

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ БІОКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ім. Ф.Д. ОВЧАРЕНКА

СІРИК ОЛЕНА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 544.723.2:543.064+661.183

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ СИЛКАГЕЛЮ
ТА КРИСТАЛІЧНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ
ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНОМ**

Спеціальність: 02.00.11 – колоїдна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано у відділі функціональних гідрогелів Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник,
Трохимчук Анатолій Костянтинівич,
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка
Національної академії наук України,
головний науковий співробітник

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор,
Тарасенко Юрій Олександрович,
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
провідний науковий співробітник відділу фізико-хімії
вуглецевих наноматеріалів

доктор хімічних наук, професор,
Нікіпелова Олена Михайлівна,
ДУ «Український НДІ медичної реабілітації
та курортології МОЗ України»,
заступник директора з наукової роботи

Захист відбудеться «__» _____ 2019 р. о ____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.209.01 в Інституті біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України за адресою: 03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42, к. 132.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України за адресою: 03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42, к. 409.

Автореферат розіслано «__» _____ 2019 р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 26.209.01,
к.х.н.

В.О. Олійник

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останні роки значна увага приділяється одержанню поверхнево-модифікованих сорбентів, які застосовуються для вилучення та концентрування речовин. Серед таких ефективними є кремнеземні (КЗ) матеріали, оскільки розташовані на їх поверхні силанольні групи дозволяють прищепити практично будь-яку функціональну групу. Альтернативою хімічному модифікуванню КЗ є метод імпрегнування органічними речовинами, фіксація яких відбувається за рахунок нековалентних взаємодій (водневі зв'язки, міжйонні сили). Синтез таких сорбентів є значно простішим, а також не потребує використання органічних розчинників та високовартісних реагентів. Недоліком подібних матеріалів є низька міцність фіксації модифікатора, внаслідок чого він може частково змиватися в процесі сорбції.

У попередніх роботах було показано, що для імпрегнування кремнеземів ефективним є полігексаметиленгуанідин гідрохлорид (ПГМГХ). Міцність його фіксації на поверхні близька до ковалентної за рахунок багатоцентрової взаємодії поліелектроліту з поверхнею. ПГМГХ широко використовується в медицині для стерилізації інструментів, посуду та обладнання, очистки та знезараження води. Поліелектроліт має сильну адгезію до поверхні скла, целюлози, металів, полімерних та інших матеріалів, з яких може бути виготовлена тара для відбору та транспортування проб води, що зумовлює необхідність пошуку нових ефективних сорбентів для його концентрування. Крім того, існуючі методи не завжди дозволяють селективно визначати ПГМГХ на рівні ГДК, а також у деяких випадках потребують використання дорогого обладнання та кваліфікованого персоналу.

Подальша обробка ПГМГХ, фіксованого на поверхні носія, сульфореагентами веде до утворення супрамолекулярних ансамблів, коли всі три реагенти зв'язані між собою за рахунок невалентних взаємодій. В якості матриці можна використати кристалічну целюлозу, на поверхні якої також наявні гідроксильні групи. Такі системи можуть бути використані для вилучення та наступного визначення самого полімеру, аніонних речовин, а також для концентрування іонів металів за рахунок комплексоутворення із закріпленим реагентом, а відсутність власного забарвлення силікагелю (СГ) та кристалічної целюлози (КЦ) дозволяє проводити визначення речовин у фазі сорбенту. Регулюючи міцність фіксації ПГМГХ, умови сорбції та десорбції складових сорбату, можливо вирішення низки аналітичних завдань з використанням гібридних (або комбінованих) методів аналізу. Крім того, подібні сорбенти виявляють високу спорідненість до аніонних синтетичних харчових барвників (СХБ).

Саме тому, актуальним є вивчення колоїдно-хімічних закономірностей сорбції ПГМГХ залежно від властивостей матриці та олігомерного складу, а також дослідження сорбції аніонних барвників, комплексоутворюючих реагентів та іонів металів з використанням розроблених сорбентів на основі кремнеземів та кристалічної целюлози.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами відомчих тем лабораторії аналітичних досліджень та хімічного аналізу (відділу колоїдної технології природних систем),

а з 2016 року – відділу функціональних гідрогелів Інституту біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України («Структурно-функціональні ефекти взаємодії мінеральних колоїдів з біологічними системами різних рівнів організації», № держреєстрації 0111U002574; 2011 – 2013 рр.; «Фізико-хімічні та біологічні механізми впливу ультрадисперсних мінеральних фаз на біологічні системи», № держреєстрації 0113U005847; 2014 – 2016 рр.; «Фізико-хімічні та біохімічні механізми взаємодій в природних і синтетичних біологічних системах: нові підходи для потреб ветеринарії та охорони навколишнього середовища», № держреєстрації 0117U004043; 2017 – 2021 рр.).

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є вивчення сорбційної поведінки полігексаметиленгуанідин гідрохлориду на кремнеземах і кристалічній целюлозі; створення нових супрамолекулярних сорбентів; розробка гібридних та комбінованих методик визначення ПГМГХ, а також низки синтетичних харчових барвників та іонів металів, які базуються на використанні отриманих сорбційних матеріалів.

Для досягнення мети поставлено та вирішено наступні **задачі**:

1. Дослідити процеси сорбції та десорбції ПГМГХ з різною молекулярною масою на кремнеземах і кристалічній целюлозі;
2. Встановити оптимальні умови одержання сорбенту на основі силікагелю з іммобілізованим ПГМГХ ($[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$) зі сталим складом;
3. Розробити гібридні та комбіновані методики визначення мікроконцентрацій ПГМГХ;
4. Вивчити закономірності адсорбційного вилучення синтетичних харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ та розробити методики їх визначення;
5. Дослідити вплив кислотності та природи аніонних сполук на їх взаємодію з $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ задля утворенням супрамолекулярних сорбентів;
6. Показати можливість використання отриманих сорбентів для вилучення токсичних металів з водних розчинів задля їх наступного визначення.

Об'єкт дослідження. Процеси адсорбції в системі «силікагель/кристалічна целюлоза – полігексаметиленгуанідин гідрохлорид – аніонний реагент – іон металу».

Предмет дослідження. Колоїдно-хімічні особливості створення супрамолекулярних сорбентів на основі силікагелю та кристалічної целюлози модифікованих полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом, які застосовуються для концентрування та визначення ПГМГХ, синтетичних харчових барвників та металів.

Методи дослідження. Адсорбційна спектроскопія розчинів у видимому діапазоні, атомно-абсорбційна спектроскопія розчинів та атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою, капілярний електрофорез, спектроскопія дифузного відбиття, титриметрія, люмінесцентна спектроскопія, кольориметрія, потенціометрія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що:

- вперше застосовано колоїдно-хімічні підходи для систематичного вивчення сорбції та десорбції ПГМГХ на силікагелі та кристалічній целюлозі;
- встановлено, що 1 М розчин хлориду натрію повністю десорбує ПГМГХ із поверхні целюлози, тоді як із силікагелю – лише на 15 %. З використанням методу

капілярного електрофорезу встановлено, що з поверхні силікагелю десорбуються переважно олігомери ПГМГХ з малою молекулярною масою. Запропоновано проводити обробку адсорбатів ПГМГХ на силікагелі розчинами хлориду натрію для отримання сорбенту зі сталим складом;

- запропоновано використання кристалічної целюлози для концентрування ПГМГХ та розроблено методики його визначення у фазі сорбенту з використанням еозину К, а також у розчині, після елюювання розбавленою кислотою;

- вивчено умови сорбційного вилучення синтетичних харчових барвників з використанням $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$. Доведено підпорядкованість сорбції СХБ моделі кінетики псевдодругого порядку. Порівняно експериментальні дані щодо сорбції з відповідними моделями та встановлено, що всі ізотерми найкраще підпорядковуються моделі Ленгмюра;

- досліджено умови сорбції та десорбції пірокатехінового фіолетового (ПКФ), етилендіамінтетраацетату натрію (ЕДТА), ксиленолового оранжевого (КО), унітіолу (Un) та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфо кислоти (МБІ) на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$. Показана можливість використання утворених супрамолекулярних сорбентів для вилучення та розділення токсичних металів із водних розчинів задля їх наступного визначення.

