналітичній практиці, особливо в фотометричному і флуориметричному аналізі, а також при екстракції, флоатації, в іонометрії, хроматографії.

При додаванні ПАР до розчинів органічних аналітичних реагентів відбувається зміна властивостей останніх. На цей час можна виділити два шляхи їх модифікації, а саме, отримання іонних асоціатів і солюбілізація в міцелах. Перший характерний для іоногенних ПАР та реагентів, що дають у водних розчинах іони. Утворення відповідних іонних асоціатів можливо заздалегідь передбачити. Другий шлях відомий здебільшого для неіоногенних ПАР, мало вивчений і тому практично ще не прогнозується.

Однією із загальних закономірностей комплексоутворення іонів металів з модифікованими КПАР різних типів є розширення інтервалу взаємодії на 1-2 одиниці рН у кислу або лужну ділянку. У деяких комплексоутворення може відбуватися за такого рН, при якому взаємодія у системі MR зазвичай відсутня. Цей факт дуже важливий, оскільки значно збільшує селективність визначення. Вступ ПАР, головним чином, змінює оптичні властивості реагентів та їхніх комплексів, а саме збільшує інтенсивність смуги поглинання і спричиняє (у більшості випадків) батохромні зсуви [31].

Цетилпіридиній хлорид моногідрат (ЦПХ) - білий дрібнокристалічний порошок, без запаху, температура плавлення 82,5-84,5 °С, насипна густина 380 кг/м³, розчинний у воді, етанолі, хлороформі. ЦПХ відноситься до катіонних поверхнево-активних речовин (рис.4.5) [32].

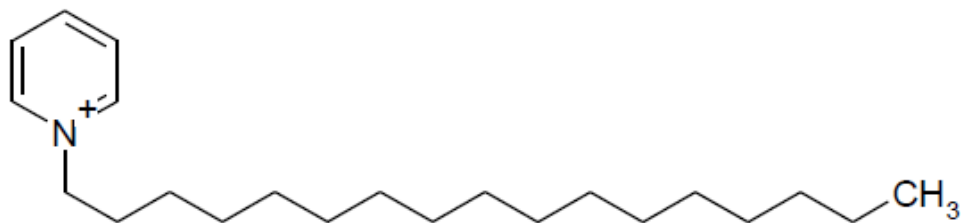


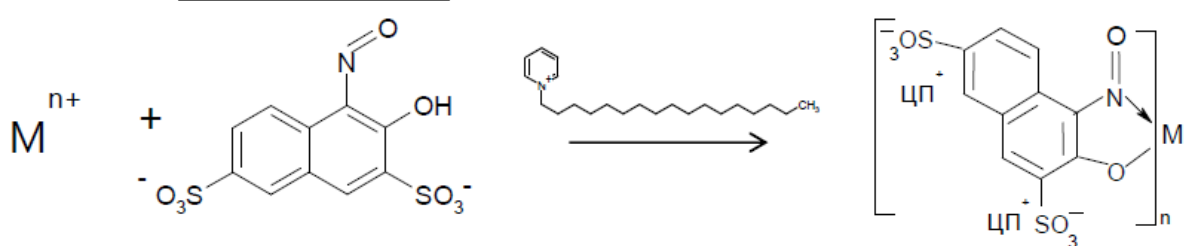
Рис.4.5. Структурна формула цетилпіридиній хлориду

При виборі оптимальних умов іммобілізації реагентів в плівку враховують електростатичну взаємодію їх заряджених форм із полімером і значення рН в ізоелектричній точці затверділого желатину, що дорівнює 4,5. Як вже було зазначено раніше, при $\text{pH} < 4,5$ сумарний сітковий заряд желатинової матриці позитивний і желатин виявляє властивості КПАР, а при рН вище ІЕТ - заряд негативний і желатин виявляє властивості АПАР.

При $\text{pH} > 6$, тобто при рН вище ізоелектричної точки, не вдається ввести в желатинову плівку негативно заряджені форми реагенту і металокомплексів, вони вимиваються. Тому для екранування надлишкового негативного заряду желатинової матриці і негативного заряду іммобілізованих частинок потрібно ввести КПАР, у даному випадку - цетилпіридиній хлорид.

Комплексоутворення в присутні ЦПХ відбувається з утворенням асоціатів. Таким чином, об'єктом дослідження стала наступна реакція (рис.4 б):

Рис. 4.6. Реакція взаємодії іонів металів з НРС в присутні ЦПХ



У роботі [7] була встановлена стехіометрія таких іонних асоціатів: $\text{M(II):R:ПАВ} = 1:2:4$, $\text{M(III):R:ПАР} = 1:3:6$. Кількість дисоційованих груп реагенту відповідає кількості приєднаних катіонів ПАР.

4.6 Устаткування, реактиви і матеріали

Устаткування

У спектрофотометричних дослідженнях використовували фотоколориметр КФК-3 і спектрофотометр Hitachi U-2000 (односантиметрові кювети). Поглинання робочих розчинів вимірювали відносно розчинів порівняння, що містять всі компоненти, крім досліджуваного. Поглинання плівок вимірювали проти плівки з реагентом або проти немодифікованої безбарвної та прозорої плівки. Вимірювання проводили, закріплюючи плівки в каретці кюветного відділення фотометру.

Потенціометричні вимірювання були виконані з допомогою рН-метра-мілівольтметра рН-121, скляного електрода ЕСЛ-63-07 і напівелемента порівняння ЕВЛ-1МЗ. Градування комірки проводили за стандартними буферними розчинами із рН 9,18; 6,86; 3,56; 1,68. Вимірювання проводили в області лінійності електродних характеристик, тангенс кута нахилу був близький до теоретичного значення.

Для зважування використовували ваги аналітичні ВЛР-200 з точністю зважування $\pm 0,00005$ г.

Реактиви і матеріали

У роботі використовували:

- фотографічну плівку для офсетного друку фірми AGFA; зразки плівок були безбарвними і прозорими, із них попередньо були повністю видалені галогеніди срібла з допомогою комерційних розчинів Agfa Graphics NV (Belgium);
- катіонну поверхнево-активну речовину цетилпіридиній хлорид моногідрат (ЦПХ) кваліфікації "х.ч.";
- металоіндикатор динатрієву сіль 1-нітрозо-2-нафтол-3,6-дисульфо-кислоту (нітрозо-R-сіль, НРС), ч.д.а.;
- купрум(II) нітрат, х.ч.;
- кобальт (II) нітрат, х.ч.;
- нікель (II) хлорид, х.ч.;
- ферум (III) хлорид, х.ч.;
- етилендіамінтетраоцтову кислоту (Трилон Б, ЕДТА), х.ч.;
- натрій тіосульфат, х.ч.;

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
						40
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		

- калій дихромат, х.ч.;
- калій йодид, х.ч.;
- вісмут металевий;
- натрій гідроксид, х.ч.;
- азотна кислота, х.ч.;
- сірчана кислота, х.ч.;
- оцтова кислота, х.ч.;
- аміак, х.ч.;
- ксиленоловий помаранчевий, ч.;
- мурексид, ч.;
- сульфосаліцилова кислота, ч.;
- крохмаль.

Додаткове очищення реактивів не проводили.

Особливості приготування деяких розчинів

Усі розчини готували на дистильованій воді. Розчини ЦПХ, НРС, солей металів готували за наважками реактивів. Робочі розчини металів готували розведенням вихідних розчинів.

Приготування розчину катіонної поверхнево-активної речовини ЦПХ передбачало його попереднє нагрівання до 30-40 °С протягом декількох хвилин з наступним розведенням [31].

Значення рН 6 створювали ацетатним буферним розчином, який готували на основі гідроксиду натрію та оцтової кислоти [33].

4.7 Імобілізація індикатора і металокомплексів в желатинових плівках

Зразки плівок розміром 2,5×3,5 см занурювали на 30 хвилин в розчин нітритно- R-солі, витягували з розчину з допомогою пінцета і сушили на повітрі, тримаючи зразки плівок на фільтрувальному папері в чашці Петрі.

Імобілізацію іонів металів проводили, витримуючи модифіковані плівки в розчинах протягом 10 хвилин. Забарвлені зразки зберігали при кімнатній температурі в темному закритому місці.

4.8 Вибір оптимальних умов іммобілізації нітрузо-**R**-солі та металокомплексів у желатинових плівках

Вибір оптимального інтервалу рН комплексоутворення

Першочергово було поставлено завдання встановити оптимальний інтервал рН комплексоутворення іонів металів з НРС у розчині (рис. 4.7-4.10). Вплив рН вивчали на фоні ацетатного буферного розчину.

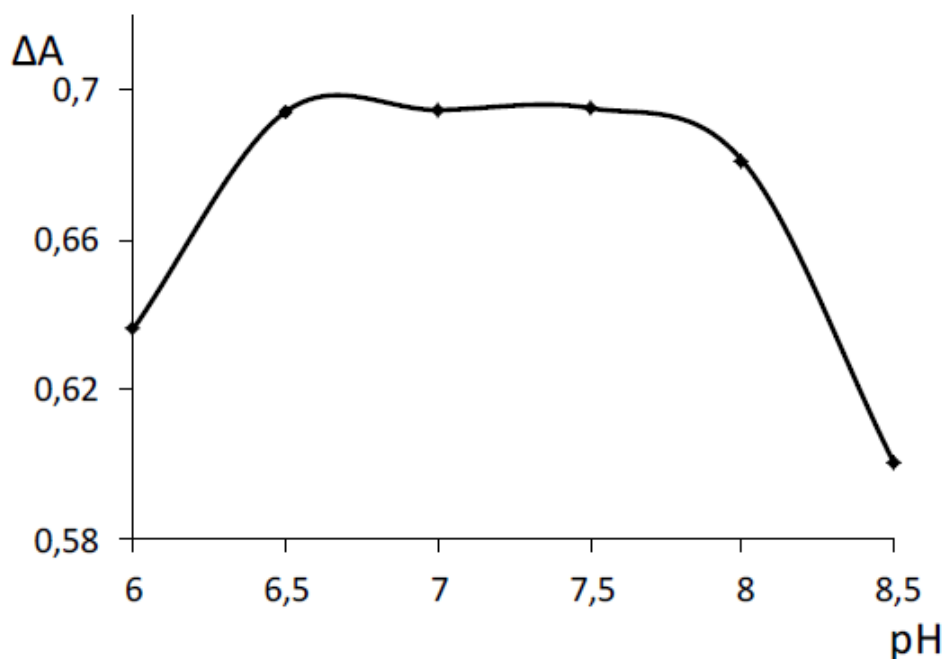


Рис. 4.7. Залежність світлопоглинання при $\lambda=490$ нм розчину комплексу Cu(II) з НРС від рН розчину ($c(\text{НРС}) = 0,6$ мМ; $c(\text{Cu(II)}) = 60$ мкМ)

