

Саранчина Надежда Васильевна

**Аналитические свойства
дитизона и диэтилдитиокарбамината, иммобилизованных
в полиметакрилатную матрицу**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2007

Работа выполнена на кафедре аналитической химии ГОУ ВПО «Томский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Мокроусов Геннадий Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Романенко Сергей Владимирович,
ГОУ ВПО «Томский политехнический университет»

кандидат химических наук, доцент
Агеева Людмила Дмитриевна,
ФГОУ ВПО «Северская государственная технологическая академия»

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (г. Барнаул)

Защита состоится «6» февраля 2008 г. в 14ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при ГОУ ВПО «Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, 43, 2-ой корпус ТПУ, Малая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан 24 декабря 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из современных направлений в аналитической химии является использование органических реагентов, иммобилизованных на твердых носителях. Иммобилизованные реагенты применяют для разработки оптических чувствительных элементов для твердофазной спектрофотометрии, визуального тестирования и волоконно-оптических сенсоров. Основная проблема, возникающая при разработке оптических элементов, заключается в выборе носителя для иммобилизации реагента. Носитель должен обеспечить высокие кинетические характеристики чувствительного элемента, устойчивость и удобство в условиях работы. В качестве носителей используют самые разнообразные матрицы; наибольшее распространение получили ионообменники, кремнеземы, целлюлоза, пенополиуретаны и нафионовые мембраны. Несомненный интерес для иммобилизации реагентов представляют прозрачные полимерные материалы. Прозрачность и отсутствие собственной окраски носителя реагентов облегчает визуальную и инструментальную оценку изменения окраски матрицы после ее контакта с определяемым элементом. Поэтому одной из проблем при создании оптических чувствительных элементов является сохранение в прозрачной полимерной фазе ее оптических характеристик со способностью к иммобилизации реагентов без потери прозрачности и способности реагентов вступать в аналитическую реакцию с определяемым компонентом в твердой фазе, сопровождающуюся оптическим эффектом.

Высокочувствительными фотометрическими реагентами, широко применяемыми для разделения и экстракционно-фотометрического определения ионов тяжелых металлов, являются дитизон и диэтилдитиокарбаминат. Они образуют с металлами прочные комплексные соединения, большинство из которых окрашены, нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. Необходимость использования токсичных растворителей и недостаточная стабильность ограничивает их применение в анализе. Иммобилизация реагентов в прозрачную полимерную матрицу позволит проводить определение элементов в твердой фазе как визуально, так и методами спектроскопии. В отличие от экстракционного фотометрического определения, твердофазная спектроскопия не требует использования токсичных растворителей и обеспечивает экологическую безопасность анализа.

Цель исследования. Изучить взаимодействие металлов с дитизоном и диэтилдитиокарбаминатом, иммобилизованными в прозрачную полиметакрилатную матрицу (ПММ); создать оптические чувствительные элементы и методики твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения Hg (II) и Cu (II).

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- ♦ подобрать условия иммобилизации дитизона и диэтилдитиокарбамината в ПММ с сохранением оптической прозрачности полиметакрилатного носителя и аналитических свойств иммобилизованных реагентов;
- ♦ исследовать взаимодействие дитизона и диэтилдитиокарбамината, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу, с Pb (II), Hg (II), Cu (II);

- ♦ исследовать взаимодействие Hg (II) с дитизонатом и диэтилдитиокарбаминатом меди (II), иммобилизованными в ПММ;
- ♦ исследовать взаимодействие Cu (II) с диэтилдитиокарбаминатом свинца (II), иммобилизованным в ПММ;
- ♦ на основании проведенных исследований разработать методики твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения Hg (II), Cu (II).

Диссертационная работа выполнялась в рамках госбюджетной темы "Разработка сенсорных материалов и систем с методическим сопровождением для диагностики объектов окружающей среды и продуктов питания" (№ гос. рег. 01200504076); а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы» (№ гос. контракта 02.444.11.7141; руководитель работы Саранчина Н.В.).

Научная новизна. Впервые исследованы химико-аналитические свойства дитизона и диэтилдитиокарбамината, иммобилизованных в ПММ. Установлено, что дитизон и диэтилдитиокарбаминат после иммобилизации в ПММ сохраняют химико-аналитические свойства. Условия образования дитизонатов и диэтилдитиокарбаминатов ртути (II) и меди (II) в полиметакрилатной матрице совпадают с условиями образования данных комплексов в растворе. Это позволяет использовать известные аналитические реагенты и соответствующие закономерности протекания реакций в растворе для создания новых оптических химических сенсоров на основе полиметакрилатной матрицы. Впервые получены прозрачные оптические чувствительные элементы на ртуть (II) и медь (II) на основе полиметакрилатной матрицы, позволяющие с высокой точностью проводить непосредственное измерение их оптических характеристик и использовать в качестве готовой аналитической формы для твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения ртути (II) и меди (II).

Практическое значение работы. Разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического определения ртути (II) с использованием обменных реакций с дитизонатом меди (II) и диэтилдитиокарбаминатом меди (II), а также меди (II) обменной реакцией с диэтилдитиокарбаминатом свинца (II) в ПММ и получены цветовые шкалы для визуально-тестового определения Hg (II) и Cu (II) сканированием образцов. Определены метрологические характеристики соответствующих методик и проведена их апробация при анализе питьевых вод.

Положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Использование полиметакрилатной матрицы позволяет совместить в твердой фазе способность к иммобилизации реагентов без потери прозрачности матрицы и способность реагентов вступать в аналитическую реакцию с определяемым компонентом.
2. Результаты исследований взаимодействия дитизона и диэтилдитиокарбамината, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу, с Pb (II), Hg (II), Cu (II).

3. Результаты изучения обменных реакций, протекающих в фазе полиметакрилатной матрицы, и их применение для повышения селективности и контрастности реакций на примере определения Hg (II) и Cu (II).

4. Методики твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения Hg (II), Cu (II).

Личный вклад автора. В диссертационную работу вошли результаты теоретических и экспериментальных исследований выполненных автором. Автором проведены анализ литературных данных по теме диссертации и экспериментальные исследования свойств иммобилизованных реагентов, выявлены оптимальные условия взаимодействия реагентов с металлами в ПММ, разработаны методики определения Hg (II) и Cu (II). Автор (совместно со студентами лаборатории) принял участие в апробации разработанных методик на реальных объектах. Постановка задач и обобщение полученных результатов проводились совместно с научным руководителем.

Автор выражает благодарность к.х.н., доценту Гавриленко Н.А. за помощь в обсуждении результатов и подготовке диссертационной работы.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены в устных докладах на IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2004); общероссийской с международным участием конференции “Полифункциональные химические материалы и технологии” (Томск, 2007) и стендовых докладах на международных конференциях “Euroanalysis XIII” (Salamanca, Spain, 2004) и “Euroanalysis XIV” (Antwerp, Belgium, 2007); международном конгрессе по аналитическим наукам “ICAS-2006” (Moscow, 2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ: 4 статьи и 9 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы из 118 источников. Общий объем диссертации составляет 138 страниц, работа содержит 17 таблиц, 34 рисунка. Во введении раскрыта актуальность темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость. **В первой главе** представлен обзор литературы, характеризующий способы иммобилизации реагентов, их применение в сорбционно-спектроскопических и визуально-тестовых методах, оптических химических сенсорах. Систематизированы данные об определении Hg (II) и Cu (II) в различных объектах с использованием иммобилизованных реагентов. **Во второй главе** приведены сведения об используемом оборудовании и материалах, описаны условия получения ПММ, представлены методики эксперимента. **В третьей главе** приведены основные результаты исследования аналитических свойств дитизона и диэтилдитиокарбамината иммобилизованных в ПММ; рассмотрено их взаимодействие с металлами Hg (II), Pb (II), Cu (II) в твердой фазе. **Четвертая глава** посвящена исследованию возможности протекания обменных реакций при взаимодействии Hg (II) с дитизонатом и диэтилдитиокарбаминатом меди (II), Cu (II) с диэтилдитиокарбаминатом свинца (II) в

полимерной фазе. **В пятой главе** описано аналитическое применение дитизоната меди (II), диэтилдитиокарбаминатов меди (II) и свинца (II), иммобилизованных в ПММ, для определения Hg (II) и Cu (II) твердофазно-спектрофотометрическим и визуально-тестовым методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиметакрилатная матрица (ПММ) – это полимерный прозрачный материал, содержащий функциональные группы, обеспечивающие способность сорбировать и экстрагировать реагент, а также и определяемое вещество. Ее синтез осуществляли в лабораторных условиях радикальной блочной полимеризацией на основе метакриловых мономеров в виде пластин толщиной $0,5 \div 0,6$ мм, которые в последующем разрезали на пластины (слои) нужного размера.

Спектры поглощения и оптическую плотность ПММ и растворов в видимой области регистрировали на спектрофотометрах «Specol 21» и «Shimadzu UV mini – 1240», «Evolution 600». Величину pH растворов контролировали с помощью иономера И-160. Опыты проводили при комнатной температуре без дополнительного термостатирования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Иммобилизация дитизона и диэтилдитиокарбамината в ПММ.