Практичне значення отриманих результатів. Оптимізовано методику одержання $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$. Для цього запропоновано проводити обробку адсорбатів ПГМГХ на силікагелі розчином натрій хлориду, який десорбує олігомери з малою молекулярною масою. Це дозволило отримати сорбент зі сталим складом. Імобілізований на силікагелі ПГМГХ можна використовувати в якості проміжного шару для створення нових аналітичних форм реагентів, призначених для аналізу та розділення органічних та неорганічних сполук.

Показано перспективність кристалічної целюлози для концентрування ПГМГХ задля визначення його концентрацій на рівні нижче ГДК. Утворення забарвлених асоціатів $[\text{КЦ-ПГМГХ-еозин К}]$ дозволяє розробити сорбційно-фотометричні, кольорометричні та тест-методику його кількісного аналізу у фазі сорбенту (межа визначення становить $0,4 \text{ мкг/см}^3$). Десорбція ПГМГХ $0,02 \text{ М}$ хлоридною кислотою, після концентруванням на КЦ, дозволила знизити межу його фотометричного виявлення до $0,025 \text{ мкг/см}^3$.

Встановлені особливості сорбції синтетичних харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ було використано для розробки методик їх визначення у фазі сорбенту, на які було одержано патент України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача. Постановку мети та задач роботи, а також обговорення отриманих результатів проведено спільно з науковим керівником – д.х.н., старшим науковим співробітником Трохимчуком А.К. Особистий внесок дисертанта полягає у пошуку й аналізі літератури, плануванні та проведенні експериментів, обробці та інтерпретації отриманих результатів, їх обговоренні, оформленні у вигляді наукових статей та написанні дисертаційної роботи.

Синтез сорбентів проведено за участі к.х.н. Андріанової О.Б. (Бюро науково-технічної експертизи «АРТ-ЛАБ»); дослідження сорбції поліелектроліту (капілярний електрофорез) і люмінесценції виконано зі співробітниками наукового центру «Кристал», Красноярськ, Росія к.х.н., Метелиці С.І., к.х.н. Дідух С.Л., к.х.н. Кашкевич А.І. під керівництвом д.х.н., проф. Лосева В.М.; дослідження

поверхні силікагелю (спектроскопія дифузного відбиття) проведено в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка.

Результати досліджень, виконаних у співавторстві, отримані за участю автора на усіх етапах роботи.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертаційної роботи представлені на XIII Всеукраїнській конференції з міжнародною участю, студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2012), IX Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Донецьк, 2013), XV міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2014), IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, 2016), II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2016), XVIII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2017), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 2018), III Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології» (Київ, 2018), XX Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2019).

Публікації. Зміст роботи викладено у 7 наукових статтях у фахових журналах, 1 патенті на корисну модель, 9 тезах доповідей на всеукраїнських і міжнародних конференціях.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з анотацій, 5 розділів, висновків і переліку посилань. Повний обсяг роботи становить 155 сторінок друкованого тексту, включаючи 30 таблиць та 65 рисунків. Бібліографічний список містить 120 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

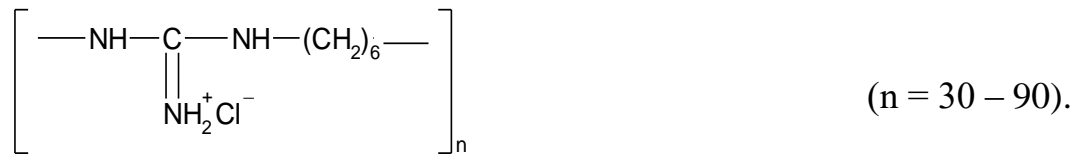
У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання, необхідні для її вирішення, визначено предмет і об'єкт досліджень, показано новизну, теоретичне значення та практичну цінність отриманих результатів, зазначено особистий внесок здобувача.

Перший розділ «СПОСОБИ НЕКОВАЛЕНТНОГО ЗАКРІПЛЕННЯ РЕАГЕНТІВ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМІВ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ» присвячено огляду літератури за обраною темою. Розглянуто основні способи нековалентного закріплення реагентів на поверхні кремнеземів та їх використання. Проаналізовано переваги та недоліки кожного методу. Показано, що перспективним є метод іммобілізації через проміжний шар полімеру. Розглянуто властивості та використання полігексаметиленгуанідину. Зазначено, що сорбційна поведінка синтетичних харчових барвників на кремнеземних матеріалах недостатньо вивчена. На цій підставі сформульовано мету досліджень та визначено основні завдання для її досягнення.

У **другому розділі «МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ»** охарактеризовані обрані об'єкти, що використовуються в роботі, а також методики проведення експериментів. Синтез сорбентів проводили з використанням

кремнезему (Silica gel 60) та силохромів (С-80 та С-120) (фірми «Merck», фракція 0,06 – 0,2 мм) та кристалічної целюлози (фірми «Merck», фракція 60 мкм – 0,02 мм).

В якості модифікатора використовували полігексаметиленгуанідин у формі гідрохлориду (Шосткинського хімкомбінату):



Сорбент [SiO₂-ПГМГХ] отримували шляхом імпрегнування поверхні носія водним розчином ПГМГХ з наступним відмиванням надлишку полігексаметиленгуанідину дистильованою водою. Сорбенти типу [SiO₂-ПГМГХ-Органічний реагент] отримували обробкою SiO₂-ПГМГХ водними розчинами пірокатехінового фіолетового, унітіолу, 2-меркапто-5-бензімідазолсульфо кислоти, етилендіамінтетраацетату натрію та ксиленолового оранжевого в оптимальних умовах.

У роботі використано синтетичні харчові барвники: азорубін (АЗР), тартразин (ТАР), жовтий «сонячний захід» (ЖСЗ), діамантовий синій (ДС), індигокармін (ІК) (фірми «Ajanta», вміст основної речовини ≈ 90 %) та шоколадний коричневий (ШК) (≈ 75 %).

Аналіз складу розчинів ПГМГХ проводили методом капілярного електрофорезу на приборі Капель 105 («Люмекс»). Рівноважні концентрації речовин визначали спектрофотометричним (ПГМГХ, барвники, метали), титриметричним (ПГМГХ, метали) та атомно-емісійним (метали) методами.

Дослідження процесів сорбції іонів металів та органічних реагентів проводили в статичному та динамічному режимах. Всі дослідження адсорбційних процесів виконували за кімнатної температури. Ефективність сорбції та десорбції оцінювали за її ступенем.

Для моделювання процесів адсорбції застосовано математичні методи, зокрема для опису рівноваги адсорбції – моделі Ленгмюра та Фрейндліха, кінетики адсорбції – моделі хімічної кінетики Єловича, псевдопершого та псевдодругого порядків.

Третій розділ «АДСОРБЦІЯ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ НА КРЕМНЕЗЕМАХ ТА КРИСТАЛІЧНІЙ ЦЕЛЮЛОЗІ» присвячено дослідженню колоїдно-хімічних закономірностей адсорбції ПГМГХ на кремнеземах та кристалічній целюлозі залежно від властивостей матриці та олігомерного складу ПГМГХ.

Проведені дослідження на різних кремнеземах показали, що величина сорбційної ємності залежить не тільки від питомої поверхні, а й від діаметру пор. Як видно з табл. 1, ступінь вилучення ПГМГХ максимальний на кремнеземі з мінімальною питомою поверхнею, тобто з найменшим вмістом нано- та мікропор. Отримані результати можна пояснити тим, що ПГМГХ, який характеризується великою молекулярною масою та довжиною, в процесі сорбції на поверхні силікагелю, закриває вузькі вхідні канали нано- та мезопор. У результаті загальна

поверхня, на якій можливе закріплення ПГМГХ, виявляється значно меншою питомою поверхні кремнезему.

Таблиця 1

Характеристики поверхні кремнеземів та їх сорбційна ємність по відношенню до ПГМГХ

Назва, марка	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$d_{\text{п}}, \text{ нм}$	Сорбційна ємність, мг/г
Силохром С-80	≈ 80	50	11,5
Силохром С-120	≈ 120	35	7,3
Silica gel 60	270	6	7,0

Завдяки сильній адгезії ПГМГХ до різних поверхонь, для його фіксації можна використовувати не лише оксидні матеріали, але й целюлозу, на поверхні якої також є гідроксильні групи. Однак, якщо кількісна сорбція ПГМГХ з водних розчинів на силікагелі відбувається в інтервалі рН 2 – 8, то на КЦ тільки при рН 6 – 9. Таку відмінність у сорбційній поведінці ПГМГХ можна пояснити різною міцністю водневих зв'язків на цих носіях, завдяки різній кислотності поверхневих гідроксильних груп (pK_a поверхневих ОН-груп для целюлози становить 10, 12 та 14, а для силікагелів – 7,1).