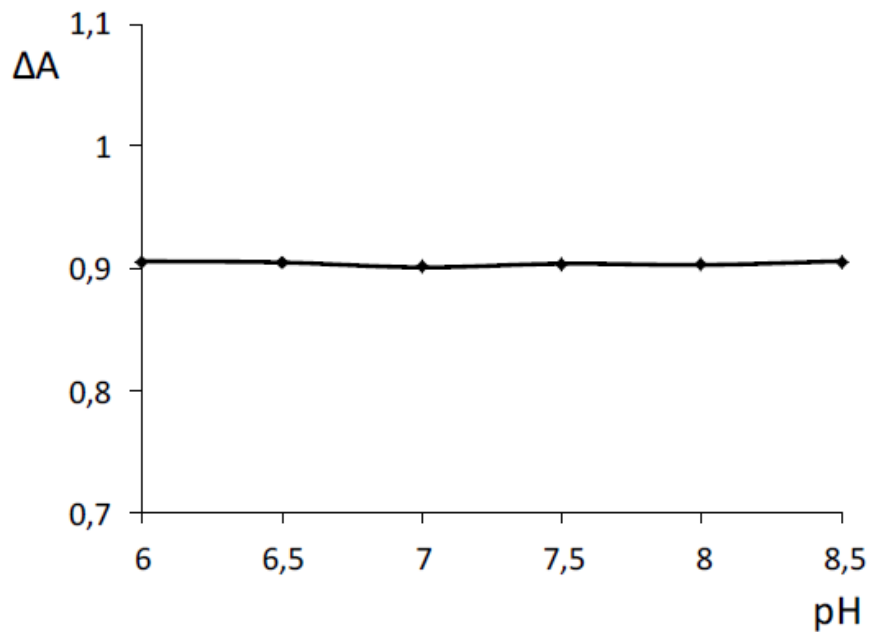


Рис. 4.8. Залежність світлопоглинання при $\lambda=490$ нм розчину комплексу Co(II) з НРС від рН розчину ($c(\text{НРС}) = 0,6$ мМ; $c(\text{Co(II)}) = 50$ мкМ)

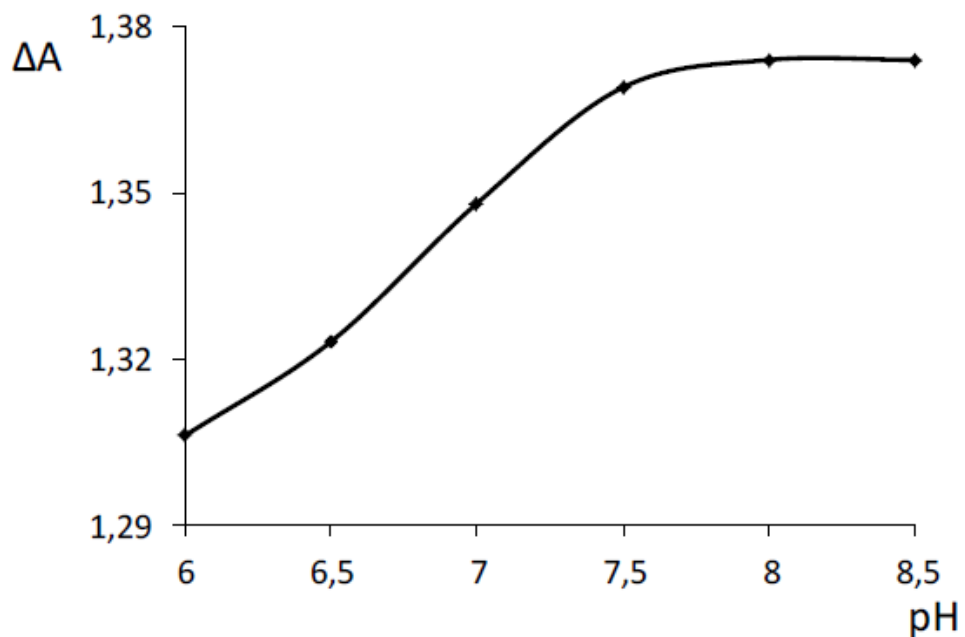


Рис. 4.9. Залежність світлопоглинання при $\lambda=470$ нм розчину комплексу Ni(II) з НРС від рН розчину ($c(\text{НРС}) = 0,6$ мМ; $c(\text{Ni(II)}) = 0,1$ мМ)

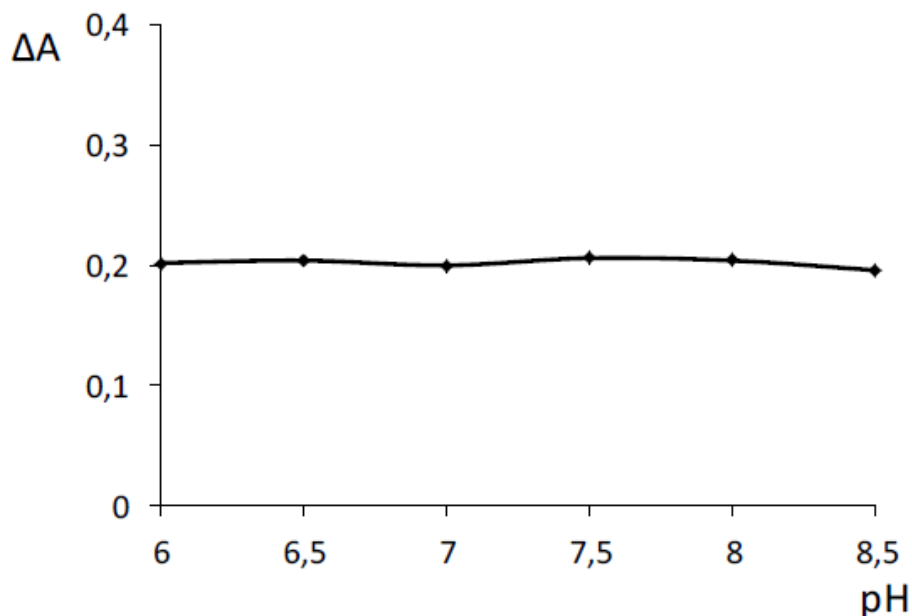


Рис. 4.10. Залежність світлопоглинання при $\lambda=480$ нм розчину комплексу Fe(III) з НРС від рН розчину ($c(\text{НРС}) = 0,6$ мМ; $c(\text{Fe(III)}) = 50$ мкМ)

Необхідно було також визначити оптимальний інтервал рН комплексоутворення іонів металів з НРС у желатинових плівках (рис. 4.11- 4.13).

При виборі оптимальних умов іммобілізації враховували електростатичну ізоелектричній точці затверділого желатину (pI), що дорівнює 4,5. При $\text{pH} < 4,5$ сумарний сітковий заряд желатинової матриці позитивний і желатин виявляє властивості КПАР, а при рН вище ІЕТ - заряд негативний і желатин виявляє властивості АПАР. Таким чином, ввести реагент і металокомплекси в желатин при рН, вище ізоелектричної точки, не вдалося, останні вимивалися з плівки. Для екранування негативного заряду функціональних груп ввели КПАР цетилпіридиній хлорид [34, 35]

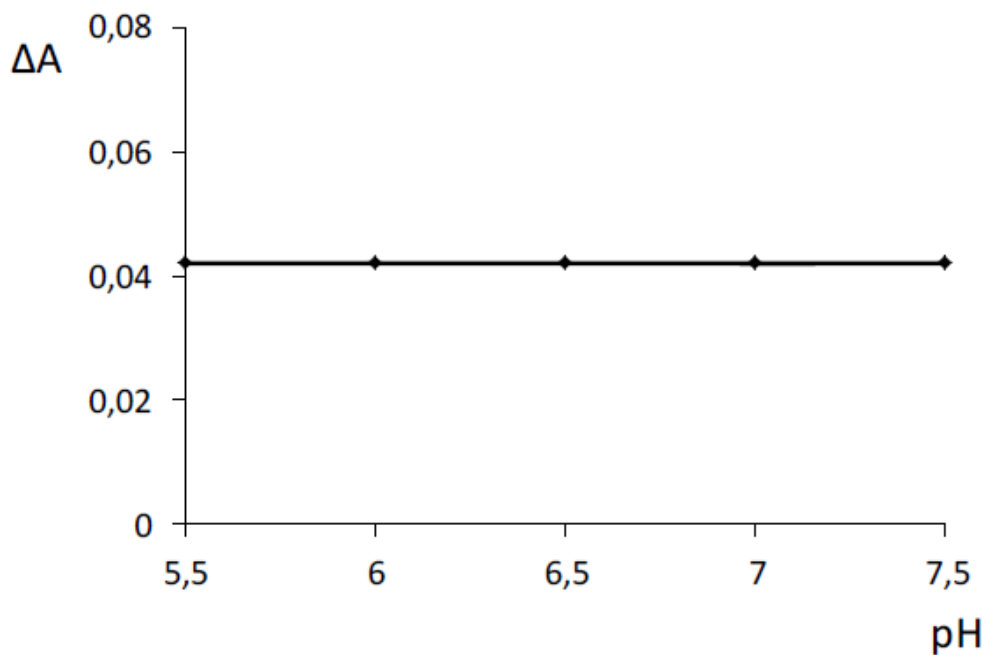


Рис. 4.11. Залежність світлопоглинання при $\lambda=490$ нм іммобілізованого в желатиновій плівці комплексу Cu(II) з НРС від рН розчину ($c(\text{НРС}) = 1,5$ мМ; $c(\text{ЦПХ}) = 0,01$ М, $c(\text{Cu(II)}) = 70$ мкМ)

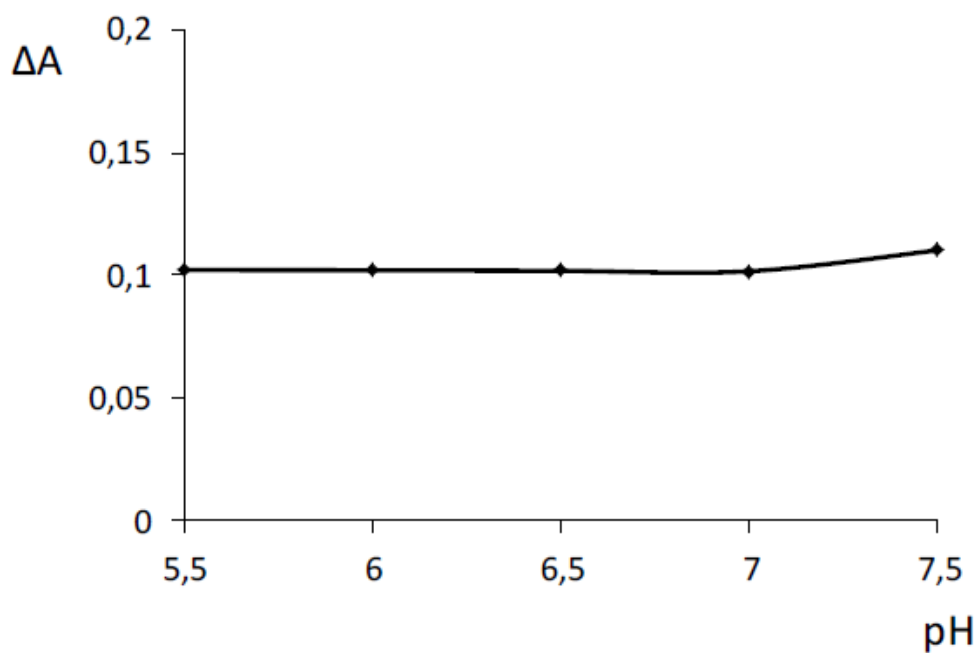


Рис. 4.12. Залежність світлопоглинання при $\lambda=490$ нм іммобілізованого в желатиновій плівці комплексу Co(II) з НРС від рН розчину ($c(\text{НРС}) = 1,5$ мМ; $c(\text{ЦПХ}) = 0,01$ М, $c(\text{Co(II)}) = 70$ мкМ)