Иммобилизацию реагентов проводили их сорбцией ПММ из растворов. Диэтилдитиокарбаминат (Ddte) в ПММ сорбировали из водного раствора. Матрица после иммобилизации реагента остается прозрачной и не окрашенной. Для модифицирования ПММ дитизоном (Dz) использовали его растворы в CCl_4 и в водном растворе NaOH, спектры которых приведены на рисунках 1,2 совместно со спектрами ПММ, модифицированных Dz из соответствующих растворителей. В обоих случаях ПММ окрашивалась в желто-оранжевый цвет, на спектре поглощения наблюдался один максимум соответствующий енольной форме реагента независимо от растворителя, используемого для иммобилизации. Дитизон в ПММ находится в енольной форме вследствие ее основного характера.

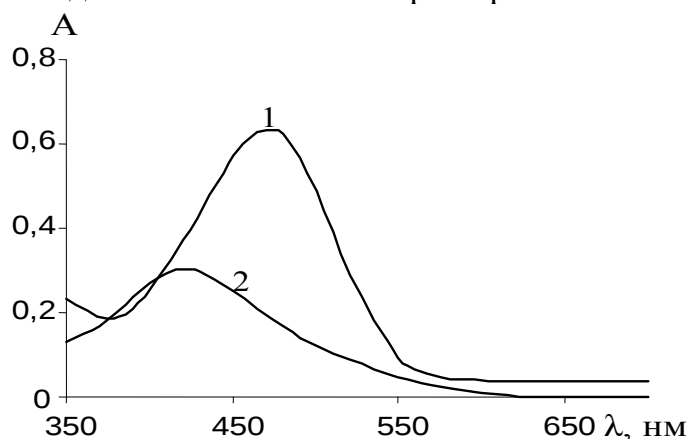


Рис.1. Спектры поглощения Dz в растворе NaOH ($C_{Dz}=6,0 \cdot 10^{-5}$ М) (1) и в ПММ после иммобилизации из раствора NaOH (2)

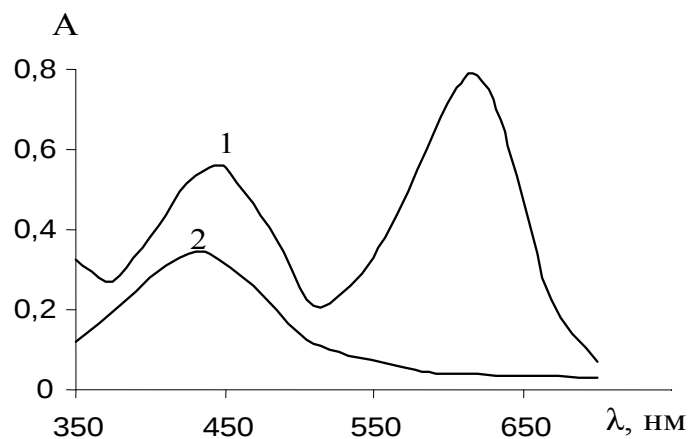


Рис.2. Спектры поглощения Dz в CCl_4 ($C_{Dz}=8,0 \cdot 10^{-5}$ М) (1) и в ПММ после иммобилизации из CCl_4 (2)

Исследование взаимодействия Hg (II) и Cu (II) с дитизоном, иммобилизованным в ПММ.

Исследовано влияние pH растворов металлов на их сорбцию ПММ, модифицированной Dz, и комплексообразование с иммобилизованным реагентом. Из спектров поглощения (рис.4) и зависимости количества меди (II), сорбированной ПММ (рис.3), модифицированной Dz, от pH раствора видно, что сорбция металла и образование комплекса дитизоната меди происходит в интервале pH 1-10. Максимальная сорбция наблюдается при pH 4-6. При pH 1 растворов меди (II) пластины окрашиваются в фиолетовый цвет, на спектре поглощения наблюдается максимум при длине волны 545 нм, что связано с образованием кето-комплекса с соотношением металл:дитизон=1:2 ($\text{Cu}(\text{Dz})_2$). При pH 5-10 пластины окрашиваются в коричневый цвет, максимум поглощения соответствует 430 нм за счет образования енольного комплекса дитизоната меди с соотношением металл:дитизон=1:1 (CuDz). При pH 2-4 пластины окрашиваются в коричневый цвет и имеют максимум при 430 нм и небольшое плато в области 545 нм.

а, мкМ/г

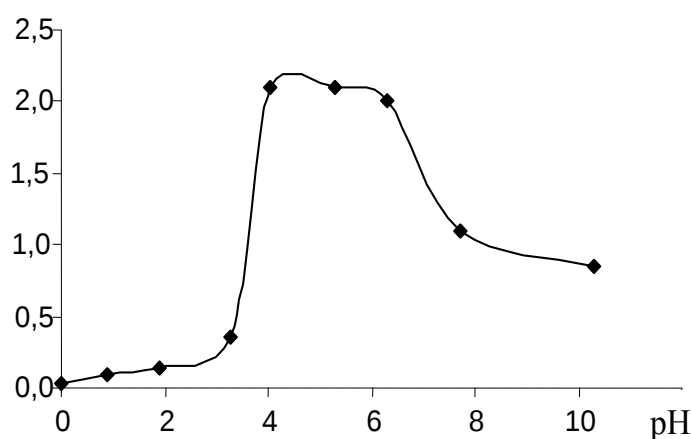


Рис.3. Зависимость количества сорбированной Cu (II) ПММ, модифицированной Dz, от pH раствора ($V=50$ мл, $C_{\text{Cu (II)}}=1 \cdot 10^{-5}$ М)

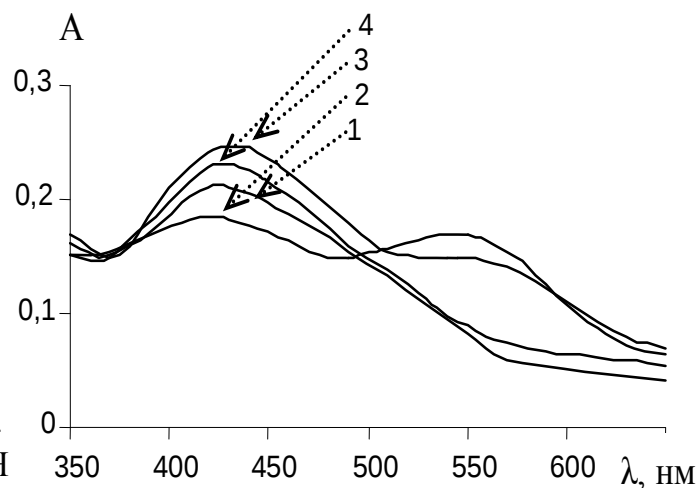


Рис.4. Спектры поглощения ПММ, модифицированной Dz (1), после контакта с раствором Cu (II): pH 1 (2), pH 4 (3), pH 6 (4) ($C_{\text{Cu (II)}}=1 \cdot 10^{-5}$ М, $V=50$ мл)

В литературе отмечено, что раствор $\text{Cu}(\text{Dz})_2$ в CCl_4 частично диссоциирован на CuDz и Dz. Реакция с образованием кето-комплекса дитизоната меди протекает весьма медленно. Кроме того, $\text{Cu}(\text{Dz})_2$, полученный в кислых растворах, обладает не очень большой устойчивостью к действию щелочи и переходит в CuDz . Аналогичная закономерность наблюдается и в ПММ. С течением времени образовавшийся в фазе ПММ кето-комплекс дитизоната меди, вследствие основного характера матрицы, переходит в енольный, на спектре поглощения ПММ увеличивается максимум при длине волны 430 нм и остается небольшое плато в области 545 нм. Образование преимущественно енольного комплекса наблюдается и при длительном контакте ПММ с раствором меди (II) даже при pH=1 (рис.5).

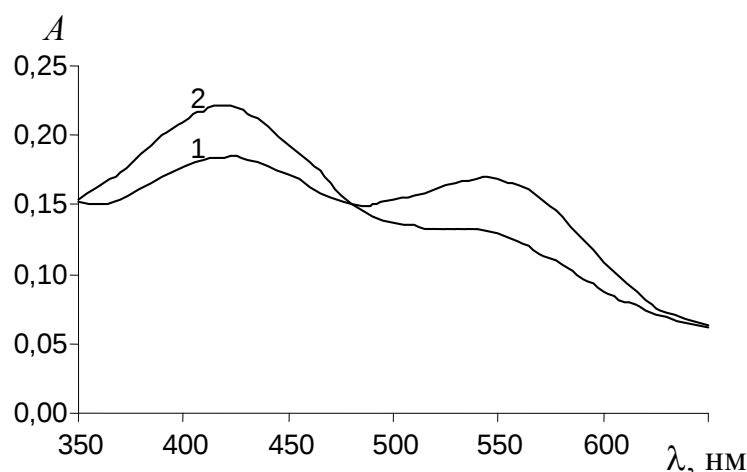


Рис.5. Спектры поглощения ПММ, модифицированной Dz, после контакта с раствором Cu (II): t=30 мин (1), t=120 мин (2); (pH=1, V=50 мл)

при длине волны 485 нм. При pH растворов Hg (II) 5-10 пластины окрашиваются в красный цвет вследствие образования енольного комплекса дитизоната ртути (HgDz) с максимумом поглощения 500 нм.