Різницю в міцності зв'язку ПГМГХ на силікагелі та кристалічній целюлозі підтверджує те, що попередньо сорбований на СГ полігексаметиленгуанідин лише частково десорбується розчином NaCl, тоді як з поверхні КЦ – повністю (рис.1). Присутність NaCl в розчині знижує ступінь вилучення ПГМГХ на 15 – 20%.

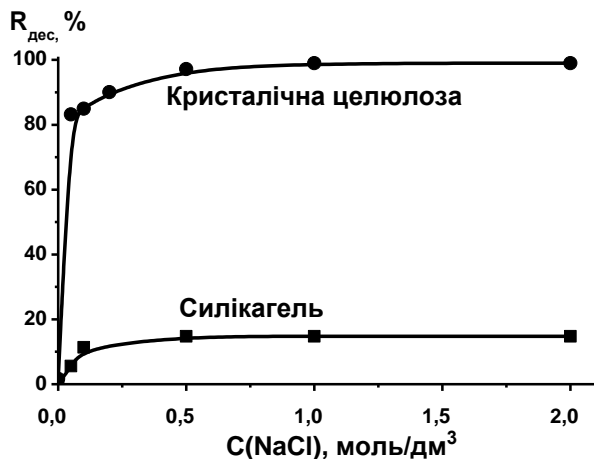


Рис. 1. Залежність ступеню десорбції ПГМГХ з поверхні силікагелю та кристалічної целюлози від концентрації NaCl ($m_{\text{СГ}} = 0,2 \text{ г}$, $m_{\text{ПГМГХ}} = 0,5 \text{ мг}$; $m_{\text{КЦ}} = 0,1 \text{ г}$, $m_{\text{ПГМГХ}} = 0,25 \text{ мг}$; $V = 25 \text{ см}^3$, $\tau = 60 \text{ хв}$).

Для дослідження десорбції полігексаметиленгуанідину з поверхні діоксиду кремнію (залежно від його молекулярної маси) було використано метод капілярного електрофорезу. Десорбцію перевіряли шляхом уведення в динамічному режимі хлориду натрію різної концентрації, контролюючи при цьому олігомерні форми полігуанідину в елюаті. На електрофореграмах розчинів ПГМГХ після десорбції хлоридом натрію (рис. 2) з концентрацією 20 ммоль/дм³ спостерігаються лише піки з часом утримування від 27 до 33 хв. Одержані результати вказують, що за допомогою розчинів NaCl здійснюється переважно десорбція олігомерів

полігексаметиленгуанідину малих і середніх молекулярних мас, а великі молекули сорбуються необоротно. Це пов'язано з тим, що молекула полімеру, яка адсорбована великою кількістю сегментів, може десорбуватися лише при одночасному вивільненні всіх адсорбованих сегментів, що є малоімовірним.

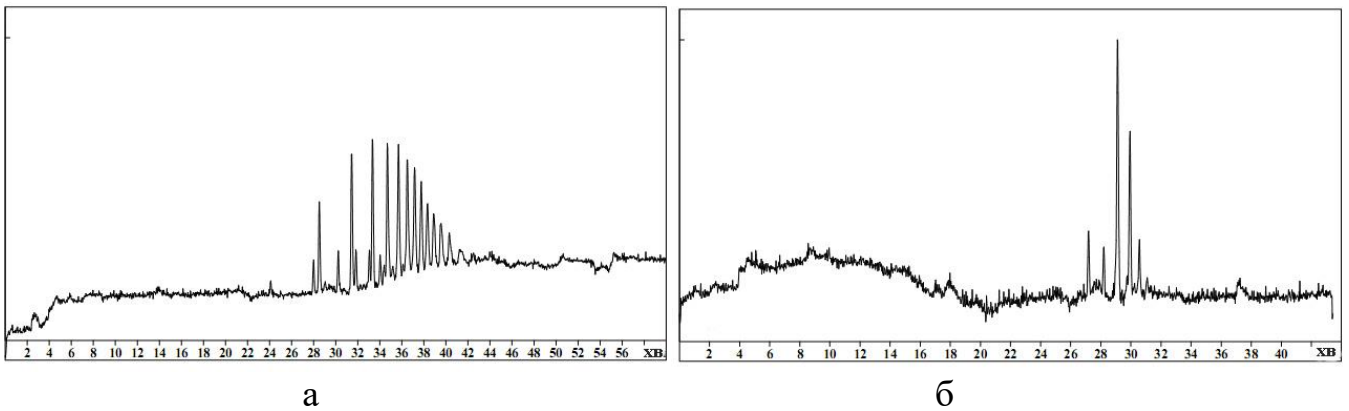


Рис. 2. Електрофореграма розчину ПГМГХ до сорбції (а) та після десорбції (б) розчином NaCl (20 ммоль/дм³).

Таким чином, для того, щоб отримати сорбент зі сталим складом, доцільно проводити обробку ПГМГХ, сорбованого на поверхні силікагелю, 1 М розчином хлориду натрію.

Ізотерми адсорбції ПГМГХ на силікагелі та кристалічній целюлозі (рис. 3) мають вигляд, характерний для речовин з високою спорідненістю до поверхні, що властиво поліелектролітам з низькою щільністю заряду, та підпорядковуються рівнянню Ленгмюра. Початкова вертикальна ділянка на ізотермі відповідає формуванню моношару поліелектроліту на поверхні сорбенту, де молекули знаходяться майже в пласкій конформації. Подальший вихід на пологую ділянку відповідає збільшенню частки сегментів полімеру в шарі петель.

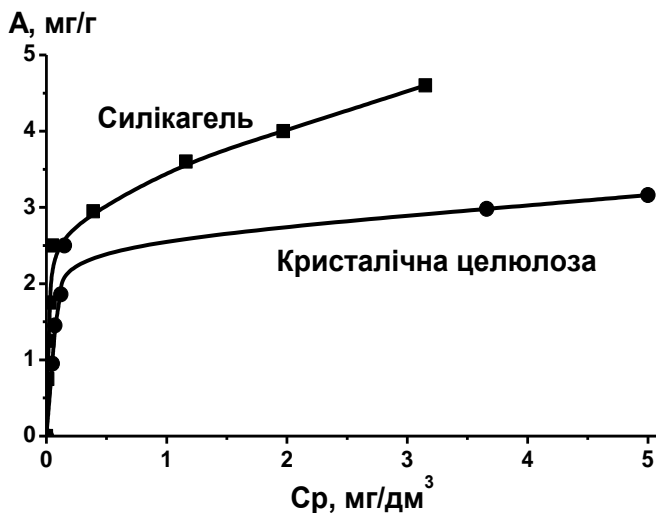


Рис. 3. Ізотерми сорбції ПГМГХ на силікагелі та кристалічній целюлозі ($m_{\text{КЦ}} = 0,1$ г, $m_{\text{СГ}} = 0,2$ г, $\tau = 30$ хв, $\text{pH} \approx 6,5$).

Проведення сорбції ПГМГХ на КЦ в динамічному режимі здійснювали наступним чином: у колонку діаметром 8 мм вміщали 0,3 г мікрокристалічної целюлози та пропускали через неї розчин ПГМГХ ($\text{pH} = 6,5$) зі швидкістю ~ 1 см³/хв. У результаті встановлено, що в зазначених умовах ПГМГХ (у кількостях,

нижче сорбційної ємності) вилучається кількісно. У динамічному режимі десорбція ПГМГХ з поверхні кристалічної целюлози 2 М розчином NaCl відбувається тільки на 50 %. Кількісна десорбція досягається при промиванні колонки 0,02 М розчином HCl.

Відомо, що подальша обробка сорбованого ПГМГХ розчинами аніонних барвників веде до утворення забарвлених супрамолекулярних структур на поверхні за рахунок міжйонної взаємодії негативно заряджених груп барвника та гуанідинових фрагментів полімеру. Відсутність же власного забарвлення, набухання сорбенту та кількісне вилучення поліелектроліту з розчинів дозволяє проводити визначення ПГМГХ безпосередньо у фазі сорбенту.