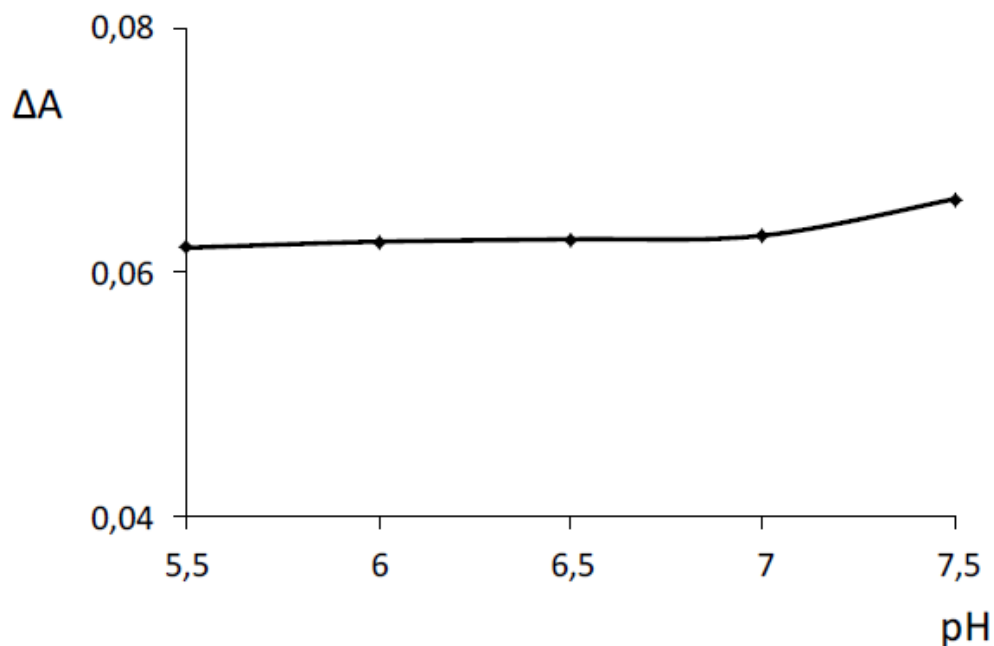


Рис. 4.13. Залежність світлопоглинання при $\lambda=490$ нм іммобілізованого в желатиновій плівці комплексу Ni(II) з НРС від рН розчину ($c(\text{НРС}) = 1,5$ мМ; $c(\text{ЦПХ}) = 0,01$ М, $c(\text{Ni(II)}) = 70$ мкМ)

Отже, оптимальний інтервал рН комплексоутворення вище перерахованих металів з НРС і в розчині, і в желатинових плівках знаходиться в межах 6-8, що відповідає літературним даним [27-30]. Для експерименту вибрали рН 6 (ацетатні комплекси не роблять великого вкладу в частку іонів металів).

Вибір оптимального часу іммобілізації реагенту та металокомплексів

Оптимальний час іммобілізації реагенту і металокомплексів у желатиновій плівці визначали на підставі кінетичних залежностей - зміни світлопоглинання індикаторних плівок від часу їх витримання в розчинах реагенту та металів (рис. 4.14-4.15). Було встановлено, що максимальне вилучення в плівку нітритно-R-солі відбувається через 30 хвилин, іонів металів – через 10 хвилин.

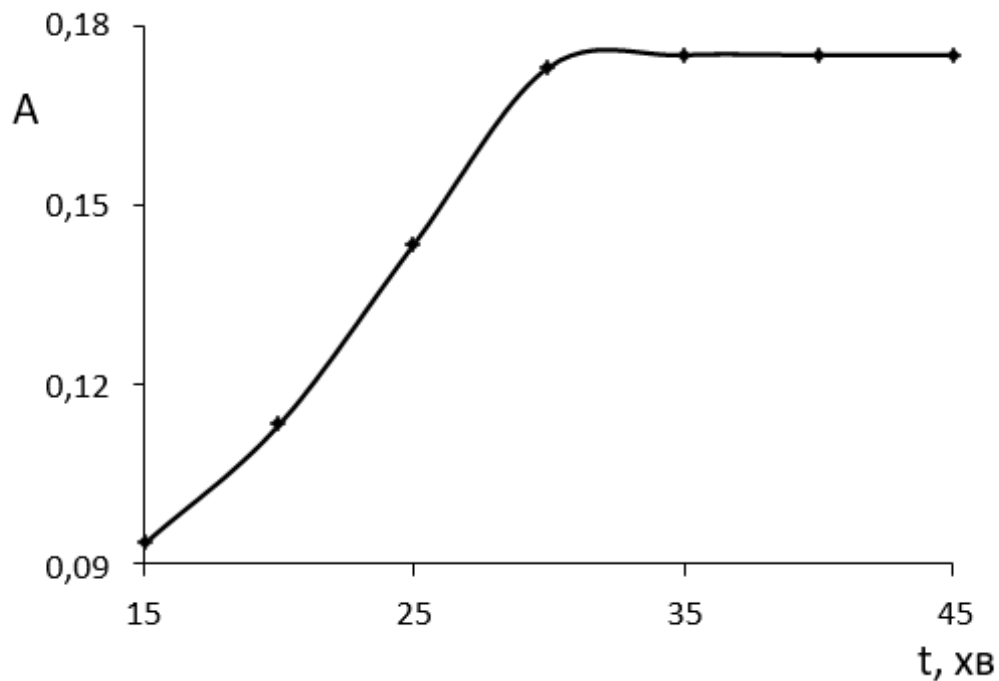


Рис. 4.14. Залежність поглинання індикаторних плівок від часу їх витримання в розчині НРС ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $\text{pH} 6$, $\lambda = 450 \text{ нм}$)

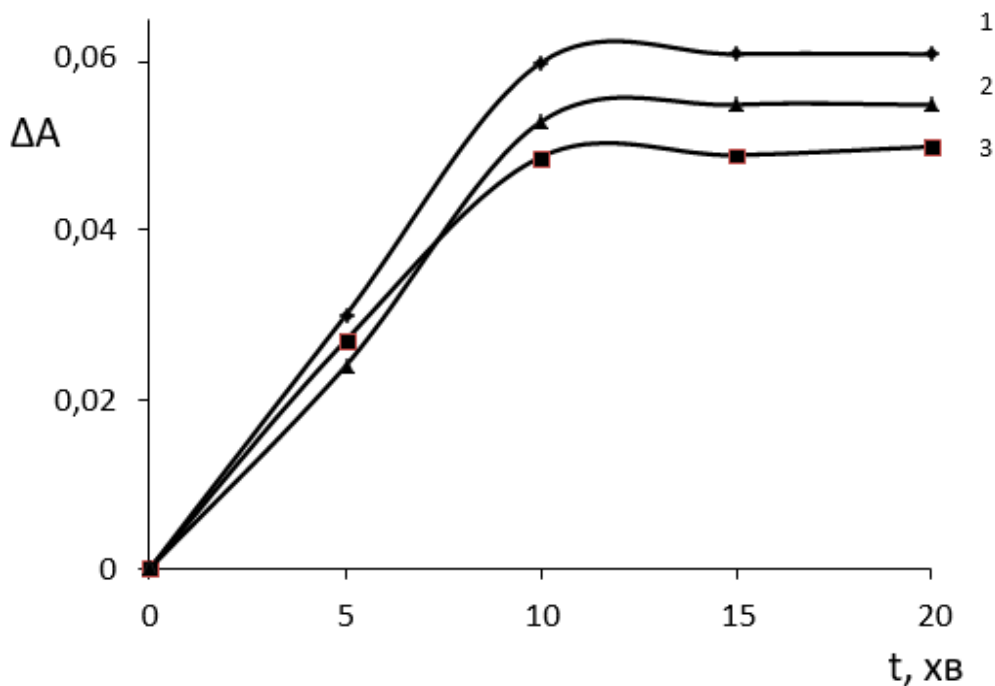


Рис. 4.15. Залежність поглинання комплексів НРС з Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2) та Ni^{2+} (3), іммобілізованих у желатинових плівках від часу їх витримання у розчинах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (2), NiCl_2 (3) ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Co}^{2+}) = c(\text{Ni}^{2+}) = 80 \text{ мкМ}$, $\text{pH} 6$, $\lambda = 490 \text{ нм}$)

Вибір оптимальної концентрації ЦПХ при вилученні реагенту в желатинову плівку

У роботі [7] оптимальну концентрацію ПАР встановлювали з допомогою методу насичення. Максимальне світлопоглинання спостерігалось, коли відношення концентрацій поверхнево-активної речовини і реагенту відповідало 1:1. Але утворення сульфогрупами іонних асоціатів сприяло утворенню колоїдних розчинів, їх коагуляції та осадженню. Введення 3-5-кратного надлишку (порівняно зі стехіометричним значенням) ЦПХ призвело до збільшення розчинності асоціатів. Розчинення преципітатів може бути пов'язано з додаванням додаткових катіонів ПАР та утворенням нейтральних асоціатів завдяки гідрофобним взаємодіям (формуванню змішаних міцел).

У цій роботі ЦПХ вводили в надлишку, але якщо він був більш ніж 5-кратний, спостерігалось погіршення вилучення НРС у желатинову плівку (рис. 4.16).

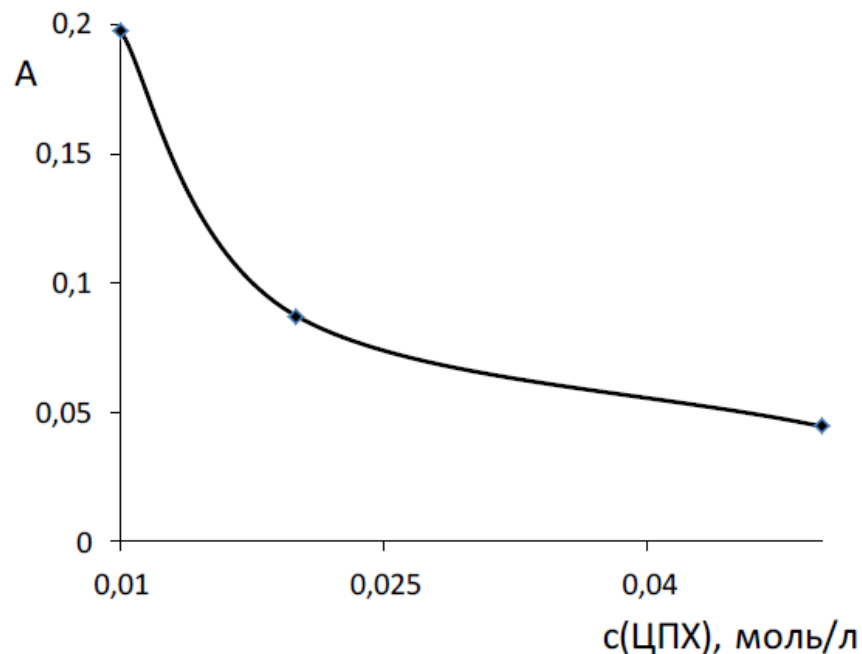


Рис. 4.16. Залежність світлопоглинання індикаторних плівок від концентрації ЦПХ в розчині реагенту ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $\text{pH} = 6$, $\lambda = 450 \text{ нм}$)

Вибір оптимальної концентрації ЦПХ при вилученні іонів металів в желатинову плівку

Оптимальну концентрацію ЦПХ визначали на прикладі вилучення іонів кобальту в плівку, потім знайдений параметр використовували для решти металів. Зі зменшенням концентрації ПАР (рис. 4.17) спостерігалось покращення інтенсивності забарвлення плівок, а також метрологічних характеристик визначення. Найкращі результати були отримані при вилученні іонів металів без ЦПХ.