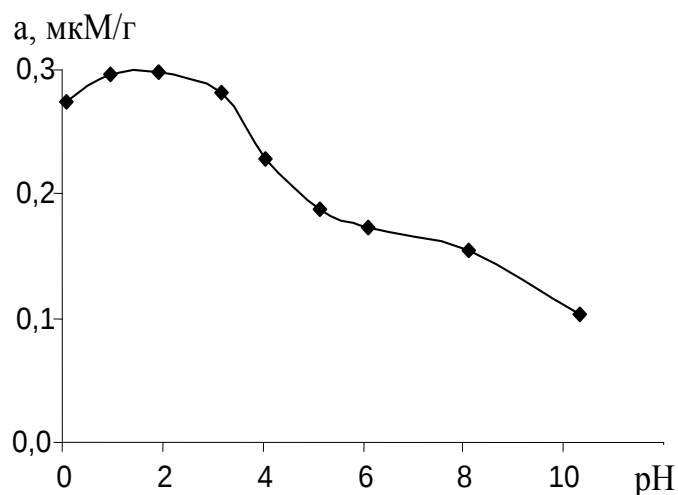


Рис.6. Зависимость количества сорбированной Hg (II) ПММ, модифицированной Dz, от pH раствора (V=50 мл, $C_{\text{Hg(II)}}=1 \cdot 10^{-5}$ М)

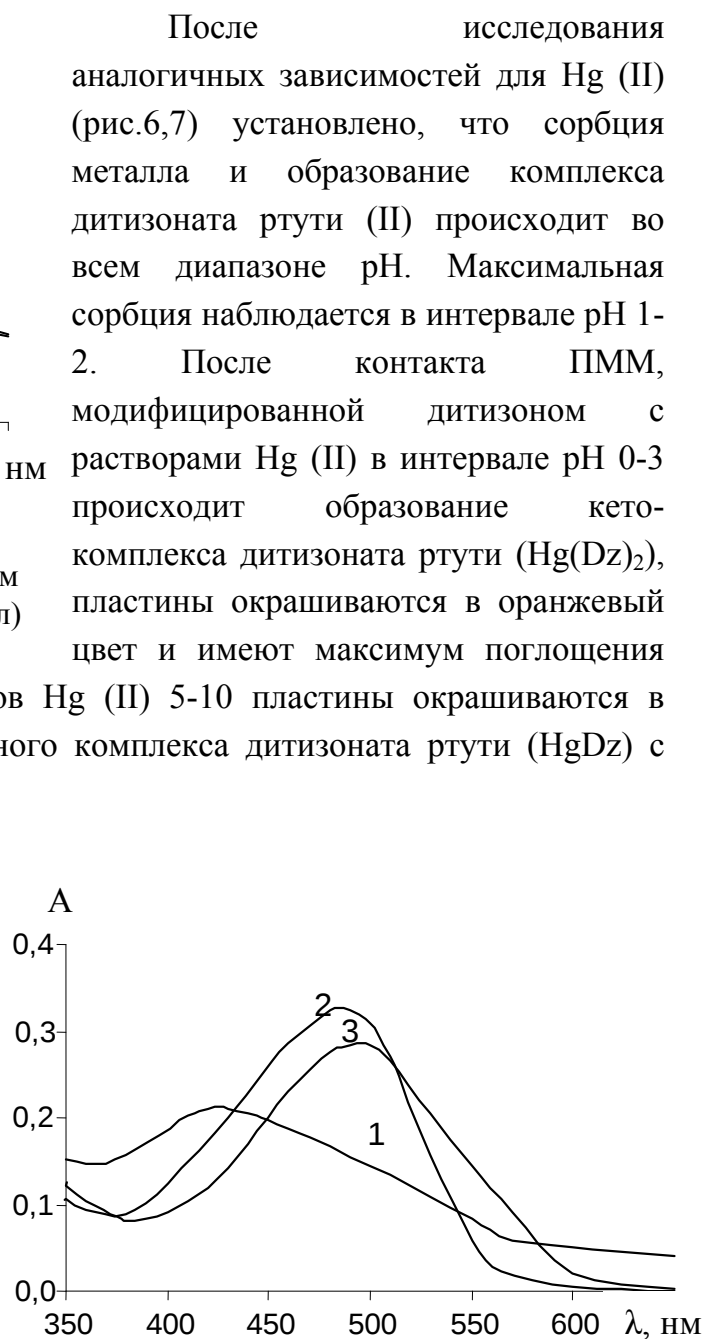


Рис.7. Спектры поглощения ПММ, модифицированной Dz (1), после контакта с раствором Hg (II): pH 2 (2), pH 8 (3); ($C_{\text{Hg(II)}}=1 \cdot 10^{-5}$ М, V=50 мл)

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что максимумы светопоглощения кето-комплексов дитизонатов ртути и меди, образующихся в ПММ и в растворе, совпадают. Наблюдается небольшое смещение в коротковолновую область максимумов поглощения енольных комплексов в полимерной фазе по сравнению с раствором. Этот факт можно объяснить тем, что при образовании кето-комплексов дитизонатов металлу необходимо связаться главной валентностью с атомом серы двух молекул дитизона. В случае енольных комплексов образуется клешневидное соединение, в котором ион металла связан главной валентностью с атомами серы и азота одной молекулы дитизона. Вероятно, это вызывает

деформацию комплекса в фазе ПММ и поэтому наблюдается некоторое смещение максимумов поглощения.

Таблица 1

*Характеристики комплексов дитизонатов
меди (II) и ртути (II) в растворе и полимерной фазе*

Металл	Соотношение металл:реагент		pH		λ , нм	
	CCl ₄	ПММ	CCl ₄	ПММ	CCl ₄	ПММ
Cu (II)	1:2	1:2	0-6	1-4	545	545
	1:1	1:1	6-15	3-10	450	430
Hg (II)	1:2	1:2	-1-6	0-4	485	485
	1:1	1:1	5-14,5	4-10	515	500

Для изучения взаимодействия металлов с иммобилизованным в ПММ дитизоном и расчета условных констант устойчивости металлов с реагентом получены изотермы сорбции в оптимальных условиях

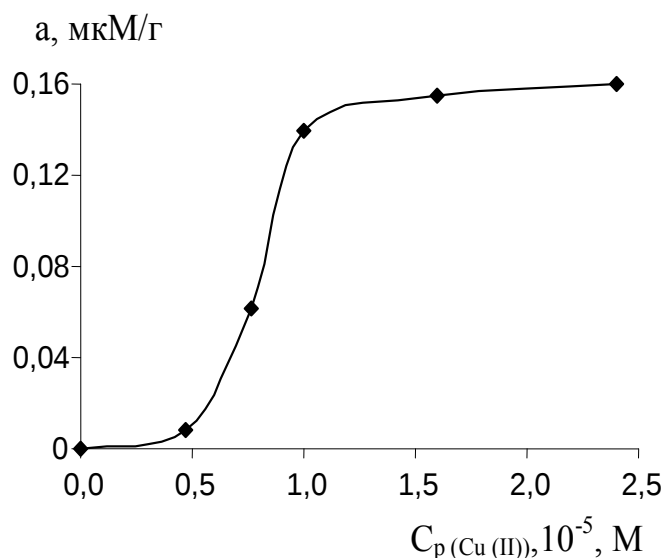


Рис.8. Изотерма сорбции Cu (II) ПММ, модифицированной Dz ($V=50$ мл, pH 1, $t=120$ мин)

сorbции в оптимальных условиях взаимодействия металлов: для ртути (II) при pH 1 и меди (II) при pH 4. Для определения ртути (II) предполагалось использовать дитизонат меди (II), поэтому исследовали изотерму сорбции меди (II) и при pH 1 с целью сравнения условных констант устойчивости металлов с Dz в полимерной фазе и оценки возможности протекания обменной реакции. Изотерма сорбции меди при pH 1 (рис.8) относится к S-типу, начальный участок выгнут относительно оси концентраций, однако далее следует точка перегиба, что придает изотерме характерную S-образную форму. Такой вид изотермы свидетельствует о слабом взаимодействии металла с ПММ.

Изотермы сорбции ртути (II) и меди (II), полученные в оптимальных условиях сорбции металлов, представленные на рисунках 9, 10 принадлежат к L- типу, что свидетельствует о достаточно прочном связывании металлов с ПММ. Медь (II) имеет большее сродство к матрице по сравнению с ртутью (II), начальный участок изотермы вогнут относительно оси концентраций, что говорит о высокой адсорбции при низких концентрациях металла в растворе.