Для розробки методик визначення ПГМГХ на силікагелі було використано аніонний барвник арсеназо III та його комплекси з La(III), Cu(II) і Fe(III), а у випадку кристалічної целюлози – еозин К. Адсорбати еозину К на [КЦ-ПГМГХ] забарвлені в рожевий колір. У спектрах дифузного відбиття [КЦ-ПГМГХ-еозин К] (рис.4 а) існує пропорційна залежність інтенсивності поглинання від концентрації. Це дає змогу визначати його твердофазно-фотометрично. Крім того, при збільшенні кількості ПГМГХ зростає інтенсивність забарвлення поверхні: це дозволило створити тест-шкали для візуального визначення ПГМГХ, а також застосувати простий експресний метод кольориметрії (з використанням сканеру та комп'ютерних програм цифрової обробки зображень). Залежність інтенсивності каналів кольоровості від концентрації полігексаметиленгуанідину (рис.4 б) має експоненціальний характер. Для більшості розроблених методик нижня межа визначення становить 0,4 мкг/см³.

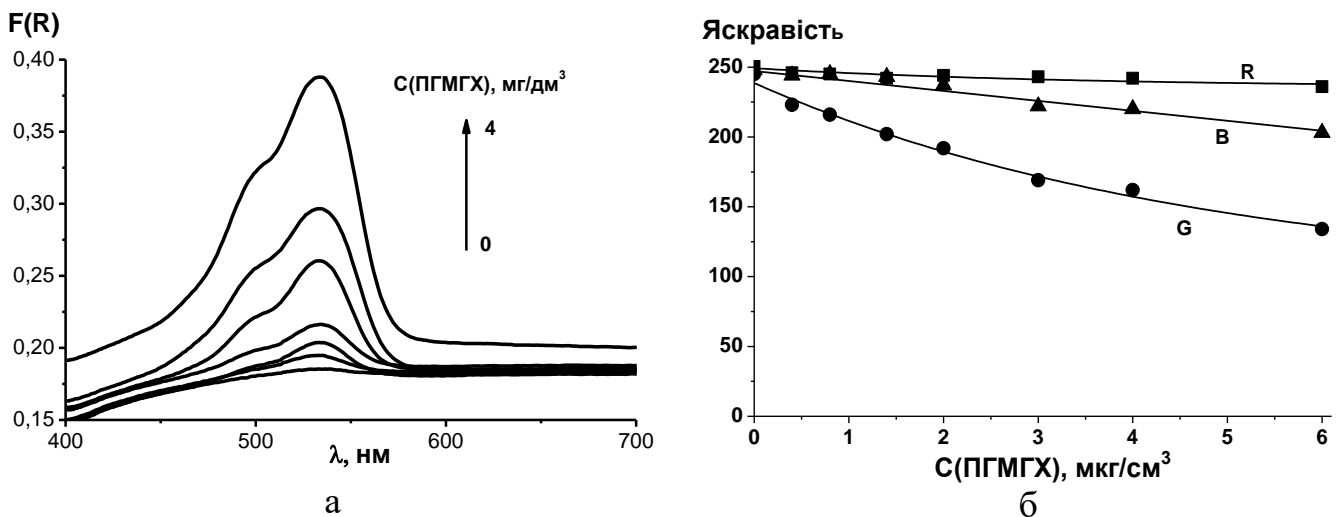


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття (а) та залежності інтенсивності червоного (R), зеленого (G) і синього (B) каналів кольоровості (б) сорбатів ПГМГХ на кристалічній целюлозі, оброблених еозином, від концентрації ПГМГХ.

Можливості кількісної сорбції ПГМГХ на КЦ та його подальшого елюювання використані для розробки фотометричної методики із попереднім концентруванням на кристалічній целюлозі. Саме такий підхід дозволяє визначати концентрації ПГМГХ на рівні, нижчому від ГДК (межа визначення = 0,025 мкг/см³).

Четвертий розділ «АДСОРБЦІЯ СИНТЕТИЧНИХ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ НА СИЛКАГЕЛІ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИН ГІДРОХЛОРИДОМ» присвячено дослідженню адсорбційних властивостей $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ відносно азорубіну, жовтого «сонячний захід», тартразину, діамантового синього, індигокарміну та шоколадного коричневого.

Максимальний ступінь вилучення діамантового синього спостерігається при рН 3 – 4, а тартразину, азорубіну та жовтого «сонячний захід» – при рН 4 – 5,5, і становить ~ 99% (рис. 5). За цих умов барвники в розчині знаходяться у вигляді аніону. При цьому максимальний ступінь вилучення шоколадного коричневого спостерігається при рН 4 – 5 та не перевищує 75 %. Така особливість, ймовірно, пов'язана з тим, що харчова добавка містить лише 75 % власне азобарвника, інші 25 % – домішки, до складу яких входять кам'яновугільні смоли. Індигокармін, на відміну від інших досліджених барвників, кількісно вилучається з розчину $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ в широкому інтервалі рН 4 – 10. Фіксація барвників відбувається за рахунок міжйонної взаємодії негативно заряджених груп СХБ з гуанідиновими фрагментами ПГМГХ. Зниження ступеню вилучення СХБ при рН > 6 може бути пов'язане з переходом ПГМГХ у незаряджену форму, а також зі зростанням конкуренції за доступні адсорбційні центри між гідроксид-аніонами в розчині та SO_3^- -групами барвника.

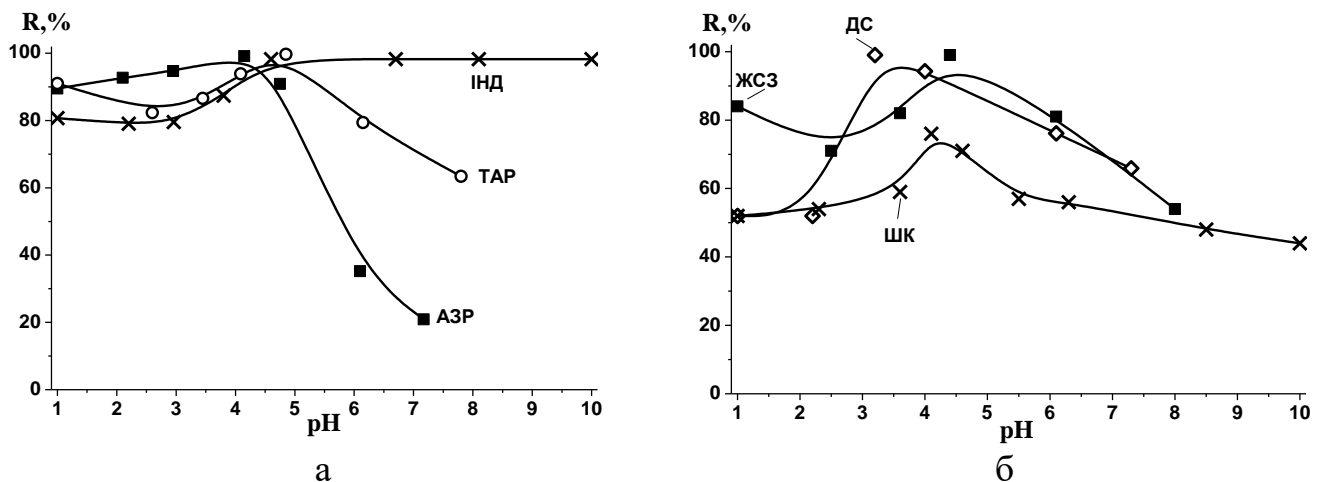


Рис. 5. Залежність ступеню сорбції синтетичних харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ від рН розчину ($C_{\text{АЗР}} = 0,072$, $C_{\text{ТАР}} = 0,02$, $C_{\text{ЖСЗ}} = 0,02$, $C_{\text{ДС}} = 0,012$, $C_{\text{ІНД}} = 0,064$, $C_{\text{ШК}} = 0,046$ ммоль/дм³, $V = 25$ см³, $m_c = 0,1$ г, $\tau = 60$ хв).

Для більшості барвників адсорбційна рівновага між розчином й адсорбентом досягається за 10 – 20 хв. Кінетичні залежності найкраще лінеаризуються в координатах рівняння псевдодругого порядку ($R^2 > 0,99$) та моделі Словича ($R^2 > 0,9$).

Досліджено вплив іонної сили на сорбцію барвників та встановлено, що на азорубін присутність хлориду натрію впливає найменше, а ступінь вилучення тартразину та жовтого «сонячний захід» з 1 М розчину солі знижується до 35 та 50 %, відповідно.