Це явище можна пояснити так. Реагент, що іммобілізується в затверділій желатиновий гель, знаходиться у вигляді йонного асоціату з КПАР. При зануренні модифікованих зразків у розчин металу, у якому також присутній ЦПХ, починають переважати гідрофільно-гідрофобні взаємодії між ПАР в розчині і ПАР, яке знаходиться в плівці і пов'язане з НРС. Таким чином, реагент частково вимивається у розчин. Отже, чим більше концентрація ЦПХ в розчині, тим гірше чутливість визначення досліджуваних металів.

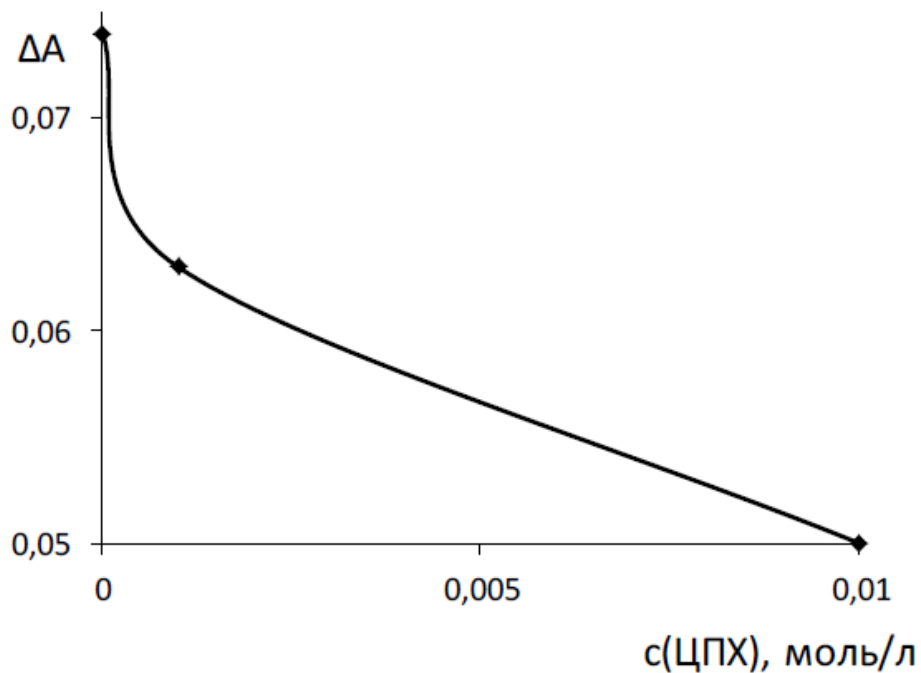


Рис. 4.17. Залежність світлопоглинання індикаторних плівок від концентрації ЦПХ в розчині $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $c(\text{Co}^{2+}) = 80 \text{ мкМ}$, $\text{pH} = 6$, $\lambda = 450 \text{ нм}$)

Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата

4.9 Аналіз одержаних результатів

Вплив ЦПХ на оптичні характеристики нітрозо-R-солі і її металокомплексів в розчині і в середовищі затверділого желатинового гелю

Спектри поглинання реагенту та металокомплексів у розчині без ЦПХ та в присутності ЦПХ наведено на рис. 4.18-4.22.

Додавання катіонної ПАР спричинило батохромні зсуви і знизило чутливість реакції комплексоутворення. Для спектру реагенту в присутності ЦПХ відзначається наявність 2 максимумів (370 нм та 450 нм), при цьому другий - більш інтенсивний. Для комплексу Cu(II) з НРС довжина хвилі в максимумі світлопоглинання не змінилася (490 нм). У випадку з Co(II) спостерігали батохромний зсув на 20 нм. Для комплексу Ni(II) з НРС також було відзначено батохромний зрушення на 30 нм, але спостерігалось збільшення чутливості реакції. У комплексу Fe(III) – перший максимум смуги поглинання зсунувся у довгохвильову область на 40 нм, а для другого – був відзначений незначний гіпсохромний зсув, інтенсивність світлопоглинання також трохи знизилася.

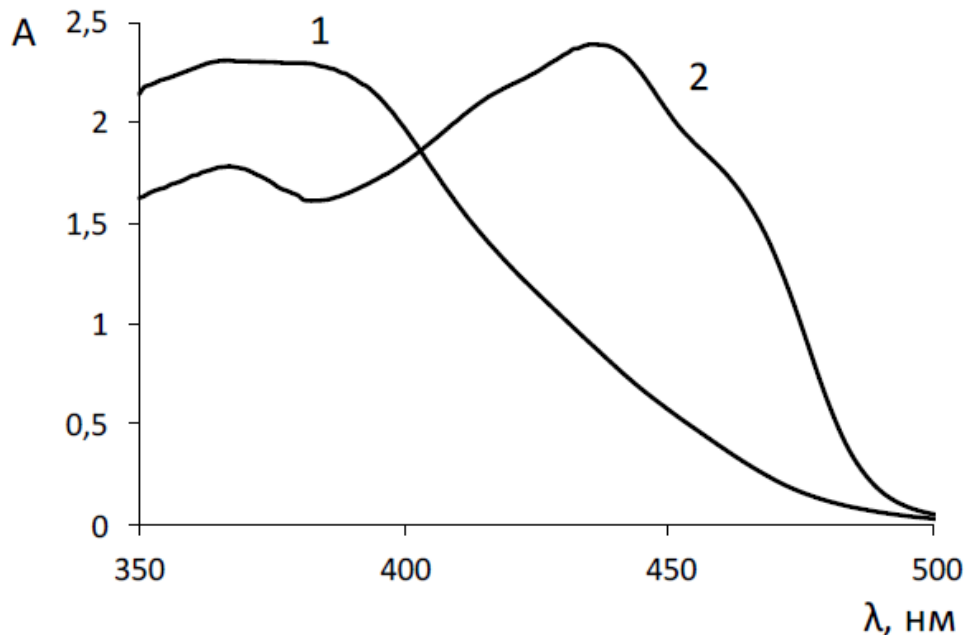


Рис. 4.18. Спектри поглинання НРС в розчині без ЦПХ (1) і в присутності ЦПХ (2) ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $\text{pH } 6$)

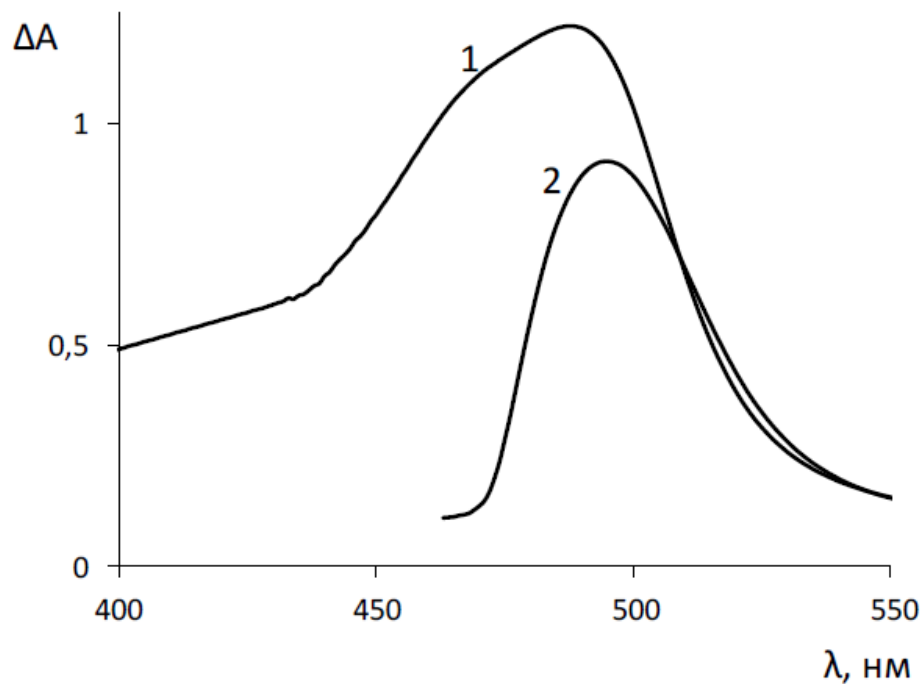


Рис. 4.19. Спектри поглинання комплексу Cu(II) з НРС в розчині без ЦПХ (1) і в присутності ЦПХ (2) ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $c(\text{Cu(II)}) = 80 \text{ мкМ}$, рН 6)

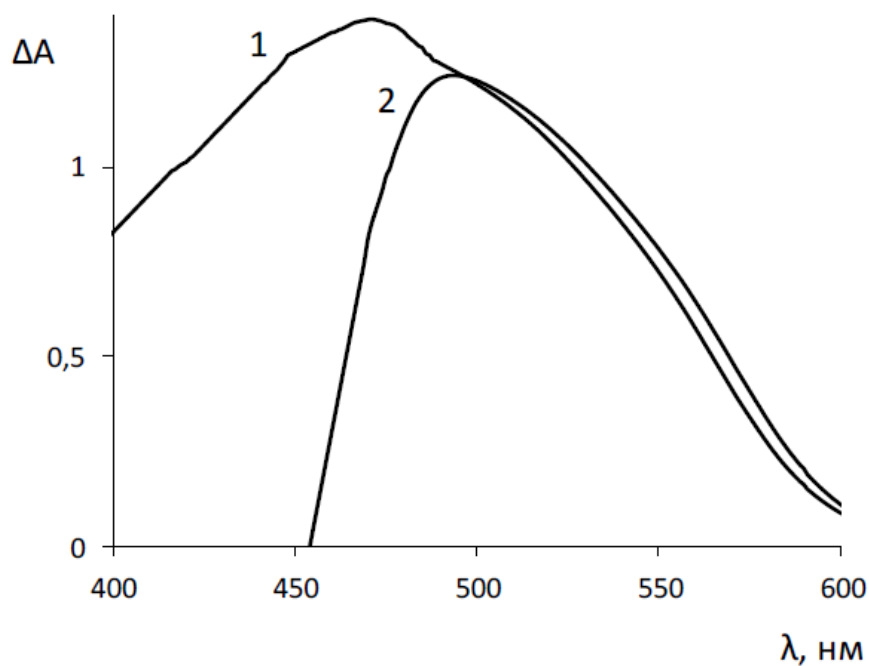


Рис. 4.20. Спектри поглинання комплексу Co(II) з НРС в розчині без ЦПХ (1) і в присутності ЦПХ (2) ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $c(\text{Co(II)}) = 80 \text{ мкМ}$, рН 6)