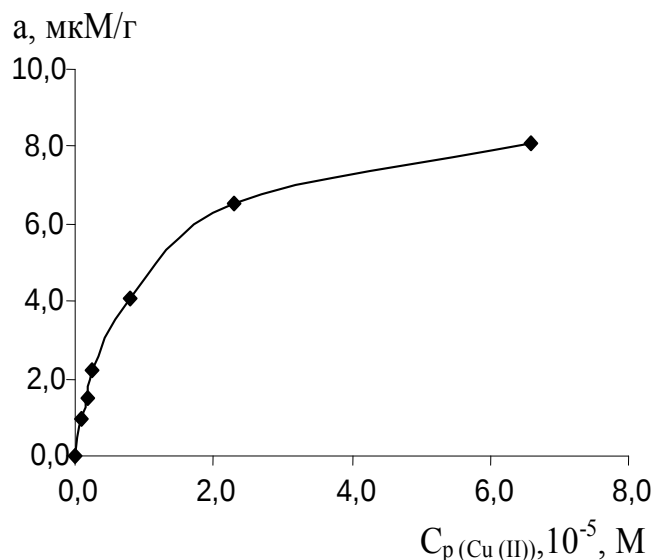


Рис.9. Изотерма сорбции Cu (II)
ПММ, модифицированной Dz
($V=50$ мл, pH 4, $t=120$ мин)

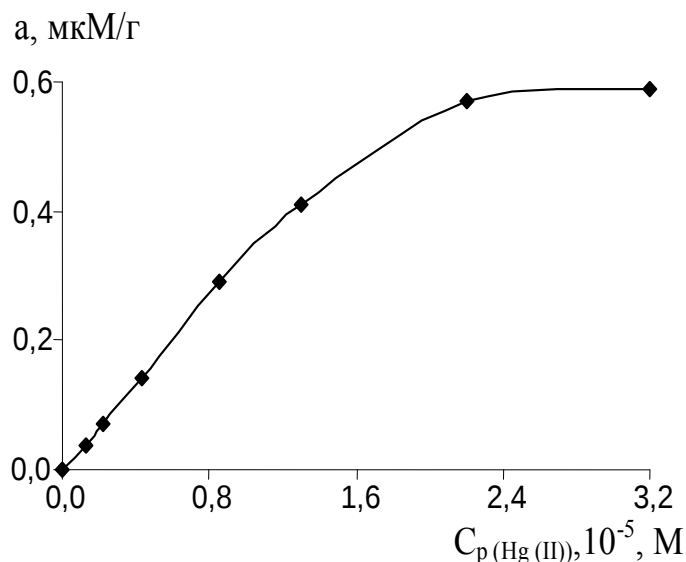
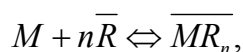


Рис.10. Изотерма сорбции Hg (II)
ПММ, модифицированной Dz
($V=50$ мл, pH 1, $t=120$ мин)

Процесс образования комплексов дитизонатов меди (II) и ртути (II) в ПММ описывали следующим уравнением:



где n – количество лигандов в составе комплекса. Условную константу устойчивости комплекса в полимерной фазе (β') определяли:

$$\beta' = \frac{[\overline{MR_n}]}{[M] \cdot [\bar{R}]^n},$$

где $[M]$ - равновесные концентрации меди (II) и ртути (II) в растворе, моль/л; $[\overline{MR_n}]$ - концентрация комплексов в полиметакрилатной фазе, их определяли: $[\overline{MR_n}] = a_M$, где a_M - количество сорбированной меди (II) и ртути (II) ПММ, моль/л; $[\bar{R}]$ - концентрация несвязанного в комплекс иммобилизованного реагента в полиметакрилатной фазе, ее рассчитывали по формуле: $[\bar{R}] = a_R - n[\overline{MR_n}]$, где a_R - общая концентрация реагента в матрице, моль/л. Величину сорбции (a , моль/л) рассчитывали по формуле: $a = (C - [C])V_p / (V_{\text{ПММ}} \cdot k)$, где C и $[C]$ – исходная и равновесная концентрации сорбатов в растворе (моль/л) соответственно, V_p – объем раствора, л; $V_{\text{ПММ}}$ – объем полиметакрилатной фазы, рассчитанный из геометрических размеров образцов, л; k – количество образцов которые одновременно погружали в раствор.

В таблице 2 приведены полученные условные константы устойчивости комплексов дитизонатов ртути (II) и меди (II) в ПММ. Уменьшение на несколько порядков константы устойчивости комплексов в ПММ по сравнению с раствором согласно литературным данным связано со стерическими затруднениями при комплексообразовании в твердой фазе.

Проведенные исследования показали, что дитизон при иммобилизации в ПММ сохраняет свои аналитические свойства и способность к комплексообразованию. Условия образования, поведение и спектральные характеристики комплексов дитизонатов ртути (II) и меди (II) практически совпадают с приведенными в литературе для растворов.

Исследование взаимодействия Hg (II), Cu (II) и Pb (II) с диэтилдитиокарбаминатом, иммобилизованным в ПММ.

Исследования зависимостей количества сорбированных ионов Cu (II), Pb (II) и Hg (II) ПММ, модифицированной Ddtc, от кислотности растворов металлов (рис.11) показали, что наибольшая сорбция ионов металлов наблюдается в интервале pH: 4-8 – для меди, 4-6 – для свинца и 5-11 – для ртути.

Полиметакрилатная матрица, модифицированная диэтилдитиокарбаминатом, после контакта с раствором Cu (II) окрашивается в желто-коричневый цвет вследствие образования диэтилдитиокарбамината меди (II) ($\text{Cu}(\text{Ddtc})_2$). Данные таблицы 3

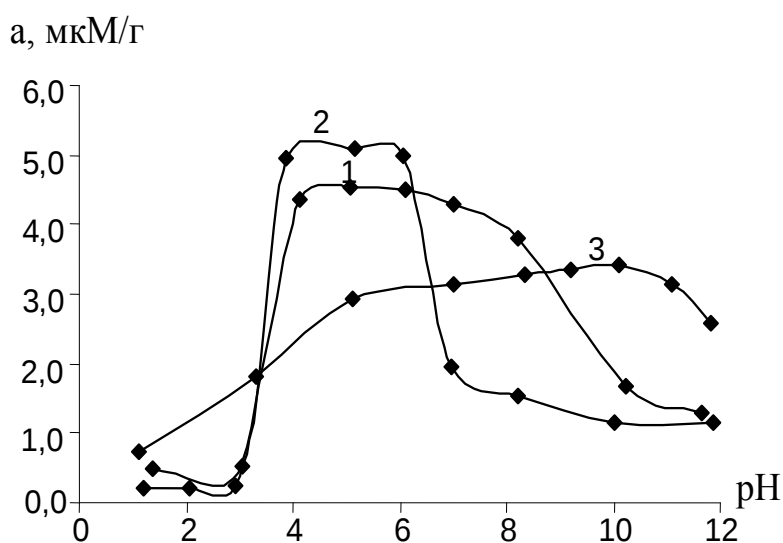


Рис.11. Зависимость количества сорбированных ионов Cu (II) – (1), Pb (II) – (2), Hg (II) – (3) ПММ, модифицированной Ddtc, от pH раствора ($V=50$ мл; $C_{\text{Cu(II)}}=1,6 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{Hg(II)}}=1,5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{Pb(II)}}=1,9 \cdot 10^{-5}$ М; $t=120$ мин)

различных стерических факторов, благоприятное сочетание которых для сорбции складывается только в узкой области pH.

Таблица 2

Условные константы устойчивости Hg (II) и Cu(II) с дитизоном в фазе ПММ

Металл	M:R	pH	$\lg \beta$	Количество определений
Cu (II)	1:1	1	$3,5 \pm 0,4$	5
Hg (II)	1:2	1	$6,9 \pm 0,2$	7

показывают, что максимумы светопоглощения $\text{Cu}(\text{Ddtc})_2$, образующегося в ПММ, и в растворе совпадают. Это свидетельствует о сохранении состава комплекса в ПММ. Можно предположить, что образование диэтилдитиокарбаминатов ртути (II) ($\text{Hg}(\text{Ddtc})_2$) и свинца (II) ($\text{Pb}(\text{Ddtc})_2$) в ПММ происходит в таком же соотношении, что и в растворе. Область оптимальных значений pH при комплексообразовании ионов металлов с иммобилизованным диэтилдитиокарбаминатом попадает в область оптимальных значений pH для растворов. Сужение интервалов pH связывают с влиянием

Таблица 3

*Характеристики комплексов диэтилтиокарбаминатов
Cu (II), Pb (II) и Hg (II) в растворе и полимерной фазе*

Металл	pH		Цвет комплекса		λ , нм	
	CCl ₄	ПММ	CCl ₄	ПММ	CCl ₄	ПММ
Cu (II)	5,5 (опт)	4-8	желто-коричневый	желто-коричневый	435	430
Hg (II)	0-10	3-11	не окрашен	не окрашен	275	-
Pb (II)	3,5-9	4-6	не окрашен	не окрашен	340	-

Диэтилдитиокарбаминат, также как и дитизон при иммобилизации в ПММ сохраняет свои аналитические свойства и способность к комплексообразованию. Условия образования и спектральные характеристики комплексов практически совпадают с приведенными в литературе для растворов.

Как показали проведенные исследования, диэтилдитиокарбаминат и дитизон, иммобилизованные в ПММ, могут быть использованы для спектрофотометрического определения Hg (II) и Cu (II). Однако, данные реагенты – групповые и одним из способов повышения селективности может быть использование их комплексов с металлами для аналитического определения при обмене одного иона металла на другой. На основании литературных данных для определения меди (II) выбран реагент диэтилдитиокарбаминат свинца (II), часто используемый в экстракционно-фотометрических методах, для определения Hg (II) диэтилдитиокарбаминат меди (II) и дитизонат меди (II).

Иммобилизация диэтилдитиокарбаминатов меди (II), свинца (II) и дитизоната меди (II) в ПММ.