З ізотерм сорбції (рис.6) видно, що при низьких концентраціях барвників спостерігається їх кількісне вилучення з розчинів. Максимальна сорбційна ємність за АЗР, ЖСЗ, ТАР, ІНД, ШК та ДС становить – 0,038, 0,036, 0,031, 0,045, 0,007 та 0,012 ммоль/г, відповідно. Така різниця в адсорбційних ємностях може бути пов'язана, як із розміром молекул барвників, так і з їхньою орієнтацією на поверхні сорбенту.

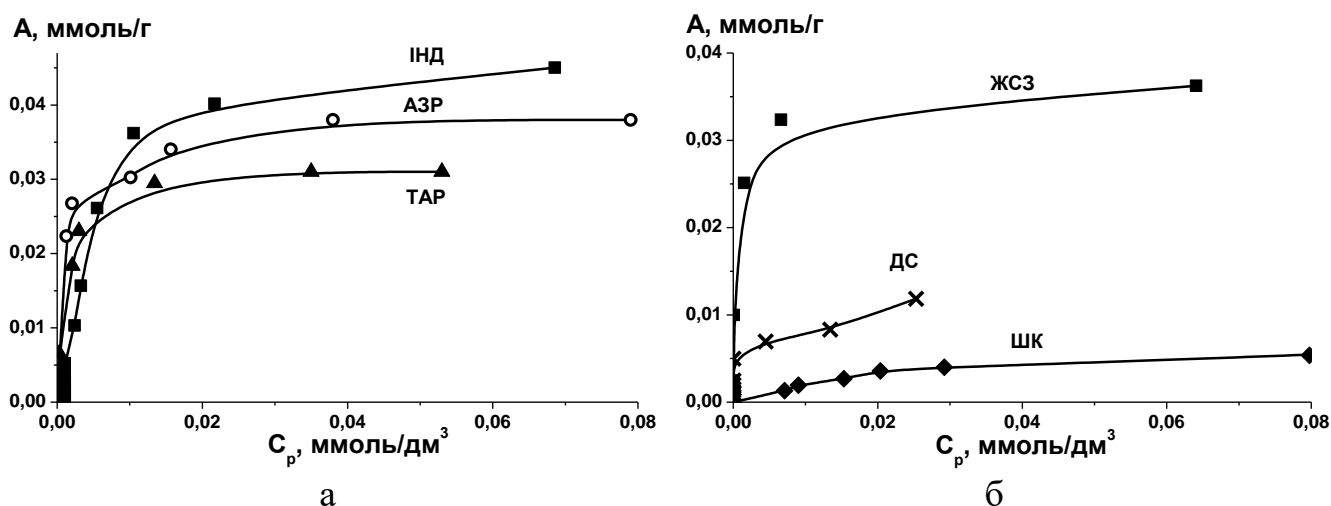


Рис. 6. Ізотерми сорбції синтетичних харчових барвників на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ ($m_c = 0,2$ г, $\tau = 60$ хв).

Експериментальні дані по сорбції були проаналізовані в рамках моделей Ленгмюра та Фрейндліха: коефіцієнти кореляції свідчать про те, що ізотерми краще описує модель Ленгмюра ($R^2 > 0,95$). Крім того, значення сорбційної ємності, розраховані за рівнянням Ленгмюра, близькі до встановлених експериментально. З цього можна зробити висновок про формування моношару барвників на поверхні адсорбенту та енергетичну однорідність адсорбційних центрів.

Було досліджено десорбцію синтетичних харчових барвників з $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ в інтервалі рН 1 – 10. Встановлено, що за цих умов барвники з поверхні не десорбуються. З використанням водного розчину етанолу (1:1) максимальний ступінь десорбції спостерігається для діамантового синього (рис.7) і становить ~ 30 %. Розчин хлориду натрію (1 моль/дм³) краще десорбує харчові барвники з поверхні, а ступінь десорбції знижується в ряду ТАР > ЖСЗ > ІНД > ДС > АЗР > ШК, що узгоджується з результатами дослідження впливу електроліту на сорбцію барвників. Проте, таким чином вдається кількісно десорбувати з поверхні лише тартразин з використанням двох-трьох порцій елюенту.

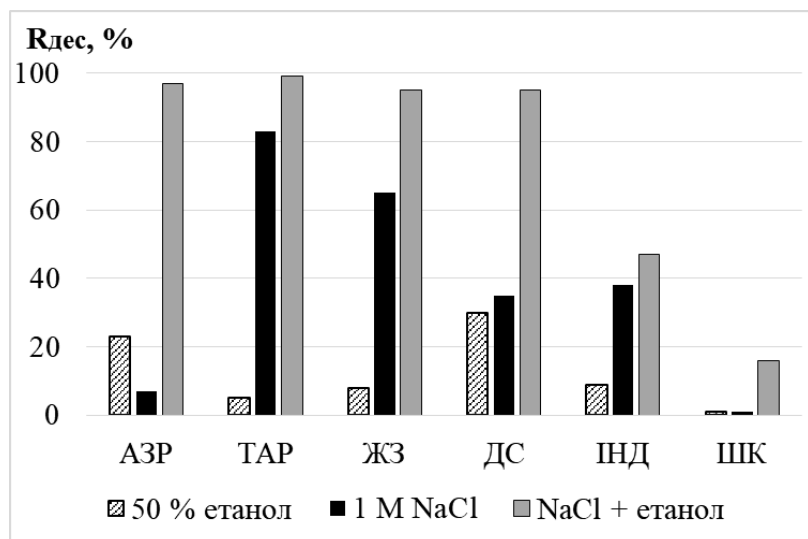


Рис. 7. Десорбція азорубіну, тартразину, індігокарміну, шоколадного коричневого, жовтого «сонячний захід» та діамантового синього з поверхні $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ ($V_{\text{р-ну}} = 25 \text{ см}^3$).

Кількісної десорбції (> 95 %) більшості досліджених барвників вдалося досягнути з використанням суміші 1 М водного розчину NaCl з етанолом у співвідношенні 1:1. Однак, таким чином з поверхні змивається і сам ПГМГХ, оскільки при повторній сорбції барвника ємність зменшується в три рази. Винятки становлять, індігокармін – ступінь десорбції якого складає ~ 50 %, а також шоколадний коричневий – 10 %.

Можливість кількісного вилучення барвників дозволяє використати силікагель, модифікований ПГМГХ, для розробки методик визначення СХБ на поверхні сорбенту та застосувати їх для визначення барвників у безалкогольних напоях (табл. 2).

Таблиця 2

Результати визначення харчових барвників з використанням $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ в безалкогольних напоях

Барвник (напій)	Об'єм дослідного зразка напою, см^3	Концентрація барвника в напої, $\text{мкг}/\text{см}^3$	
		Кольорометрія	Спектроскопія дифузного відбиття
Азорубін («Pit Bull»)	5	$9,5 \pm 0,9$	$9,3 \pm 0,2$
	10	$8,1 \pm 0,8$	$9,0 \pm 0,1$
Жовтий «сонячний захід» («Mirinda»)	1	34 ± 2	45 ± 3
	2	39 ± 4	48 ± 1
Діамантовий синій («4move Zero»)	5	$4,0 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,5$
	10	$3,7 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,2$

П'ятий розділ «СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ СИЛКАГЕЛЮ, МОДИФІКОВАНОГО ПГМГХ» присвячений дослідженню колоїдно-хімічних закономірностей створення супрамолекулярних сорбентів типу

[SiO₂-ПГМГХ-Органічний реагент] для вилучення токсичних металів з водних розчинів задля наступного визначення.

Силікагель, імпрегнований ПГМГХ, слугує зручною матрицею для створення нових аналітичних форм реагентів, що призначені для сорбційного концентрування та подальшого визначення речовин комбінованими (чи гібридними) методами. Для цього було вибрано комплексоутворюючі ліганди, які містять сульфо- (пірокатехіновий фіолетовий, унітіол, 2-меркапто-5-бензімідазолсульфокислота) та карбоксильні групи (ЕДТА, ксиленоловий оранжевий). Фіксація цих речовин також відбувається за рахунок міжйонних взаємодій.

Встановлено, що ксиленоловий оранжевий, 2-меркапто-5-бензімідазолсульфокислота та унітіол вилучаються в досить широкому інтервалі рН (табл. 3), ЕДТА лише при рН 2,7 – 3, а пірокатехіновий фіолетовий – при рН ~ 4. Адсорбційна рівновага у випадку ПКФ досягається більш ніж за 2 години, в інших – лише за 5 – 15 хвилин.