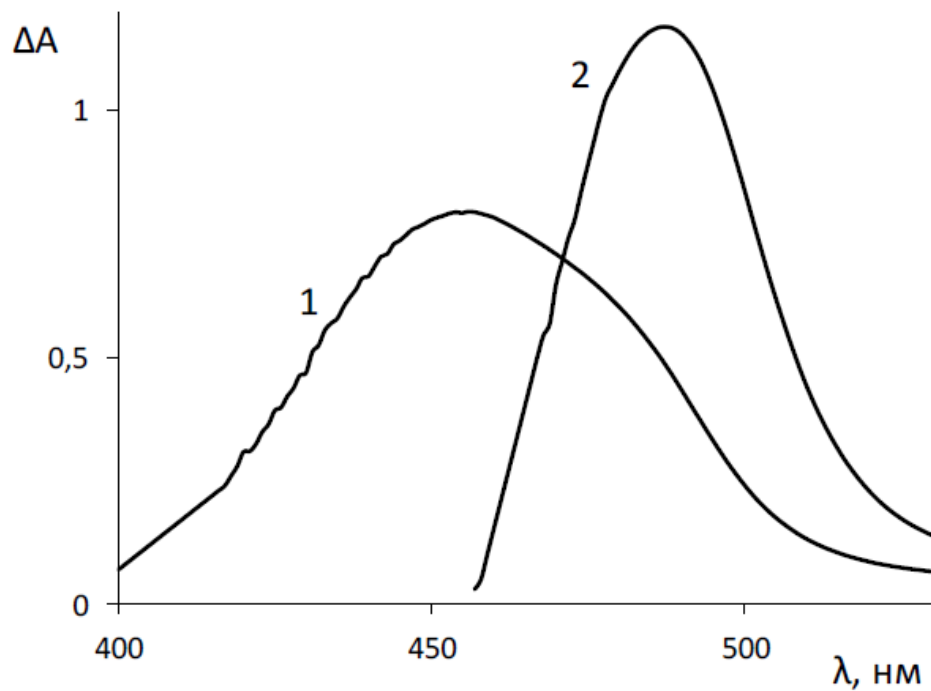


Рис. 4.21. Спектри поглинання комплексу Ni(II) з НРС в розчині без ЦПХ (1) і в присутності ЦПХ (2) ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $c(\text{Ni(II)}) = 80 \text{ мкМ}$, рН 6)

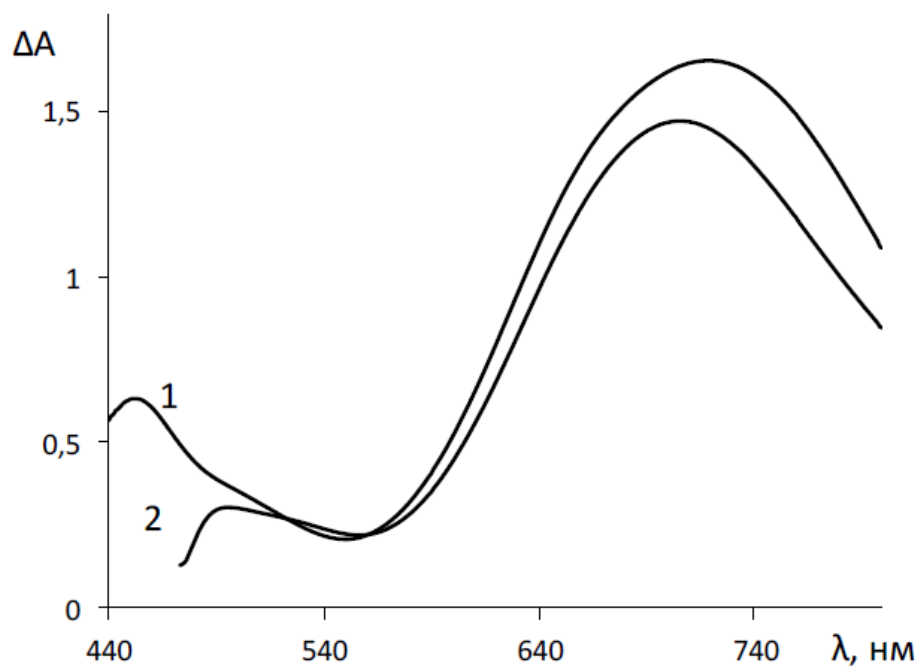


Рис. 4.22. Спектри поглинання комплексу Fe(III) з НРС в розчині без ЦПХ (1) і в присутності ЦПХ (2) ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $c(\text{Fe(III)}) = 80 \text{ мкМ}$, рН 6)

Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата

Одним з параметрів, який визначає цінність фотометричних органічних реагентів, є контрастність зміни забарвлення його розчину при комплексоутворенні. Вона відповідає різниці між максимумами смуг поглинання аналітичної форми і вихідного реагенту. Як вже було зазначено, спектр розчину реагенту у присутності ЦПХ має 2 максимуми. Більше інтенсивним є максимум світлопоглинання при 450 нм, але відносно нього відзначається зниження контрастності реакції. Відомо, що за оптимальних умов комплексоутворення максимум світлопоглинання реагенту знаходиться при 360-380 нм, відносно першого максимуму контрастність збільшується (табл. 4.2).

На рис. 4.23 - 4.26 зіставлені нормовані спектри реагенту і отриманих металокомплексів у плівці та в розчині в присутності ЦПХ. Спектри поглинання металокомплексів в желатиновій матриці мають два максимуми: перший спостерігається при 390 нм – для Cu(II), 410 нм - для Co(II) та 380 нм – для Ni(II); другий - зафіксовано при 490 нм для всіх металів (що можна використовувати для їх сумарного визначення). Отже, зсув спектральних смуг не спостерігається, оскільки в розчині в присутності КПАР для всіх 3 комплексів також був відзначений максимум світлопоглинання при 490 нм.

Таблиця 4.2. Оптичні властивості НРС та її металокомплексів у розчині

Аналіт	Без ЦПХ		У присутності ЦПХ	
	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda_{\max}$, нм	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda_{\max}$, нм
НРС	370		450 (370)	
Ni(II)	450	80	490	40 (120)
Co(II)	470	100	490	40 (120)
Cu(II)	485	115	490	40 (120)
Fe(III)	450	80	490	40 (120)
	720	350	705	255 (335)

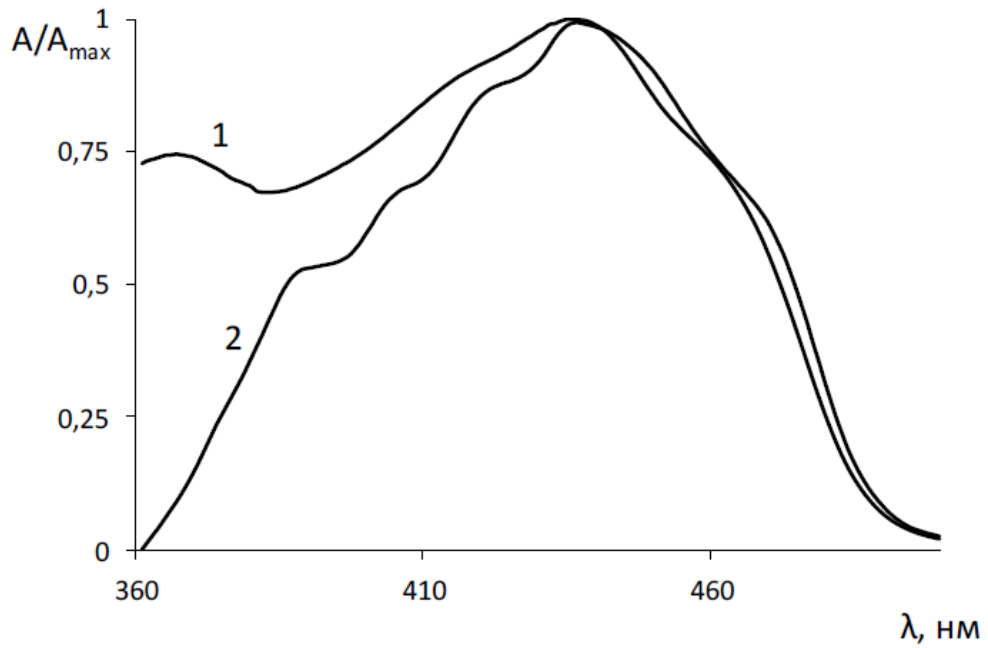


Рис. 4.23. Нормовані спектри поглинання НРС у розчині (1) та в желатиновій плівці (2) у присутності ЦПХ ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $\text{pH } 6$)

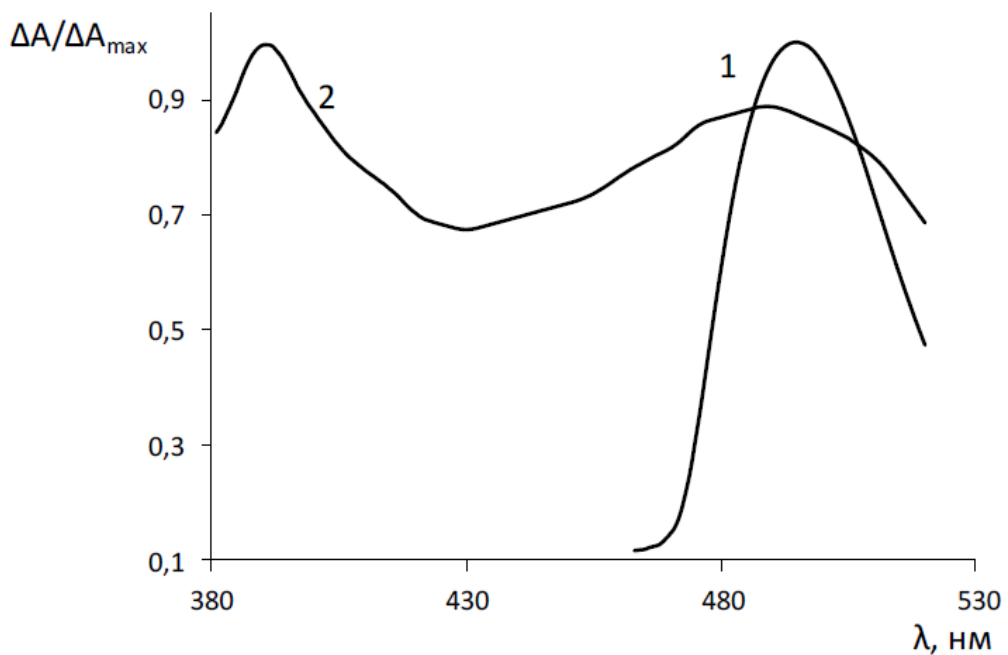


Рис. 4.24. Нормовані спектри поглинання комплекс Cu(II) з НРС у розчині (1) та в желатиновій плівці (2) у присутності ЦПХ ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $c(\text{Cu(II)}) = 80 \text{ мкМ}$, $\text{pH } 6$)