Исследовали два варианта иммобилизации реагентов в матрицу. В первом варианте иммобилизацию проводили в одну стадию сорбцией полиметакрилатной матрицей из растворов готовых комплексов Pb(Ddte)₂, Cu(Ddte)₂ и CuDz в органических растворителях. Во втором варианте иммобилизация реагентов в полиметакрилатную матрицу состояла из двух стадий. Сначала исходный образец выдерживали в водных растворах Dz и Ddte, затем пластину выдерживали в водных растворах меди (II) и свинца (II) в оптимальных условиях их взаимодействия с реагентами.

Оптимальные условия иммобилизации, представленные в таблице 4, выбраны в результате исследования влияния условий иммобилизации на величину аналитического сигнала. За аналитический сигнал принимали оптическую плотность или изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения комплекса определяемого металла, образующегося в полиметакрилатной матрице.

Таблица 4

Условия иммобилизации реагентов в ПММ

Реагент	Вариант иммобилизации		Растворитель	$C_{\text{реаг}}, \text{М}$	pH	$t_{\text{конт}}, \text{мин}$	Окраска ПММ
CuDz	2 стадии	Dz	водный раствор NaOH	0,0015	10	1	желто-оранжевая
		Cu (II)	вода	0,001	4	1	коричневая
Pb(Ddte) ₂	2 стадии	Ddte	вода	0,08	5	15	не окрашена
		Pb (II)	вода	0,0048	4	1	не окрашена
Cu(Ddte) ₂	1 стадия		хлороформ	0,03	-	0,1	желто-коричневая

Исследование взаимодействия Hg (II) с дитизонатом меди, иммобилизованным в ПММ.

С целью установления оптимальных условий определения ртути (II) изучена зависимость оптической плотности от pH раствора. Зависимость оптической плотности ПММ, модифицированной реагентом, от pH водного раствора ртути (II) представлена на рис. 12. Вытеснение меди (II) из комплекса и образование дитизоната ртути (II) в полиметакрилатной матрице происходит в интервале pH 0 – 4 и аналитический сигнал (ΔA_{490}) максимален при pH 1.

На рис. 13 представлены спектры поглощения ПММ, модифицированной дитизонатом меди, после контакта с раствором ртути (II) различной концентрации в оптимальных условиях. Наибольшие изменения оптической плотности в спектрах поглощения наблюдаются при 490 нм. Это изменение принято за аналитический сигнал ртути (II).

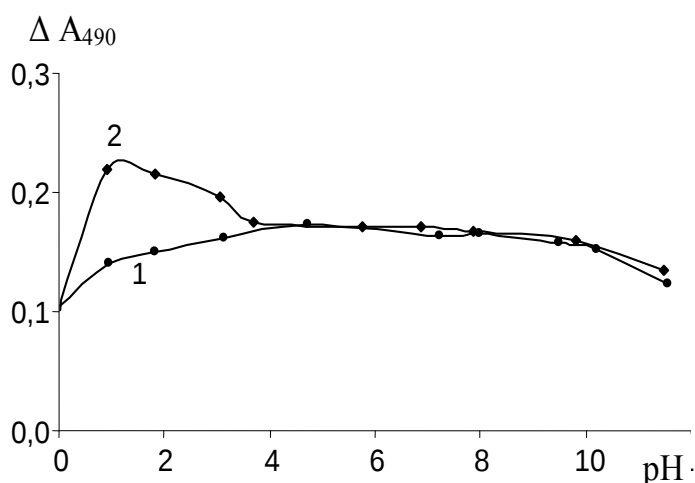


Рис.12. Влияние pH на ΔA_{490} ПММ, модифицированной CuDz, до (1) и после (2) контакта с 1×10^{-6} М раствором Hg (II) ($V=100$ мл, $t=30$ мин)

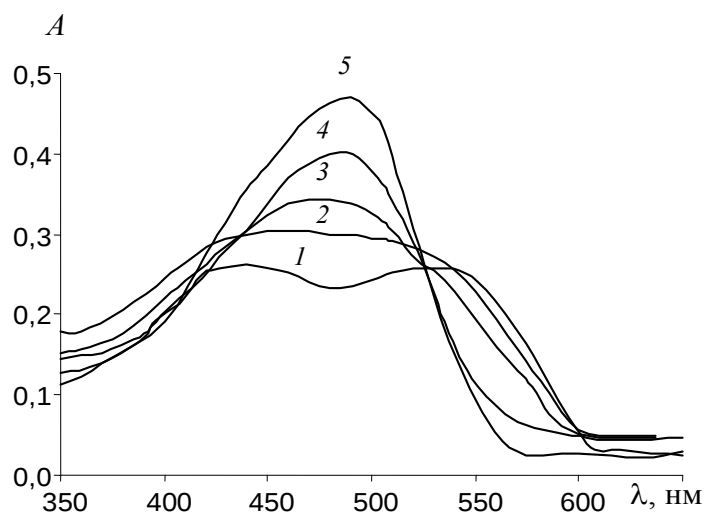


Рис.13. Спектры поглощения ПММ, модифицированной CuDz, после контакта с раствором ртути (II) $C_{\text{Hg(II)}}$, М: 1 – 0; 2 – $4,0 \times 10^{-7}$; 3 – $1,0 \times 10^{-6}$; 4 – $2,5 \times 10^{-6}$; 5 – $1,0 \times 10^{-5}$

Изучена зависимость аналитического сигнала ПММ, модифицированной дитизонатом меди (II), от концентрации ртути (II) в растворе. Градуировочная зависимость, представленная на рисунке 14, имеет вид гиперболы в диапазоне концентраций ртути в растворе $(1-100) \times 10^{-7}$ М.

Величина аналитического сигнала полимерной фазы определяется эффективностью сорбции Hg (II) из раствора и полнотой замещения меди в дитизонате. На рисунке 15 представлена изотерма сорбции Hg (II) ПММ, модифицированной CuDz. Как видно из представленного рисунка, изотерма сорбции принадлежит к L- типу, что свидетельствует о достаточно прочном связывании металла с ПММ. Сравнивая данную изотерму с изотермой сорбции ртути (II) ПММ, модифицированной Dz (рис. 10), можно отметить, что в данном случае наблюдается большее сродство ртути (II) к матрице. Начальный участок изотермы вогнут относительно оси концентраций, при меньшем ее содержании в растворе, что говорит о достаточно хорошей адсорбции.

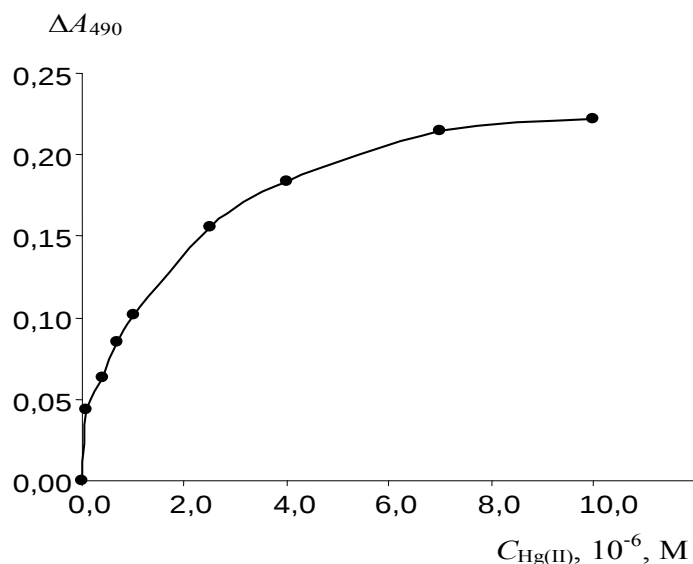


Рис.14. Зависимость ΔA_{490} от концентрации Hg (II) в растворе ($V=100\text{мл}$, $t=30$ мин, pH 1)

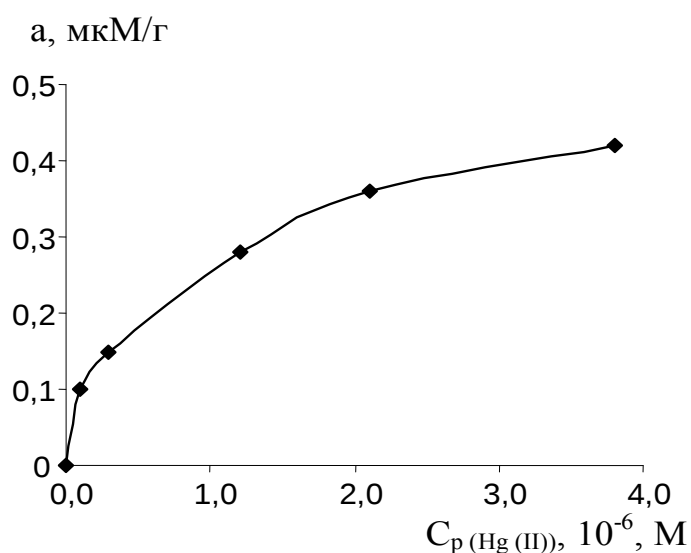


Рис.15. Изотерма сорбции Hg (II) ПММ, модифицированной CuDz (II) ($V=25$ мл, pH 1, $t=120$ мин)

Для описания сорбции на твердой поверхности различных веществ из растворов используют уравнения адсорбции Ленгмюра (1) в случае однородной поверхности или уравнения Фрейндлиха (2) в случае неоднородной поверхности.

$$\frac{[C]}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} [C] \quad (1)$$

$$\lg a = b + n \lg [C] \quad (2)$$

где $[C]$ - равновесная концентрация ртути (II), моль/л; a - содержание ртути (II) в полиметакрилатной матрице, моль/г; a_m - величина предельной сорбции, моль/г; K - константа сорбции; n , b - коэффициенты.