Таблиця 3

Оптимальні умови сорбції комплексоутворюючих реагентів на [SiO₂-ПГМГХ]

Реагент	pH _{max}	τ, хв	Сорбційна ємність, ммоль/г
Пірокатехіновий фіолетовий	~ 4	120	0,05
ЕДТА	2,7 – 3	15	0,045
Ксиленоловий оранжевий	3 – 7	5	0,013
Унітіол	2 – 8	10	0,032
2-меркапто-5-бензімідазолсульфокислота	2 – 8	10	0,045

Досліджено сорбцію Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) та Co(II) на поверхні [SiO₂-ПГМГХ-ЕДТА] (табл. 4). Ступінь вилучення Co(II) та Cd(II) становить 95 %, а усіх інших металів ~ 99 %. Діапазон рН максимального вилучення іонів металів співпадає з рН утворення їх комплексів з ЕДТА у розчинах. Максимальна сорбційна ємність сорбенту складає 0,04 ммоль/г, що відповідає утворенню на поверхні комплексів складу 1:1. Відмінністю реагентів із карбоксильними групами є те, що вони десорбуються 0,1 М хлоридною кислотою, що значно спрощує використання розроблених супрамолекулярних сорбентів для концентрування металів. Проведені дослідження покладені в розробку сорбційно-атомно-емісійної методики визначення кольорових та важких металів у питних і природних водах після їх концентрування на утвореному сорбенті. Вони також можуть бути використані для регулювання колоїдно-хімічних властивостей різних силікатних матеріалів.

Оптимальні умови сорбції іонів металів на отриманих сорбентах

Сорбент	Іон металу	pH _{max}	τ, хв	Сорбційна ємність, ммоль/г
[SiO ₂ -ПГМГХ-ПКФ]	Mo(VI)	4 – 5	120	0,05
[SiO ₂ -ПГМГХ-ЕДТА]	Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Co(II), Cd(II)	3 – 6	5	0,04
[SiO ₂ -ПГМГХ-КО]	V(V)	4 – 5	5	> 0,5
[SiO ₂ -ПГМГХ-Un]	Cu(II) Ag(I) Au(III)	1 – 8	10	0,01 0,03 0,008
	Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II)	> 5		-
[SiO ₂ -ПГМГХ-МБІ]	Cu(II)	4 – 7	10	0,031
	Ag(I)	4 – 7		0,051
	Au(III)	3 – 7		0,026
	Pt(II)	0 – 6		0,027
	Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cr(II)	> 5		-

Сорбент із іммобілізованим на поверхні ксиленоловим оранжевим було використано для сорбційного концентрування іонів ванадію(V). Діапазон рН максимального вилучення ванадію(V) співпадає з рН утворення комплексу в розчині та відповідає формі VO₃⁻. Ванадій(V) кількісно десорбується з поверхні 1 М НСІ у вигляді комплексу з КО, що дозволяє проводити його визначення після десорбції спектрофотометричним методом.

Показано, що [SiO₂-ПГМГХ-пірокатехіновий фіолетовий] сорбує іони Mo(VI) в інтервалі рН 4 – 5 з утворенням на поверхні комплексів синього кольору, що співпадає з оптимальними умовами утворення комплексів у розчині. В спектрах дифузного відбиття адсорбату Mo(VI) на [SiO₂-ПГМГХ-ПКФ] максимум розташований при 650 – 670 нм, що характерно для спектрів комплексів, отриманих у присутності КПАР, та вказує, що співвідношення Mo(VI):ПКФ = 1:1. Утворення забарвлених комплексів на поверхні можна використовувати для сорбційно-фотометричного та кольорометричного визначення Mo(VI) безпосередньо у фазі сорбенту.

Встановлено, що [SiO₂-ПГМГХ] з іммобілізованим унітіолом кількісно (98 – 99 %) вилучає Cu(II), Ag(I) та Au(III) в широкому інтервалі рН від 1 до 8, тоді як кольорові метали вилучаються з розчинів при рН > 5 (рис.8). Кальцій(II), магній(II) та манган(II) на [SiO₂-ПГМГХ-унітіол] не сорбуються. Сорбційна ємність за Cu(II), Ag(I) та Au(III) становить 0,01, 0,03 та 0,008 ммоль/г, відповідно.

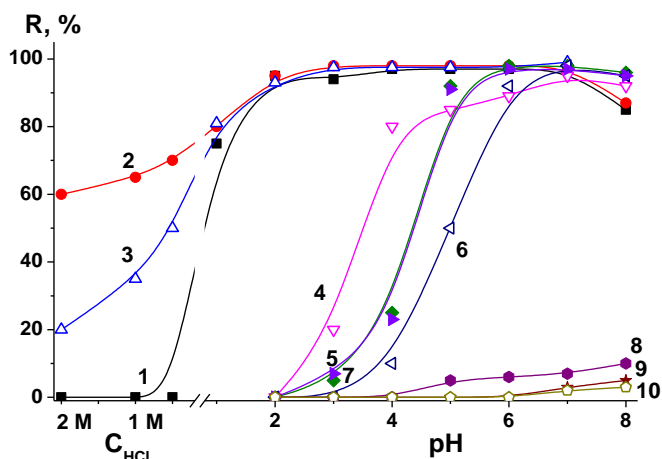


Рис. 8. Залежності ступеню вилучення іонів металів на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-унітіол}]$ (1 – Cu(II) , 2 – Ag(I) , 3 – Au(III) , 4 – Cd(II) , 5 – Zn(II) , 6 – Co(II) , 7 – Ni(II) , 8 – Mn(II) , 9 – Ca(II) , 10 – Mg(II)).

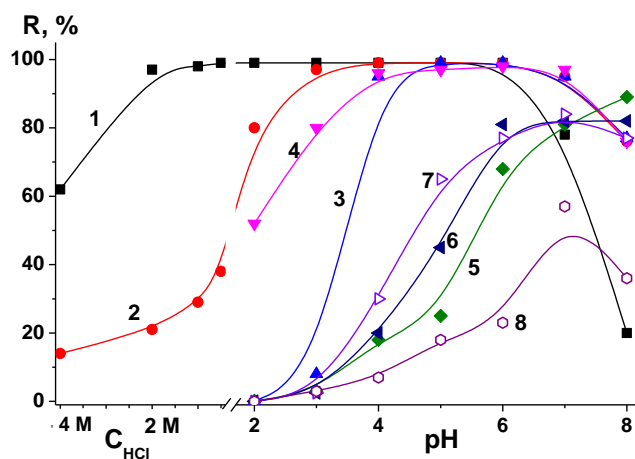


Рис. 9. Залежності ступеню вилучення іонів металів на $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-МБІ}]$ (1 – Pt(II) , 2 – Au(III) , 3 – Cu(II) , 4 – Ag(I) , 5 – Cd(II) , 6 – Pb(II) , 7 – Zn(II) , 8 – Cr(III)).

Сорбент $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-МБІ}]$ кількісно вилучає Cu(II) та Ag(I) при $\text{pH } 4 - 7$ та Au(III) при $\text{pH } 3 - 7$ (рис.9). В середовищі $0,1 - 2 \text{ M HCl}$ іони срібла(I) та міді(II) не сорбуються, ступінь вилучення золота(III) не перевищує 20 %, проте ступінь вилучення Pt(II) за цих умов становить 99 %. Концентрування Cu(II) та Ag(I) краще проводити при $\text{pH } \sim 4$, оскільки за цих умов їх можна відділити від Cd(II) , Pb(II) , Zn(II) та Cr(III) , а Pt(II) можна відділити від інших іонів в середовищі $0,1 \text{ M}$ хлоридної кислоти. Мольні співвідношення металу до реагенту відповідають складу комплексів металів з МБІ у розчині.

При сорбції металів на поверхні $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-унітіол}]$ та $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ-МБІ}]$ утворюються люмінесцентні при 77 K комплекси, що дає можливість розробити сорбційно-люмінесцентні методики визначення Cu(II) , Ag(I) , Pt(II) та Au(III) у твердій фазі. Також показано, що при утворенні унітіолатів Ni(II) та Co(II) на поверхні $[\text{SiO}_2\text{-ПГМГХ}]$ утворюються забарвлені в зелений та коричневий колір комплекси, що використано для сорбційно-фотометричного, кольорометричного та тест-визначення цих металів у розчині.