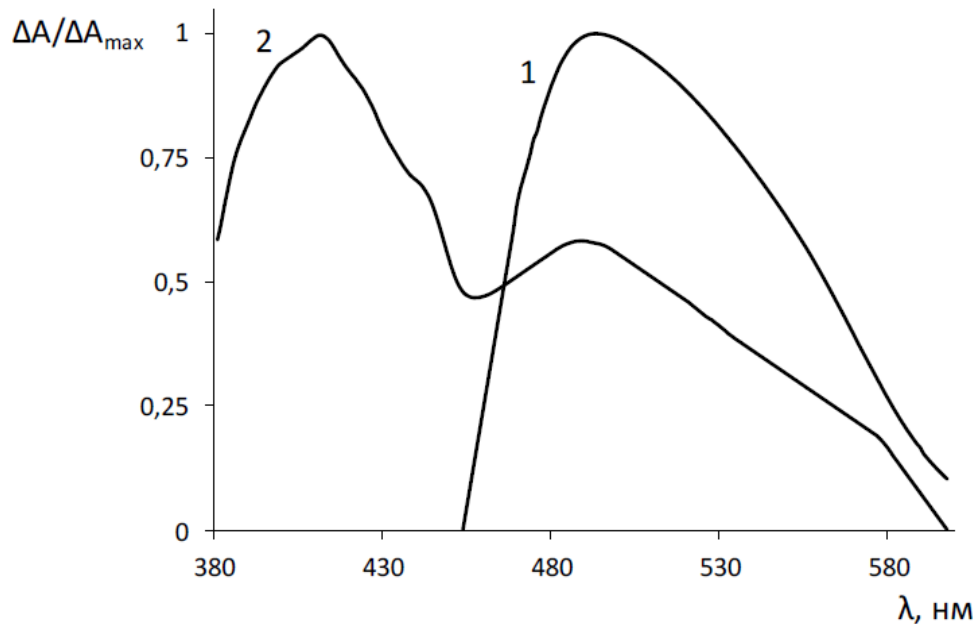


Рис. 4.25. Нормовані спектри поглинання комплексу Co(II) з НРС у розчині (1) та в желатиновій плівці (2) у присутності ЦПХ ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $c(\text{Co(II)}) = 80 \text{ мкМ}$, рН 6)

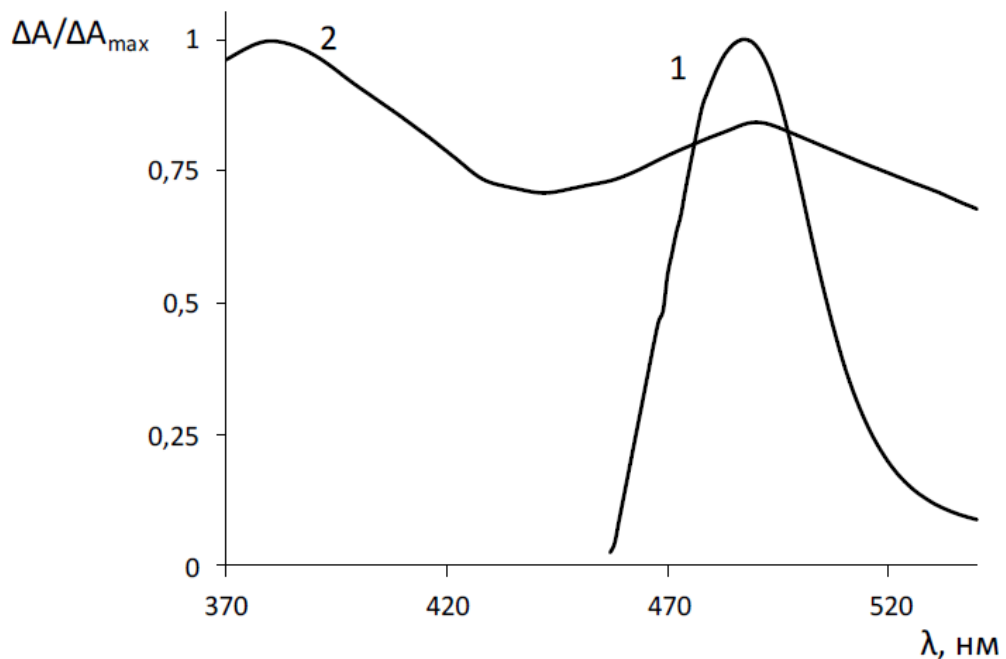


Рис. 4.26. Нормовані спектри поглинання комплексу Ni(II) з НРС у розчині (1) та в желатиновій плівці (2) у присутності ЦПХ ($c(\text{НРС}) = 1,5 \text{ мМ}$, $c(\text{ЦПХ}) = 0,01 \text{ М}$, $c(\text{Ni(II)}) = 80 \text{ мкМ}$, рН 6)

Слід зазначити, що раніше у роботі [9] були отримані дані щодо індикаторних плівок, які модифікували нітросо-R-сіллю при рН 2. Контрастність гетерофазних індикаторних реакцій за таких умов в 1,5-3 рази вище, чим при рН 6 (табл. 4.3).

Таблиця 4.3. Оптичні властивості НРС та її металокомплексів в желатиновій плівці

Аналіт	рН 6		рН 2 [4]	
	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda_{\max}$, нм	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda_{\max}$, нм
НРС	450		370	
Co(II)	490	40	430	60
Ni(II)	490	40	470	100
Cu(II)	490	40	490	120

Оцінка діапазонів лінійності і коефіцієнтів чутливості

На рис. 4.27 - 4.32 представлені графіки градуювальних залежностей для твердофазно-спектрофотометричного визначення Cu(II), Co(II) і Ni(II) з використанням індикаторних НРС-плівок за різних умов (вилучення іонів металів із розчинів з ЦПХ і без ЦПХ)

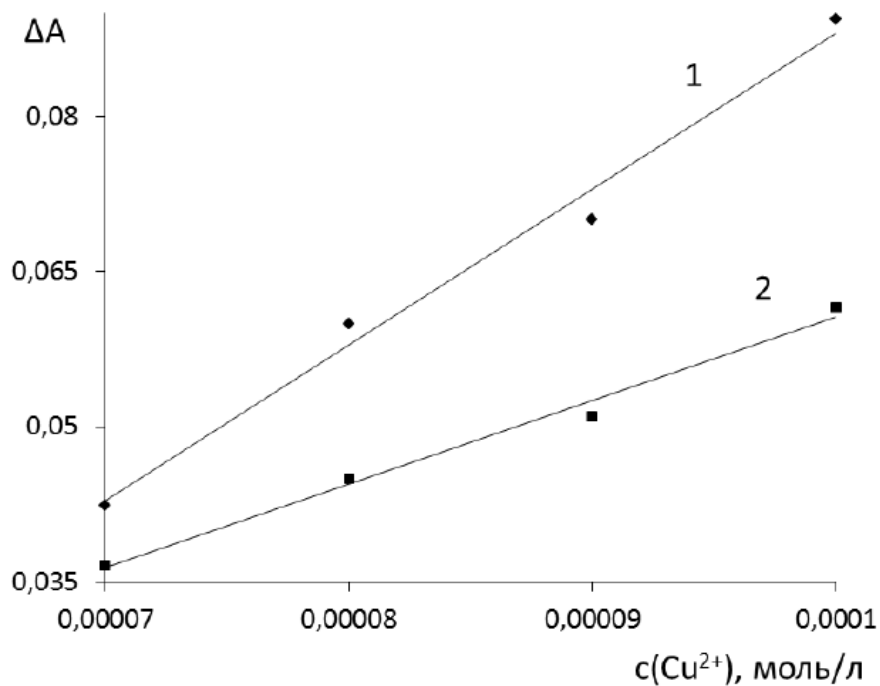


Рис. 4.27. Залежність поглинання при рН 6 іммобілізованого в желатиновій плівці комплексу Cu(II) з НРС від концентрації іонів Cu(II) в розчині з ЦПХ (с = 0,01 моль/л): 1 - $\lambda = 390$ нм, 2 - $\lambda = 490$ нм)

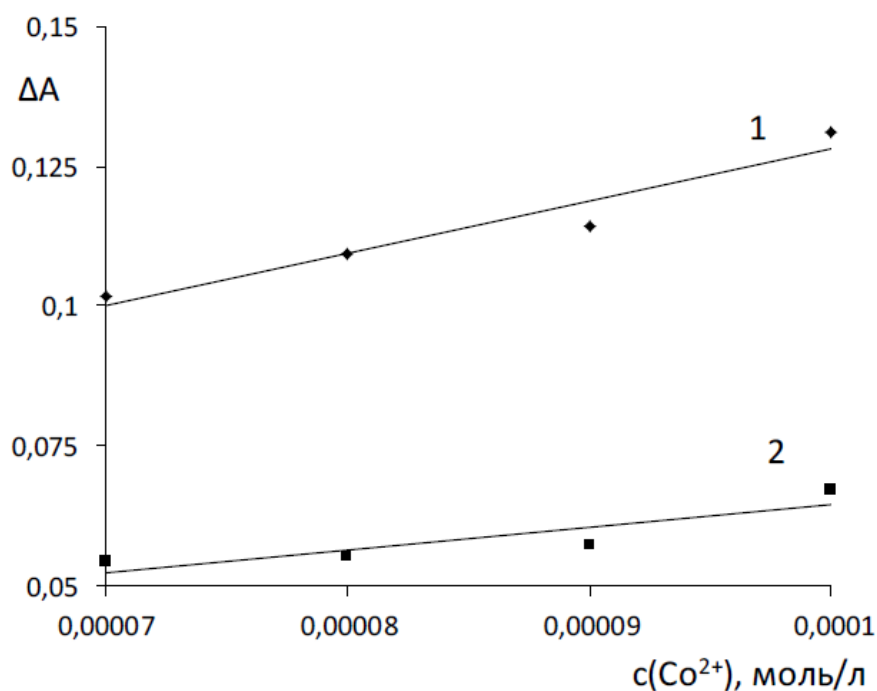


Рис. 4.28. Залежність поглинання при рН 6 іммобілізованого в желатиновій плівці комплексу Co(II) з НРС від концентрації іонів Co(II) в розчині з ЦПХ (с = 0,01 моль/л): 1 - $\lambda = 410$ нм, 2 - $\lambda = 490$ нм