В таблице 5 представлены экспериментальные данные сорбции ртути (II) модифицированной матрицей и результаты их обработки в линейных координатах по

уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха. Как видно из результатов, представленных в таблице, изотерма сорбции ртути (II) матрицей хорошо описывается уравнением (2).

Изменение оптической плотности от концентрации в растворе будет определяться характером сорбции ртути (II) полиметакрилатной матрицей, модифицированной реагентом. Поскольку сорбция ртути (II) матрицей описывается уравнением Фрейндлиха, то изменение оптической плотности от концентрации ртути (II) в растворе можно линеаризовать в логарифмических координатах ($\lg \Delta A_{490} - \lg C_{\text{Hg(II)}}$).

Таблица 5

*Экспериментальные данные сорбции ртути модифицированной матрицей
и результаты их обработки в линейных координатах
по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха*

$C_{\text{Hg(II)}},$ мкМ/л	$[\text{Hg(II)}],$ мкМ/л	$a, \text{ мкМ/г}$	Уравнение Ленгмюра			Уравнение Фрейндлиха		
			$[\text{Hg(II)}]$	$\left[\frac{\text{Hg(II)}}{a}\right]$	R^2	$\lg [\text{Hg(II)}]$	$\lg a$	R^2
0,5	0,1	0,10	0,1	1,2	0,9771	-6,99	-7,02	0,9945
0,9	0,3	0,15	0,3	1,9		-6,51	-6,82	
2,0	1,2	0,26	1,2	5,0		-5,91	-6,59	
4,0	2,1	0,36	2,1	5,5		-5,69	-6,44	
5,0	3,8	0,42	3,8	10,1		-5,42	-6,38	

Исследовано мешающее влияние элементов, образующих окрашенные дитизонаты. Определение Hg (II) в присутствии мешающих ионов проводили в растворах с концентрацией Hg (II) 1,0 мг/л, pH 1 и переменной концентрации мешающих ионов металлов. Установлено, что определению Hg (II) не мешают 100 кратные количества Fe (II, III), Pb (II), Ni (II), Zn (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), обычно сопутствующих ртути.

Исследование взаимодействия Cu (II) с диэтилдитиокарбаминатом свинца (II), иммобилизованным в ПММ.

ПММ с иммобилизованным $\text{Pb}(\text{Ddte})_2$ после реакции с ионами меди (II) приобретает буро-коричневый цвет вследствие образования $\text{Cu}(\text{Ddte})_2$. Изменение цвета сопровождается появлением максимума поглощения при длине волны 430 нм, оптическая плотность, которого выбрана в качестве аналитического сигнала (рис.16).

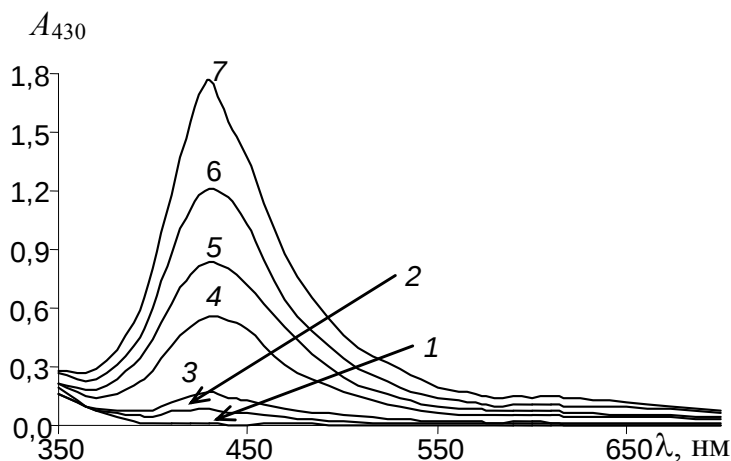


Рис.16. Спектры поглощения ПММ, модифицированной $\text{Pb}(\text{Ddte})_2$, после контакта с раствором Cu (II) $C_{\text{Cu(II)}}, \text{ мг/л}$: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,3; 5 – 0,5; 6 – 0,7; 7 – 1,0 ($V=50\text{ мл}$, $t=30 \text{ мин}$, pH 5)

Спектр поглощения $\text{Cu}(\text{Ddte})_2$, полученного в результате обменной реакции с диэтилдитиокарбаминатом свинца (II) в ПММ, соответствует его спектру в хлороформе, приведенному в литературе. Идентичность спектров в растворе и полимерной фазе свидетельствует о сохранении состава комплекса 1:2 в ПММ.

С целью установления оптимальных условий определения меди (II) ПММ, модифицированной $\text{Pb}(\text{Ddte})_2$, изучено влияние pH на количество сорбированного металла (рис.17) и аналитический сигнал матрицы (рис.18).

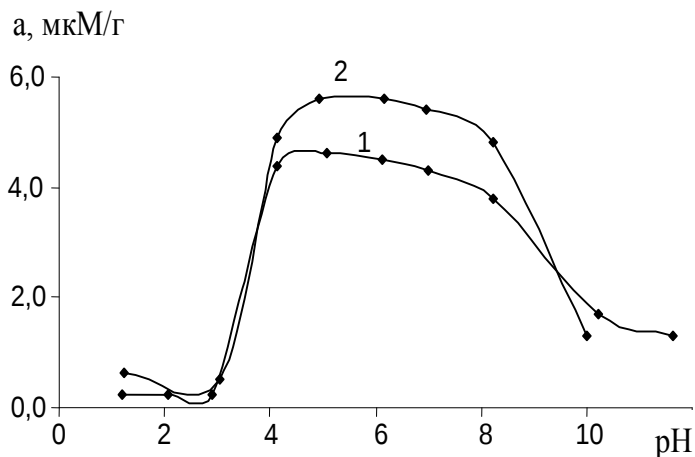


Рис.17. Влияние pH на количество сорбированной Cu (II) ПММ, модифицированной Ddte (1); $\text{Pb}(\text{Ddte})_2$ (2) ($C_{\text{Cu(II)}}=0,5$ мг/л, $V=50$ мл, $t=120$ мин)

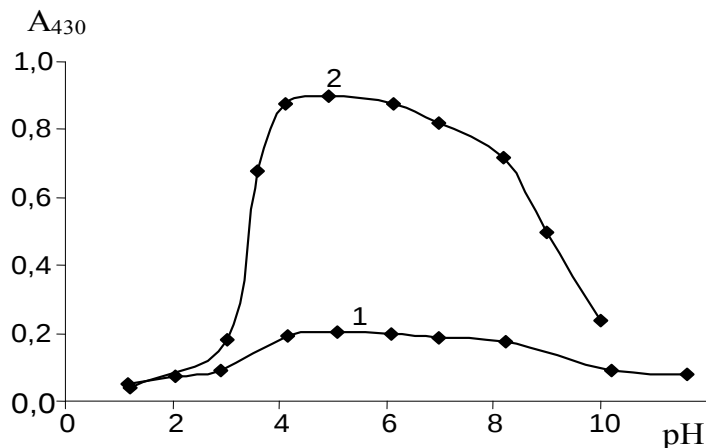


Рис.18. Влияние pH на A_{430} ПММ, модифицированной Ddte (1) и $\text{Pb}(\text{Ddte})_2$ (2), после контакта с раствором Cu (II) ($C_{\text{Cu(II)}}=0,5$ мг/л, $V=50$ мл, $t=30$ мин)

Сорбция металла наблюдается в области pH 4–8 и максимальное значение наблюдается при pH 4,5 – 6,5. Сравнивая данную зависимость с зависимостью аналитического сигнала от pH водного раствора меди (II), можно отметить, что область максимальной сорбции металла совпадает с областью максимальных значений аналитического сигнала.

Следует подчеркнуть, что сорбция меди (II) в оптимальных условиях, матрицами, модифицированными $\text{Pb}(\text{Ddte})_2$ и Ddte практически одинакова, но аналитический сигнал при одинаковых условиях взаимодействия меди (II) с иммобилизованным $\text{Pb}(\text{Ddte})_2$ оказался значительно выше, чем с Ddte.

Согласно литературным данным для образования прочных и интенсивно окрашенных комплексов состава 1:2 необходимо такое закрепление реагента в матрице, которое позволило бы получить оптимальные межмолекулярные расстояния между функциональными группами и их ориентацию. Использование в качестве реагента $\text{Pb}(\text{Ddte})_2$ позволило получить сорбент с оптимальной геометрией комплексообразующих групп.

Продолжительность контакта ПММ с раствором влияет на оптическую плотность и определяет интервал линейности зависимости аналитического сигнала от концентрации меди (II) в растворе (рис. 19). Оптимальное время контакта модифицированной ПММ с раствором меди (II) для построения градуировочной зависимости составило 30 мин.