ВИСНОВКИ

Представлено результати систематичного вивчення сорбційної поведінки полігексаметиленгуанідин гідрохлориду на кремнеземах і кристалічній целюлозі. Досліджено утворення поверхневих супрамолекулярних структур типу [Кремнезем-ПГМГХ - Органічний реагент - Метал]. Запропоновано використання зазначених систем для розробки гібридних та комбінованих методик визначення ПГМГХ, низки синтетичних харчових барвників та іонів металів.

1. Систематично досліджено сорбцію ПГМГХ на силікагелі та целюлозі й показано, що проходить його кількісне вилучення з водних розчинів на поверхні силікагелю (рН 2 – 8) та кристалічної целюлози (рН 6 – 9), що обумовлено різною кислотністю поверхневих гідроксильних груп (рК_а ОН-груп целюлози становить 10, 12 та 14, а силікагелів – 7,1).

2. Встановлено, що 1 М розчин хлориду натрію повністю десорбує ПГМГХ з поверхні целюлози, а з силікагелю – лише на 15 %. Методом капілярного електрофорезу показано, що за цих умов з поверхні силікагелю десорбуються переважно олігомери ПГМГХ з малою молекулярною масою. Це дозволяє одержувати сорбент [SiO₂-ПГМГХ] зі сталим складом.

3. Уперше запропоновано використання кристалічної целюлози для кількісного вилучення ПГМГХ та розроблено методики його визначення у фазі сорбенту з використанням еозину К (межа визначення – 0,4 мг/дм³), а також у розчині після елюювання розбавленою хлоридною кислотою (межа визначення – 0,025 мг/дм³). Це найбільш чутливий метод визначення ПГМГХ, який дозволяє визначати концентрацію в чотири рази нижче ГДК.

4. Показано, що [SiO₂-ПГМГХ] являється ефективним сорбентом для концентрування синтетичних харчових барвників з водних розчинів. Сорбент кількісно вилучає азорубін, тартразин, жовтий «сонячний захід», діамантовий синій, індигокармін та шоколадний коричневий в інтервалі рН 3 – 5 за 15 хвилин. Встановлено, що експериментальні дані найкраще підпорядковуються кінетичній моделі псевдодругого порядку та адсорбційній моделі Ленгмюра.

5. Досліджено умови сорбції та десорбції ряду органічних реагентів (пірокатехінового фіолетового, ЕДТА, ксиленолового оранжевого, унітіолу, 2-меркапто-5-бензімідазолсульфокислоти) на [SiO₂-ПГМГХ], що дозволяє створити їх нові аналітичні форми. Встановлено, що максимальний ступінь вилучення ЕДТА та ПКФ спостерігається при рН 3 – 5, а інших реагентів – в широкому інтервалі рН 2 – 8; час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 15 хвилин.

6. Показана можливість використання розроблених супрамолекулярних сорбентів типу [SiO₂-ПГМГХ-Органічний реагент] для вилучення та розділення токсичних металів з водних розчинів задля їх наступного визначення.

7. З врахуванням цього, розроблено ряд методик визначення синтетичних харчових барвників та іонів металів, із застосуванням зазначених систем, безпосередньо у фазі сорбенту (люмінесцентних, кольорометричних, твердофазно-фотометричних та візуально-тестових), а також після десорбції у розчині (фотометричним та атомно-емісійним методами).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Циганович, О.А.; **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К., Різнолігандні комплекси деяких перехідних металів на поверхні силікагелів, модифікованих нітрогенвмісними лігандами. *Вісник КНУ імені Тараса Шевченка* **2013**, 49 (1), 27-30. (Пошук та аналіз літературних джерел, проведення експерименту, інтерпретація результатів.)*
2. Трохимчук, А.К.; Андріанова, О.Б.; **Сірик, О.О.**, Аналітична форма силікагелю, модифікованого ксиленоловим оранжевим, для визначення ванадію (V). *Вісник КНУ імені Тараса Шевченка* **2015**, 51 (1), 40-42. (Проведення експерименту, оформлення статті.)
3. Трохимчук, А.К.; Андріанова, О.Б.; **Сірик, О.О.**, Вилучення мікрокількостей металів з розчинів при використанні сорбенту послідовно модифікованого полігексаметиленгуанідином та трилоном Б. *Вісник КНУ імені Тараса Шевченка* **2015**, 51 (1), 19-23. (Пошук літературних джерел, проведення експерименту, обробка експериментальних даних, оформлення статті.)
4. Лосев, В.И.; Метелица, С.И.; Трофимчук, А.К.; **Сирьк Е.А.**, Люминесцентное определение меди, серебра и золота с использованием унитиола, в том числе иммобилизованного на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином. *Методы и объекты химического анализа* **2017**, 12 (1), 5-10. (Пошук літературних джерел, виконання експерименту, оформлення статті.)
5. Losev, V. N.; Metelitsa, S. I.; Didukh, S. L.; Kashkevich, A. I.; Trofimchuk, A. K.; **Siryk, E. A.**, Luminescence determination of Copper(I), Silver(I), Gold(I), and Platinum(II) using 2-mercapto-5-benzimidazolesulfonic acid, also immobilized on a silica surface. *Journal of Analytical Chemistry* **2018**, 73 (1), 50-57. (Пошук літературних джерел, виконання експерименту.)
6. **Сирьк, Е.А.**; Лосев, В.И.; Дидух, С.Л.; Елсуфьев, Е.В.; Трофимчук, А.К., Закономерности модифицирования поверхности кремнеземов и целлюлозы полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом и его определение. *Методы и объекты химического анализа* **2018**, 13 (2), 71-78. (Пошук та аналіз літературних джерел, планування і проведення експерименту, трактування і оформлення результатів, участь у написанні та оформленні статті.)
7. **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К., Сорбція та аналіз синтетичних харчових барвників на силікагелі з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином. *Український хімічний журнал* **2018**, 84 (12), 85-92. (Пошук та аналіз літературних джерел, планування і проведення експерименту, трактування і оформлення результатів, участь у написанні та оформленні статті.)
8. **Сірик, О.О.**; Трохимчук, А.К., Спосіб визначення вмісту харчових барвників у розчинах. Патент на корисну модель. 129668 Україна, № u201804245; заявл. 18.04.2018; опуб. 12.11.2018, Бюл. № 21. (Проведення патентного пошуку, планування і проведення експерименту, підготовка патенту.)

* У дужках курсивом указано особистий внесок здобувача.

9. **Сірик, О.О.;** Циганович, О.А.; Шкода І.М., Різнолігандні комплекси Со(II) та Ni(II) з унітіолом на поверхні силікагелів, модифікованих аміновмісними групами. *XIII Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»* Збірка тез доповідей. 25 – 27 квітня 2012 року – Київ, Україна. – **2012**, 32.
10. **Сырык, Е.А.;** Цыганович, Е.А.; Трофимчук, А.К., Сравнительная сорбция Mo(VI) на силикагелях с фиксированными на поверхности аминогруппами различного строения и его последующее определение. *IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії* Збірка тез доповідей. 16 – 20 вересня 2013 року – Донецьк, Україна. – **2013**, 144.
11. **Сірик, О.О.;** Трохимчук, А.К.; Шкода І.М., Застосування силікагелів модифікованих полігексаметиленгуанідин хлоридом та прищепленими амінопропільними групами для створення нових аналітичних форм реагентів. *XV міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»* Збірка тез доповідей. 21 – 23 травня 2014 року – Київ, Україна. – **2014**, 126.
12. **Сірик, О.О.;** Трохимчук, А.К.; Воловенко, О.Б., Сорбційно-фотометричне визначення ПГМГХ за допомогою комплексів металів з арсеназо III. *IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»* Збірка тез доповідей. 29 – 30 березня 2016 року – Вінниця, Україна. – **2016**, 25.
13. **Сірик, О.О.;** Трохимчук, А.К., Визначення низьких концентрацій ПГМГХ з використанням кристалічної целюлози та еозину. *II Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології»* Збірка тез доповідей. 21 – 23 листопада 2016 року – Київ, Україна. – **2016**, 110.
14. **Сірик, О.О.;** Трохимчук, А.К., Дослідження закономірностей сорбції ПГМГХ на гідроксильованих поверхнях для створення нових аналітичних форм реагентів. *XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»* Збірка тез доповідей. 17 – 19 травня 2017 року – Київ, Україна. – **2017**, 32.
15. **Siryk, O.O.;** Trofimchuk, A.K., Supramolecular sorbents based on silica gels and crystalline cellulose modified with polyhexamethyleneguanidines. *Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface»*, 23-24 May 2018. – Kyiv, Ukraine. – **2018**, 150.
16. **Сірик, О.О.;** Трохимчук, А.К., Сорбція та визначення синтетичних харчових барвників на силікагелі з іммобілізованим полігексаметиленгуанідином. *III Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії та хімічної технології»* Збірка тез доповідей. 21 – 22 листопада 2018 року. – Київ, Україна. – **2018**, 30.
17. Божа, К.П.; **Сірик, О.О.;** Трохимчук, А.К., Супрамолекулярні структури індигокарміну та шоколадного коричневого з полігуанідином на поверхні силікагелю. *XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»* Збірка тез доповідей. 15 – 17 травня 2019 року. – Київ, Україна. – **2019**, 56.
- ([9 – 17] Планування та проведення експериментальних робіт. Обробка отриманих даних, написання та оформлення тез доповідей.)