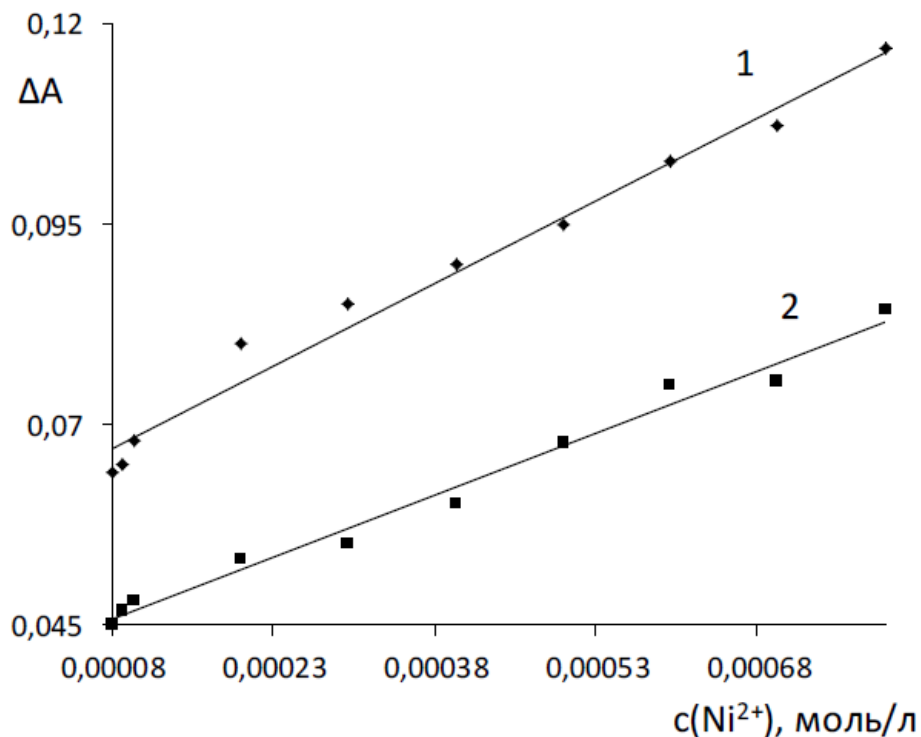


Рис. 4.29. Залежність поглинання при рН 6 іммобілізованого в желатиновій плівці комплексу Ni(II) з НРС від концентрації іонів Ni(II) в розчині з ЦПХ (с = 0,01 моль/л): 1 - $\lambda = 380$ нм, 2 - $\lambda = 490$ нм

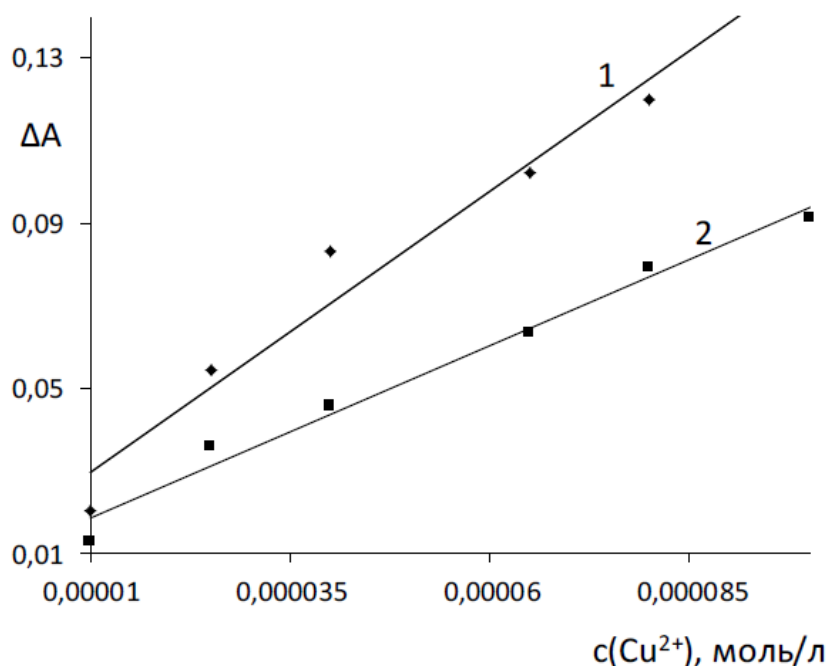


Рис. 4.30. Залежність поглинання при рН 6 іммобілізованого в желатиновій плівці комплексу Cu(II) з НРС від концентрації іонів Cu(II) в розчині без ЦПХ: 1 - $\lambda = 390$ нм, 2 - $\lambda = 490$ нм

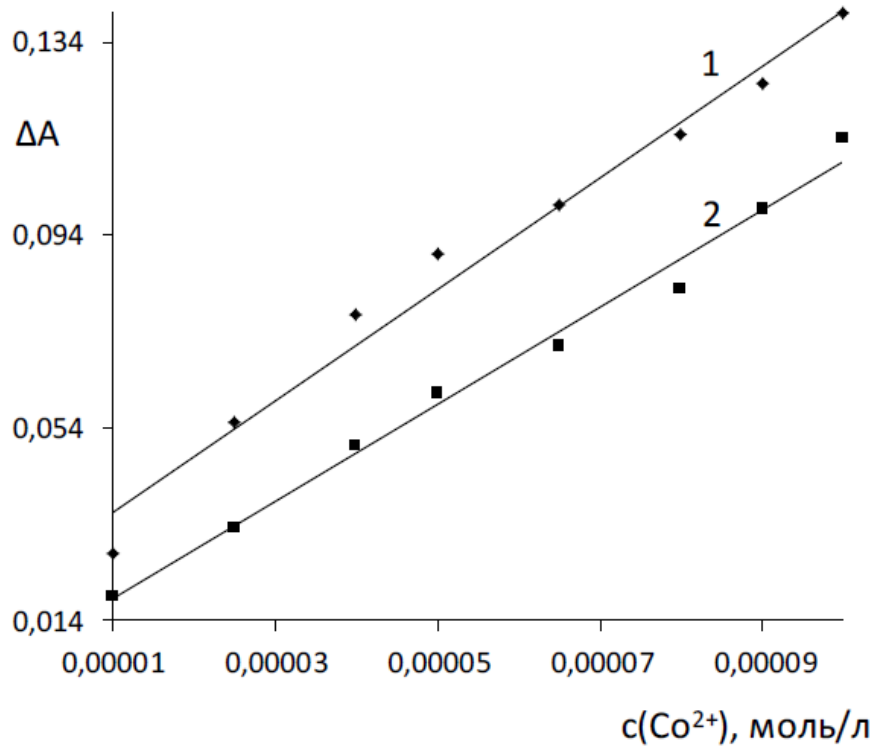


Рис. 4.31. Залежність поглинання при рН 6 іммобілізованого желатинової плівці комплексу Co(II) з НРС від концентрації іонів Co(II) в розчині без ЦПХ: 1 - $\lambda = 410$ нм, 2 - $\lambda = 490$ нм

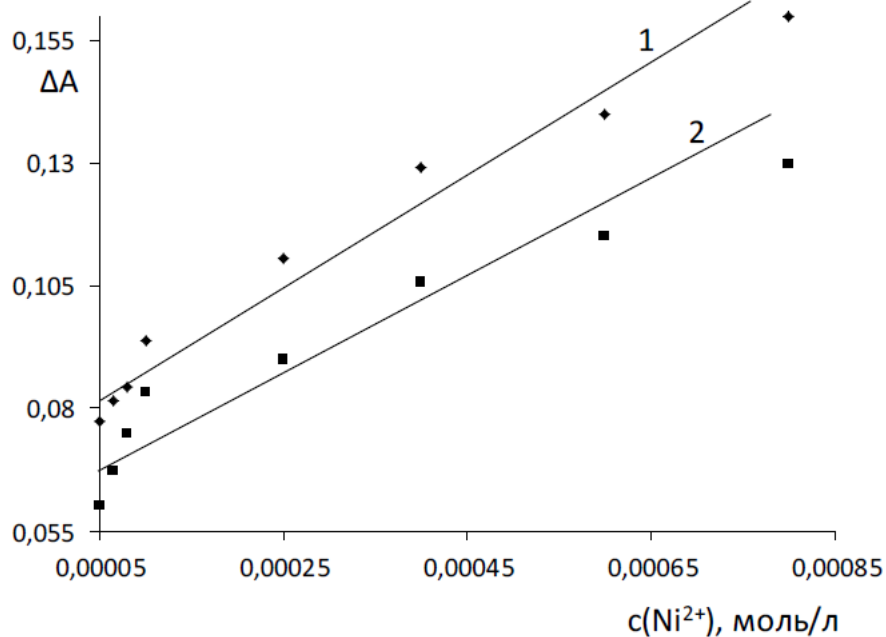


Рис. 4.32. Залежність поглинання при рН 6 іммобілізованого желатинової плівці комплексу Ni(II) з НРС від концентрації іонів Ni(II) в розчині без ЦПХ: 1 - $\lambda = 380$ нм, 2 - $\lambda = 490$ нм

У табл. 4.4 наведено характеристики спектрофотометричного визначення металів з використанням індикаторних НРС-плівок.

Таблиця 4.4. Характеристики спектрофотометричного визначення Cu(II), Co(II), Ni(II) та Fe(III) з використанням індикаторних плівок

Аналіт	М-НРС-ЦПХ-плівка (рН 6)					
	У розчинах іонів металів був присутній ЦПХ (0,01 М) *			У розчинах іонів металів ЦПХ не вводили*		
	λ , нм	k^{**}	Діапазон лінійності, мкмоль/л	λ , нм	k^{**}	Діапазон лінійності, мкмоль/л
Cu(II)	390	1400	70 - 100	390	1400	10 - 100
	490	709	70 - 100	490	840	10 - 100
Co(II)	410	1200	70 - 100	410	1200	10 - 100
	490	730	70 - 100	490	1000	10 - 100
Ni(II)	380	74	80 - 800	380	107	50 - 800
	490	53	80 - 800	490	84	50 - 800
Fe(III)	-	-	-	-	-	-
М-НРС-плівка (рН 2) [4]						
Аналіт	λ , нм	k^{**}	Діапазон лінійності, мкмоль/л			
Cu(II)	495	4400	8 - 150			
Co(II)	430	4400	5 - 100			
Ni(II)	470	1300	8 - 250			
Fe(III)	720	2200	6 - 100			

* вилучення іонів металів з їх розчинів;

** k - коефіцієнт чутливості ($\Delta A = k \cdot c$)

Внаслідок введення ЦПХ знизилися коефіцієнти чутливості, а також знизилися і змістилися в бік більше високих концентрацій діапазони лінійності.

Якщо порівнювати параметри визначення металів в умовах вилучення останніх з розчинів в присутні ЦПХ і без ЦПХ, то більш задовільні результати отримано для другого випадку. Виходячи з цього, можна стверджувати, що у розчини металів КПАР додавати не слід, оскільки це приведе до вимивання реагенту із плівок.

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		61

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

Охорона праці – це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі трудової діяльності [36].

Під час роботи в хімічній лабораторії необхідно дотримуватися правил техніки безпеки, щоб не допустити нещасних випадків внаслідок теплових і хімічних опіків, отруєнь небезпечними речовинами, ураження електричним струмом, механічних ушкоджень, порізів. Для цього потрібно мати засоби індивідуальною захисту: лабораторний халат, закрите взуття, гумові рукавички, захисні окуляри.

Перед початком роботи необхідно перевірити стан робочого місця, інвентарю та чистоту робочого місця, одягнути спецодяг та засоби індивідуального захисту. Увімкнути припливно-витяжну вентиляцію за 30 хвилин до початку роботи.