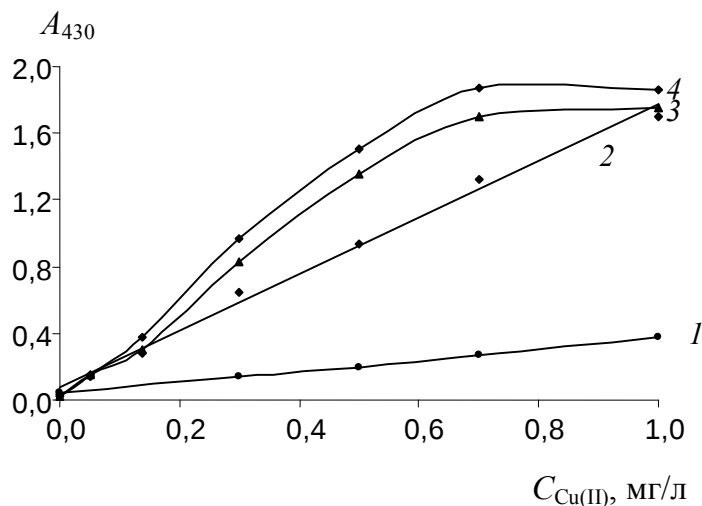


Рис.19. Зависимость A_{430} ПММ, модифицированной $Pb(Ddtd)_2$, от концентрации $Cu(II)$ в растворе при контакте в течение 15 (1), 30 (2), 45 (3) и 60 (4) мин ($V=50$ мл, pH 5)

В оптимальных условиях комплексообразования $Cu(II)$ с иммобилизованным $Pb(Ddtd)_2$ изучено мешающее влияние некоторых ионов металлов и анионов. Обнаружено, что определению $Cu(II)$ не мешают 100 – кратные количества $Pb(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Cd(II)$, 10 – кратное количество $Fe(III)$; сопоставимые концентрации Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Исследование взаимодействия $Hg(II)$ с диэтилдитиокарбаминатом меди (II), иммобилизованным в ПММ.

При взаимодействии ПММ с иммобилизованным $Cu(Ddtd)_2$ после реакции с ионами ртути (II) происходит ее обесцвечивание вследствие образования $Hg(Ddtd)_2$. Изменение цвета сопровождается уменьшением максимума поглощения при длине волны 430 нм, оптическая плотность, которого выбрана в качестве аналитического сигнала.

С целью установления оптимальных условий определения ртути (II) ПММ, модифицированной $Cu(Ddtd)_2$, изучена зависимость аналитического сигнала от pH раствора (рис. 20). Вытеснение меди (II) из комплекса и образование $Hg(Ddtd)_2$ в ПММ происходит в интервале pH 9-10.

Зависимость аналитического сигнала ПММ, модифицированной $Cu(Ddtd)_2$, от концентрации ртути (II) в растворе представлена на рис. 21 и имеет линейный вид.

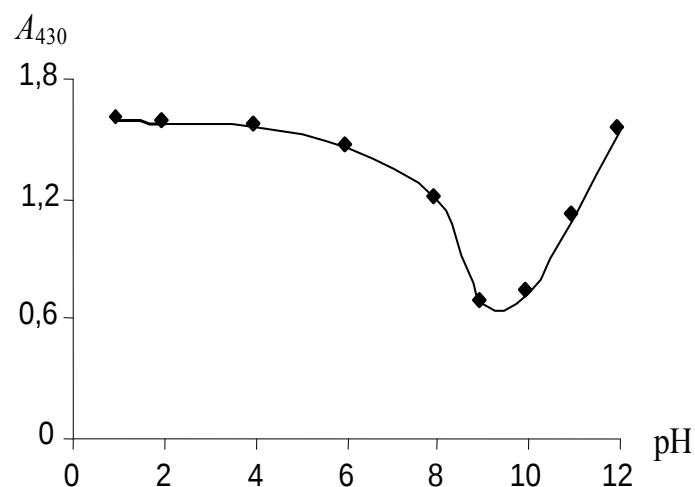


Рис.20. Влияние pH на A_{430} ПММ, модифицированной $Cu(Ddtd)_2$, после контакта с раствором $Hg(II)$ ($C_{Hg(II)}=20$ мг/л, $V=50$ мл, $t=30$ мин)

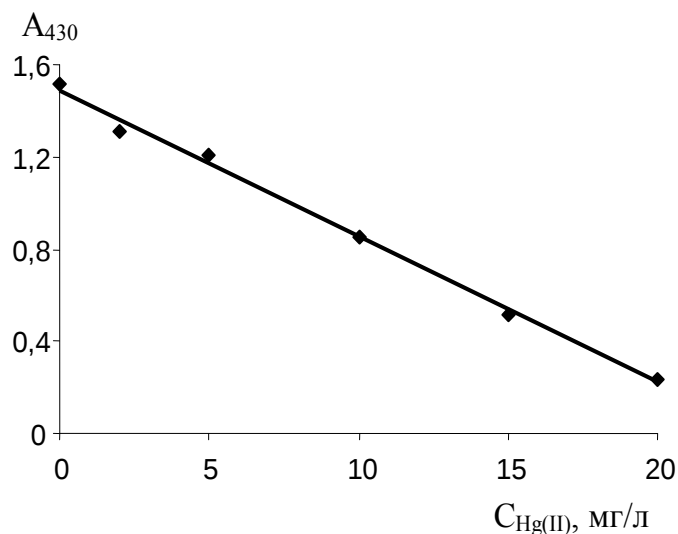


Рис.21. Зависимость A_{430} ПММ, модифицированной $Cu(Ddtd)_2$, от концентрации $Hg(II)$ в растворе ($t=30$ мин, pH=9)

В оптимальных условиях комплексообразования ртути (II) с иммобилизованным $\text{Cu}(\text{Ddte})_2$ изучено мешающее влияние некоторых ионов металлов и анионов. Обнаружено, что определению ртути (II) не мешают 100 – кратные количества $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$; сопоставимые концентрации Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Определение Hg (II) и Cu (II) реагентами, иммобилизованными в ПММ.

На основании проведенных исследований разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического определения меди (II) и ртути (II). Выбранные оптимальные условия определения металлов приведены в таблице 6.

Таблица 6

Экспериментальные условия твердофазно-спектрофотометрического определения меди (II) и ртути (II) с использованием полиметакрилатной матрицы

Металл	Реагент	pH	время контакта, мин	λ , нм
Cu (II)	$\text{Pb}(\text{Ddte})_2$	4,5-6,5	30	430
Hg (II)	CuDz	1,0	30	490
	$\text{Cu}(\text{Ddte})_2$	9,0	30	430

Метрологические характеристики разработанных методик приведены в таблице 7. Предел обнаружения (ПО) рассчитывали по $3S$ – критерию.

Таблица 7

Метрологические характеристики твердофазно-спектрофотометрического определения меди (II) и ртути (II) с использованием полиметакрилатной матрицы

Металл	Реагент	Уравнение градуировочной зависимости	R^2	Диапазон линейности градуировочной зависимости, мг/л	ПО, мг/л	S_r (C_{Me} , мг/л)
Cu (II)	$\text{Pb}(\text{Ddte})_2$	$A_{430}=0,07+1,7C_{\text{Cu}(\text{II})}$	0,9932	0-1,0	0,015	0,16 (0,10)
Hg (II)	CuDz	$\lg(\Delta A_{490})=1,4+0,4\lg C_{\text{Hg}(\text{II})}$	0,9889	0-2,0	0,02	0,12 (0,14)
	$\text{Cu}(\text{Ddte})_2$	$A_{430}=1,50-0,06C_{\text{Hg}(\text{II})}$	0,9959	0-20	0,7	0,09 (1,0)

Правильность разработанных методик проверена методом «введено-найдено» на примере определения Hg (II) и Cu(II) дитизонатом меди (II) и диэтилдитиокарбаминатом свинца (II) соответственно. Данные представленные в таблице 8, свидетельствуют о правильности методик анализа и хорошей повторяемости результатов определения.

Таблица 8

Результаты определения Hg (II) и Cu (II) (n=3-5; P=0,95)

Металл	Реагент	Объект анализа	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S _r
Cu (II)	Pb(Ddte) ₂	Вода питьевая (уличное водоразборное устройство)	0	<0,015	
			0,3	0,31±0,04	0,11
			0,6	0,59±0,05	0,07
		Вода водопроводная (образец 1)	0	0,030±0,015	0,41
			0,3	0,34±0,05	0,13
		Вода водопроводная (образец 2*)	0	1,02±0,13	0,10
			0,3	1,26±0,17	0,11
Hg (II)	CuDz	Модельный раствор	0,08	0,07±0,04	0,21
			0,16	0,18±0,05	0,11

*- оценка влияния материала (медных труб), контактирующих с водой, на ее качество.

Для визуально-тестового определения металлов были получены цветовые шкалы путем сканирования образцов, полученных при построении градуировочных зависимостей при твердофазно-спектрофотометрическом определении. Визуальное тест-определение можно выполнять аналогично методике твердофазной спектрофотометрии с той лишь разницей, что после контакта с определяемыми ионами оптическую плотность полиметакрилатных матриц не измеряют, а проводят сравнение окраски с цветовой шкалой и полуколичественно определяют концентрацию элементов.

В работе изучены возможности нового способа количественной оценки интенсивности окраски веществ, сорбированных ПММ, с применением настольного офисного сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений на примере определения меди (II) с использованием Pb(Ddte)₂, иммобилизованного в ПММ.