АНОТАЦІЯ

Сірик О.О. Супрамолекулярні сорбенти на основі силікагелю та кристалічної целюлози з іммобілізованим полігексаметиленгуанідном. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія (102 – Хімія). – Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, 2019.

Робота присвячена розробці супрамолекулярних сорбентів на основі силікагелю (SiO_2) та кристалічної целюлози (КЦ), послідовно модифікованих полігексаметиленгуанідин гідрохлоридом (ПГМГХ) та органічними аніонними реагентами, де усі складові утримуються за рахунок нековалентних взаємодій (водневі зв'язки, міжіонні сили); встановленню колоїдно-хімічних закономірностей сорбції усіх частин поверхневих структур, а також іонів металів на отриманих матеріалах; розробці способів концентрування та визначення ПГМГХ, аніонних синтетичних харчових барвників та іонів металів, які базуються на використанні отриманих сорбційних матеріалів.

Показано, що проходить кількісна сорбція ПГМГХ з водних розчинів на поверхні кремнеземів (рН 2 – 8) та кристалічної целюлози (рН 6 – 9). Методом капілярного електрофорезу показано, що сорбція олігомерів ПГМГХ з великою молекулярною масою на SiO_2 необоротна, а з поверхні КЦ вони десорбуються повністю 1 М розчином хлориду натрію. На підставі отриманих даних розроблено методики визначення ПГМГХ на рівні ГДК. Запропоновано спосіб одержання сорбенту [SiO_2 -ПГМГХ] зі сталим складом.

Встановлено оптимальні умови сорбційного вилучення азорубіну, тартразину, жовтого «сонячний захід», діамантового синього, індигокарміну та шоколадного коричневого (рН 3 – 5, 15 хв) з використанням [SiO_2 -ПГМГХ]. Розроблені методики сорбційно-фотометричного, кольориметричного та тест-визначення харчових барвників безпосередньо у фазі сорбенту, які апробовані на модельних розчинах і безалкогольних напоях.

Розглянуто умови створення супрамолекулярних структур на поверхні [SiO_2 -ПГМГХ] шляхом його обробки розчинами пірокатехінового фіолетового, ЕДТА, ксиленолового оранжевого, унітіолу та 2-меркапто-5-бензімідазолсульфо кислоти та їх використання для вилучення токсичних металів з водних розчинів з наступним визначенням.

Ключові слова: сорбція, кремнезем, целюлоза, полігексаметиленгуанідин, харчові барвники, кольорові метали, методики вилучення та визначення.

АННОТАЦИЯ

Сирык Е.А. Супрамолекулярные сорбенты на основе силикагеля и кристаллической целлюлозы с иммобилизованным полигексаметиленгуанидином. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук (доктора философии) по специальности 02.00.11 – коллоидная химия (102 – Химия). – Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев, 2019.

Работа посвящена разработке супрамолекулярных сорбентов на основе силикагеля (SiO_2) и кристаллической целлюлозы (КЦ), последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом (ПГМГХ) и органическими анионными реагентами, где все составляющие удерживаются за счет нековалентных взаимодействий (водородные связи, межionные силы); установлению коллоидно-химических закономерностей сорбции всех частей поверхностных структур, а также ионов металлов на полученных материалах; разработке способов концентрирования и определения ПГМГХ, анионных синтетических пищевых красителей и ионов металлов, основанные на использовании полученных сорбционных материалов.

Показано, что проходит количественная сорбция ПГМГХ из водных растворов на поверхности SiO_2 (рН 2 – 8) и КЦ (рН 6 – 9). Методом капиллярного электрофореза показано, что сорбция олигомеров ПГМГХ с большой молекулярной массой на SiO_2 необратимая, а с поверхности КЦ они десорбируются полностью 1 М раствором хлорида натрия. На основании полученных данных разработаны методики определения ПГМГХ на уровне ПДК. Предложен способ получения сорбента [SiO_2 -ПГМГХ] с постоянным составом.

Установлены оптимальные условия сорбционного извлечения азорубина, тартразина, желтого «солнечный закат», бриллиантового синего, индигокармина и шоколадного коричневого (рН 3 – 5, 15 мин) с использованием [SiO_2 -ПГМГХ]. Разработанные методики сорбционно-фотометрического, цветометрического и тест-определения пищевых красителей непосредственно в фазе сорбента, которые апробированы на модельных растворах и безалкогольных напитках.

Рассмотрены условия создания супрамолекулярных структур на поверхности [SiO_2 -ПГМГХ] путем его обработки растворами пирокатехинового фиолетового, ЭДТА, ксиленолового оранжевого, унитиола и 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислоты и их использование для извлечения токсичных металлов из водных растворов с последующим определением.

Ключевые слова: сорбция, кремнезем, целлюлоза, полигексаметиленгуанидин, пищевые красители, цветные металлы, методики извлечения и определения.

SUMMARY

Siryk O.O. Supramolecular sorbents based on silica gel and crystalline cellulose with immobilized polyhexamethyleneguanidine. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for the degree of a candidate of chemical sciences (doctor of philosophy) in specialty 02.00.11 – colloidal chemistry (102 – Chemistry). F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation work is devoted to the development of new supramolecular sorbents based on silica gel (SiO_2) and crystalline cellulose (CC), sequentially modified with polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (PHMGC) and organic anionic reagents, where all components are retained due to non-covalent interactions (hydrogen bonds, interionic forces); establishment of colloid-chemical features for all surface structure parts sorption as well as metal ions sorption on the obtained sorbents; development of methods for concentration and determination of PHMGC, anionic synthetic food dyes and metal ions based on the use of the obtained sorption materials.

It has been shown that quantitative sorption of PHMGC from aqueous solutions takes place on the surface of SiO_2 (pH 2 – 8) and CC (pH 6 – 9). Capillary electrophoresis showed that adsorption of high molecular weight PHMGC oligomers on SiO_2 is irreversible, and they are completely desorbed from the CC surface with a 1 M sodium chloride solution. Based on the data obtained, methods were developed for the determination of PHMGC at the MPC level. A method for producing a sorbent [SiO_2 - PHMGC] with a constant composition is proposed.

It was established that silica gel with immobilized PHMGC is an effective sorbent for the concentration of synthetic food dyes (tartrazine, sunset yellow, azorubine, brilliant blue, indigocarmine and chocolate brown) from aqueous solutions. Quantitative removal of all dyes occurs in the slightly acidic region, and the time needed to establish the adsorption equilibrium does not exceed 15 minutes. Quantitative desorption of most dyes is achieved using a mixture of aqueous sodium chloride with ethanol. The experimental data were described using theoretical models and it was found that the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir adsorption model are best suited for modeling. Based on the obtained data, the methods of sorption-photometric, colorimetric and test-determination of food dyes directly in the sorbent phase, which were tested on soft drinks.

The conditions of sorption and desorption of pyrocatechol violet, EDTA, xylenol orange, unithiol and 2-mercapto-5-benzimidazolesulfonic acid on SiO_2 -PHMGC were investigated, which allowed to create new analytical forms of these reagents. It is established that the maximum degree of extraction of EDTA and pyrocatechol violet are observed at pH 3 – 5, and other reagents in a wide pH range 2 – 8, and the sorption equilibrium time does not exceed 15 minutes.

The possibility of using the developed supramolecular sorbents [SiO_2 -PHMGC-Organic reagent] to remove toxic metals from aqueous solutions and their subsequent determination in the sorbent phase (using luminescent, colorimetric, solid-phase-photometric and test methods), as well as after desorption in solution (photometric and atomic emission methods).

Keywords: sorption, silica, cellulose, polyhexamethyleneguanidine, food dyes, non-ferrous metals, extraction and determination techniques.