При перемішуванні концентрованих розчинів їдких лугів необхідно надягати захисні окуляри, а при великих кількостях розчинів - також гумові рукавички та прогумований фартух.

При розколюванні великих шматків їдких лугів необхідно обгорнути шматки тканиною або папером, одягнути захисні окуляри та пов'язати на голову косинку.

Концентрована азотна, сірчана та соляна кислоти повинні зберігатися в лабораторіях у товстостінному скляному посуді, ємністю не більше 2 літрів, у витяжній шафі, на піддонах. Склянки з димною азотною кислотою слід зберігати у спеціальних ящиках із нержавіючої сталі.

Роботу з концентрованими азотною, сірчаною та соляною кислотами проводити лише при увімкненні тязі у витяжній шафі. При цьому дверцята витяжних шаф повинні бути прикриті.

Зливання використаних кислоти або лугу в каналізацію допускається лише після попередньої нейтралізації.

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		62

Якщо кислота чи луг, випадково, були пролиті, їх спочатку потрібно засипати піском, щоб він їх увібрав. Потім пісок прибирають, і місце, де була розлита кислота чи луг засипають вапном або содою, а потім замивають водою і витирають насухо.

При хімічному опіку уражене місце слід відразу ж промити великою кількістю проточної холодної води з-під крана, гумового шлангу або відра протягом 15-20 хв. Якщо кислота або луг потрапила на шкіру через одяг, спочатку треба змити її водою з одягу, після чого промити шкіру.

При попаданні на тіло людини сірчаної кислоти у вигляді твердої речовини необхідно видалити її сухою ватою або шматочком тканини, а потім ретельно промити водою. За хімічного опіку повністю змити хімічні речовини водою не вдається. Тому після промивання уражене місце обробляють розчином питної соди (одна чайна ложка на склянку води).

При попаданні бризок лугу або пари в очі та порожнину рота необхідно промити уражені місця великою кількістю води, а потім розчином борної кислоти (0,5 чайної ложки кислоти на склянку води).

При попаданні кислоти або лугу до стравоходу необхідно терміново викликати лікаря швидкої допомоги. Не можна промивати шлунок водою. Хороший ефект дає прийом усередину молока, яєчного білка, олії, розчиненого крохмалю.

Після завершення роботи в лабораторії необхідно перевірити та упорядкувати своє робоче місце, прилади та апарати, відключити вентиляцію, перевірити закриття кранів газових пальників, всіх електронагрівальних приладів, закриття водяних кранів, вікон.

ВИСНОВКИ

В кваліфікаційній роботі проведено аналіз шляхів надходження важких металів у навколишнє середовище та їхнього впливу на організм людини, існуючих методів визначення важких металів у водному середовищі, а також існуючих тест-систем як експрес-засобів моніторингу навколишнього середовища.

Розроблено твердофазну тест-систему для визначення вмісту важких металів. Встановлено, що введення катіонної поверхнево-активної речовини ЦПХ:

а) у розчині спричиняє батохромні зсуви смуг поглинання НРС та її металокомплексів, знижує чутливість реакції для всіх іонів металів, крім Ni(II);

б) у желатинової матриці при рН 6 стабілізує нітрузо-R-сіль та її комплекси з Co(II), Cu(II) та Ni(II);

в) знижує коефіцієнти чутливості і діапазони лінійності градувальних залежностей визначення іонів металів з використанням індикаторних плівок при рН 6 порівняно з рН 2;

г) присутність ЦПХ потрібна лише при модифікуванні плівок НРС, при вилученні іонів металів з розчинів його введення спричиняє вимивання реагенту з желатинової матриці.

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		64

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Cheng J.W., Zhao S.T. Based on Multi-Objective Theory Researching on Location Problem of Heavy Metals Enterprises. *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 1078. № 82 P. 864-867.
2. Zhai S., He X., Yan S., Zhao Z. Countermeasures of heavy metal pollution. *Chinese Journal of Geochemistry*. 2013. Vol. 32. № 4. P. 446–450.
3. Jipsi C., Mishra A., Keshavkant S. Heavy Metal Pollution and its Impact on Plants. *NewBioWorld*. 2020. Vol. 2. № 2. P. 5–7.
4. Briffa J., Sinagra E., Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. 2020. *Heliyon*. Vol. 6. № 9.
5. Федущак Н. К., Калібабчук В. О. та ін. Аналітична хімія. Підручник для ВНЗ. Вінниця: Нова книга, 2014. 640 с.
6. Решетняк О.О., Івченко Н.В., Нікітіна Н.О., Починок Т.Б. Індикаторні плівки на основі желатинового затверділого гелю з іммобілізованими мателлоіндикаторами. *Методи та об'єкти хімічного аналізу*. 2012. Т. 7, № 4. С. 192–201.
7. Самаріна Т.О., Іванов В.М., Фігуровська В.М., Самаріна Т.О. Оптичні та колориметричні характеристики комплексів перехідних металів з 1-нітрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотою в присутності поверхнево-активних речовин. *Ж. аналіт. хімії*. 2012. Т. 67. № 4. С. 321–329.
8. Zolotov U.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. *Chemical Test Methods of Analysis*. Elsevier Science. 2002. 317 p.
9. Івченко Н.В. Індикаторні плівки на основі желатинового затверділого гелю з іммобілізованими гіроксиксантеновими барвниками і комплексоутворюючими реагентами: дис. на здобуття наукового ступеня канд. хім. наук: 02.00.02. Харків, 2013. 159 с.
10. Korotcenkov G. *Chemical Sensors Simulation and Modeling - Optical Sensors*. Momentum Press. 2013. 527 p.

11. Safavi A., Bagheri M. Design of a copper (II) optode based on immobilization of dithizone on a triacetylcellulose membrane. *Sensors and Actuators B: Chem.* 2005. V. 107. № 1. P. 53.

12. Лосєв С.С. Застосування природного кремнезему-діатоміту Celite545 для кількісного визначення іонів Co^{2+} . *Вісник УжНУ.* 2009. № 22. С. 118-122.

13. Kankala R.K., Han Y.-H., Na J., Lee C.-H., Sun Z., Wang S.-B., Kimura T., Ok Y.S., Yamauchi Y., Chen A.-Z., Wu K.C.-W., Nanoarchitected Structure and Surface Biofunctionality of Mesoporous Silica Nanoparticles. *Adv. Mater.* 2020, 32, 1907035.

14. Pratt C.W., Cornely K. *Essential Biochemistry.* Wiley. 2021. 816 p.

15. Jimenez A., Pourhashemi A. *Chemical Process in Liquid and Solid Phase. Properties, Performance and Applications.* Apple Academic Press. 2013. 562 p.

16. Qiao C., Ma X., Zhang J., Yao J. Molecular interactions in gelatin/chitosan composite films. *Food Chemistry.* V. 235. 2017. P. 45-50

17. Решетняк О.О., Нікітіна Н.О., Логінова Л.П., Мчедлов-Петросян Л.П., Светлова Н.В. Протолітичні і комплексоутворюючі властивості індикаторів у середовищі желатинового гелю. *Вісник Харківського національного університету. Хімія.* 2005. Вип. 13(39). № 669. С. 67.

18. Решетняк О.О., Шевченко В.М., Нікітіна Н.О., Островська В.М., Бондаренко Я.А., Холін Ю.В. Перевірка адитивності аналітичного сигналу при визначенні сумарного змісту металів з застосуванням твердофазних реагентів. *Методи і об'єкти хімічного аналізу.* 2012. Т. 8. № 1. С.14.

19. Решетняк О.О., Івченко Н.В., Шевченко В.М., Нікітіна Н.О. Желатинова плівка з іммобілізованим ериохромціаніном R - твердофазний реагент для визначення алюмінію(III). *Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки.* 2014. № 1. С. 170.

20. Решетняк О.О., Асмолов В.Є., Німець Н.М., Нікітіна Н.А. Оптичний сенсор на основі желатинового затверділого гелю для фотометричного визначення сульфатів в водних середовищах. *Вісник Харківського національного університету.* 2010. № 895. С. 74.

21. Bukshstab M. *Photometry, Radiometry, and Measurements of Optical Losses*. Springer Nature Singapore. 2019. 797 p.
22. Мчедлов-Петросян Н.О. Диферинціювання сили ориганічних кислот у істинних та організованих розчинах. Харків: Вид-во Харківського національного університету ім. Каразіна. 2004. 326 с.
23. Scholz F., Kahlert H. *The Theory of Acid–Base, Complex, Precipitation and Redox Equilibria*. Springer International Publishing. 2019. 251 p.
24. Calixto S., Ganzherli N., Gulyaev S., Figueroa-Gerstenmaier S. Gelatin as a Photosensitive Material. *Molecules*. 2018. № 23. P. 2064.
25. Zhou F., Li C., Yang C., Zhu H., Li Y. A spectrophotometric method for simultaneous determination of trace ions of copper, cobalt, and nickel in the zinc sulfate solution by ultraviolet-visible spectrometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2019. V. 223. P. 117370.
26. Soylak M., Erbas Z. Vortex-assisted magnetic solid phase extraction of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) on the Nitroso–R salt impregnated magnetic Ambersorb 563 for their separation, preconcentration and determination by FAAS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 98, № 9. P. 799-810.
27. Khalid W.A., Ahmad M., Heng L.Y. Characterization of a Simple Optical Chemical Sensor for Cu(II) Detection Based on Immobilization of Lipophilized Nitroso-R Reagent in Sol-gel Matrix. *Chiang Mai J. Sci.* 2014. Vol. 41. № 2. P. 383-394.
28. Losev V.N., Didukh S.L., Mukhina A.N. Using silica modified by poly(hexamethylene guanidine) and nitroso-R-salt for the preconcentration and determination of cobalt. *J. Anal. Chem.* 2015. № 70. P. 677–684.
29. Trofimchuk A.K., Didukh S.L., Mukhina A.N., Losev V.N. Preconcentration and Determination of Nickel ions using Silica with Functional Groups of Sulfonic Derivatives of Nitroso Naphthols. *Methods and objects of chemical analysis*. 2019. Vol. 14. № 1. P. 30–36.
30. Cheng F., Zhang T., Yang C., Zhu H., Li Y., Sun T., Zhou C. A direct and rapid method for determination of total iron in environmental samples and

hydrometallurgy using UV–Vis spectrophotometry. *Microchemical Journal*. 2022. V. 179. P. 107478.

31. Bognolo G. *Surface Active Agents. Historical Perspectives and Future Developments*. CRC Press. 2023. 142 p.

32. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B.-I. *Colloidal Surfactants. Some Physicochemical Properties*. Elsevier Science. 2013. 320 p.

33. Beynon R., Easterby J. *Buffer Solutions*. CRC Press. 2004. 96 p.

34. Martell A.E., Hancock R.D. *Metal Complexes in Aqueous Solutions*. Springer US. 2013. 254 p.

35. Bhatt V. *Essentials of Coordination Chemistry. A Simplified Approach with 3D Visuals*. Elsevier Science. 2013. 282 p.

36. Про охорону праці: Закон України від 14 жовтня 1992 року № 2695 – XII.

					НУЦЗУ.2.22-39 СХ та ХТ РПЗ-08	Лист
Зм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		68