Полученные с помощью сканера изображения элементов цветowych шкал проанализированы по светлоте в координатах R, G, B с помощью Adobe Photoshop. Как и следовало ожидать, для исследуемых образцов, окрашенных в желто-коричневый цвет, наиболее ярким каналом оказался голубой (B). Однако, как видно из рисунка 22, диапазон линейности зависимости, построенной по светлоте, соответствует диапазону линейности в методе твердофазной спектрофотометрии, поэтому в качестве аналитического сигнала выбрана светлота. В таблицах 9, 10 приведены метрологические характеристики методик определения меди (II) с использованием Pb(Ddte)₂, иммобилизованного в ПММ матрицу и результатов определения меди (II) в питьевых водах. Их сравнение указывает на то, что с помощью сканера и соответствующих программ обработки результатов сканирования можно определять медь (II) практически с такой же чувствительностью, как и с помощью твердофазной спектрофотометрии.

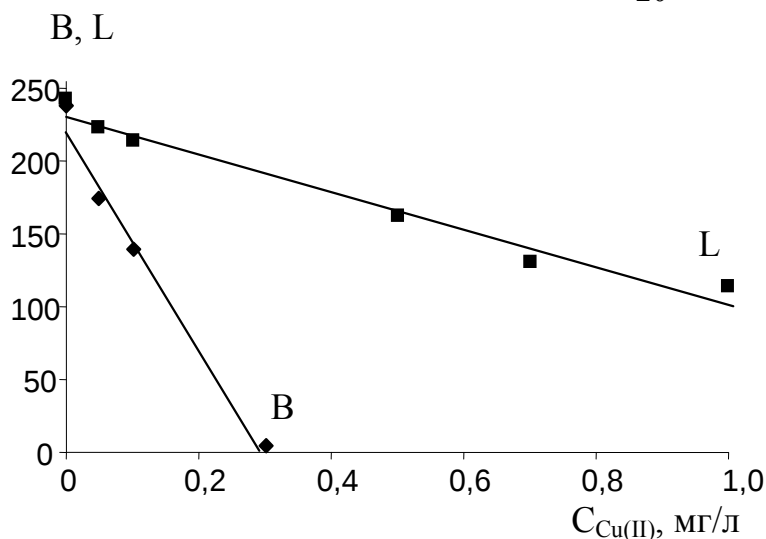


Рис.22. Зависимости светлоты B и L каналов от концентрации меди (II) в растворе

Таблица 9

Сравнение метрологических характеристик методов определения Cu (II) с использованием ПММ, модифицированной Pb(Ddte)₂

Характеристики	Твердофазная спектрофотометрия	Цветометрия с использованием сканера
Градуировочный график	$A_{430} = (0,07 \pm 0,02) + (1,70 \pm 0,04) \cdot C_{Cu(II)}$	$L = (227 \pm 7) - (126 \pm 13) \cdot C_{Cu(II)}$
R^2	0,9932	0,9857
ДОС, мг/л	0,05-1,0	0,05-1,0
ПО, мг/л	0,015	0,02

Таблица 10

Сравнение результатов определения Cu (II) в питьевых водах с использованием ПММ, модифицированной Pb(Ddte)₂

Объект	Введено, мг/л	Метод			
		Твердофазная спектроскопия		Цветометрия с использованием сканера	
		найдено, мг/л	Sr	найдено, мг/л	Sr
образец 1*	0	0,03±0,02	0,41	<0,02	0,5
	0,3	0,34±0,05	0,13	0,29 ±0,07	0,10
образец 2*	0	1,02±0,13	0,10	1,09 ±0,12	0,09
	0,3	1,26 ±0,17	0,11	1,32±0,09	0,12

*-соответствуют образцам в таблице 8

ВЫВОДЫ

1. Имобилизованные в ПММ дитизон и диэтилдитиокарбаминат и их комплексы с Hg (II), Cu (II), Pb (II), образующиеся в твердой фазе при ее контакте с раствором металла, не влияют на прозрачность полиметакрилатной матрицы, что позволяет с высокой

точностью проводить непосредственное измерение оптических характеристик чувствительного элемента.

2. Показано, что полиметакрилатная матрица не влияет на химико-аналитические свойства иммобилизованных реагентов. Установлено сходство оптимальных условий образования и спектральных характеристик комплексов Hg (II), Cu (II) с дитизоном и диэтилдитиокарбаминатом в полиметакрилатной матрице и в растворе.

3. Установлено, что дитизон, иммобилизованный в ПММ, образует и первичные (кетон-), и вторичные (енольные) комплексы с металлами. Тип образуемого комплекса зависит от pH раствора металла. Ртуть (II) взаимодействует с иммобилизованным дитизоном с образованием кетон-комплекса дитизоната ртути (II) при pH 0 - 3 и енольного комплекса при pH 5-10. Медь (II) взаимодействует с иммобилизованным дитизоном с образованием енольного комплекса дитизоната меди (II) при pH 4 – 10.

4. Установлено, что ПММ, модифицированная диэтилдитиокарбаминатом, извлекает из растворов Pb (II), Hg (II), Cu (II). Максимальная сорбция наблюдается в интервале pH: 4-8 – для меди, 4-6 – для свинца и 5-11 – для ртути.

5. На основании исследования взаимодействий Cu (II) и Hg (II) с ПММ, модифицированной дитизонатом меди (II), диэтилдитиокарбаминатами свинца (II) и меди (II) установлено:

- при взаимодействии Hg (II) с дитизонатом меди (II), иммобилизованным в ПММ, обменная реакция протекает с образованием кетон-комплекса дитизоната ртути (II) при pH 1-2;
- Hg (II) вытесняет Cu (II) из комплекса диэтилдитиокарбамината меди (II) в ПММ при pH 8 - 11;
- замещение Pb (II) в диэтилдитиокарбаминате свинца (II) на Cu (II) в ПММ происходит в интервале pH 4,5-6,5.

6. Разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического определения Hg (II) и Cu (II) с использованием ПММ. Предел обнаружения Hg (II) с использованием обменных реакций с дитизонатом и диэтилдитиокарбаминатом меди (II) составляет 0,02 и 0,2 мг/л соответственно. Предел обнаружения Cu (II) обменной реакцией с диэтилдитиокарбаминатом свинца (II) в ПММ составляет 0,015 мг/л.

7. Получены цветовые шкалы для визуально-тестового определения Hg (II) и Cu (II) сканированием образцов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Мокроусов Г.М. Чувствительный оптический элемент на Hg (II) // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. №9. С. 923-926.
2. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Твердофазная экстракция и спектрофотометрическое определение меди (II) с использованием полиметакрилатной матрицы // Заводская лаборатория. 2008. №1. С. 15-17.
3. Nedosekin D.A., Saranchina N.V., Mokhova O.V, Ageeva E.V., Gavrilenko N.A., Proskurnin M.A., Mokrousov G.M. Sensitive solid-state optical sensible materials for photothermal

determination of trace metals // European Journal of Physics - Special Topics, 2007, V. 151, N. 1, P. 71-73.

4. Саранчина Н.В., Качина А.С., Гавриленко Н.А. Оптический сенсор для определения меди (II) // Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник статей. Т.2.-Томск, 2007. С. 287-289.

5. Саранчина Н.В. Чувствительный элемент для определения ионов Hg (II) на основе полиметакрилатной матрицы // Тез. докл. IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке”. Томск. 2004. С. 107-108.

6. Хлебенкова Н.В. (Саранчина Н.В.), Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М. Оптосенсор для УФ-спектрофотометрического определения Hg (II) // Тез. докл. VII Всероссийской научной конференции “Аналитика Сибири и Дальнего Востока”. Новосибирск. 2004. С. 284.

7. Gavrilenko N.A., Mokrousov G.M., Saranchina N.V. Analytical properties 1-(2-pyridilazo)-2-naphthol (PAN) immobilized into a polymethacrylate matrix // European Conference Chemistry “Euroanalysis-13”. Salamanka Spain. 2004. P. 97.

8. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Nedosekin D.A., Proskurnin M.A., Mokrousov G.M. Sensitive optical element on mercury (II) // International Congress on Analytical Sciences “ICAS-2006”. Moscow. 2006. P. 641-642.

9. Gavrilenko N.A., Mokhova O.V., Saranchina N.V., Mokrousov G.M. Optical sensitive indicator systems on the basis of polymethacrylate matrix with immobilized reagents // International Congress on Analytical Sciences. “ICAS-2006”. Moscow. 2006. P. 641.

10. Nedosekin D.A., Saranchina N.V., Mokhova O.V., Ageeva E.V., Gavrilenko N.A., Proskurnin M.A., Mokrousov G.M. Sensitive Solid-State Optical Photothermal Elements // 14th ICPPP International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Cairo, Egypt, January 6-9, 2007. Abstracts, P. 25.

11. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Kachina A.S. Optical copper (II) – sensitive membrane based on polymethacrylate matrix with immobilized lead diethyldithiocarbamate // Euroanalysis XIV, Antwerp, Belgium, 9-14 September 2007, book of Abstracts, P. 83.

12. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Mokhova O.V., Kachina A.S. Interaction between metals ions and immobilized into polymethacrylate matrix the analytical complexing reagents // Euroanalysis XIV, Antwerp, Belgium, 9-14 September 2007, book of Abstracts, P. 220.

13. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В. Сорбционно-спектроскопическое определение ртути (II) с использованием диэтилдитиокарбамината меди (II), иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 23-28 сентября 2007 г. С. 1719.