

## Органо-кремнеземные материалы с иммобилизованными ксиленоловым оранжевым и кальцеином: получение, физико-химические свойства, обнаружение ионов металлов

Ю.В. Холин<sup>1</sup>, С.В. Корнеев<sup>2</sup>, И. В. Христенко<sup>1</sup>, F. Pissetti<sup>2</sup>, Y. Gushikem<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков, 61077 Украина; e-mail: kholin@univer.kharkov.ua

<sup>2</sup> Instituto de Quimica, Universidade Estadual de Campinas, C. Postal 6154, 13084-862 Campinas, SP, Brazil; e-mail: gushikem@iqm.unicamp.br

Поступила: 23 января 2008 / Принята к опубликованию: 17 мая 2008

С помощью золь-гель синтеза и методом сорбционной иммобилизации на поверхности силикагеля получены органо-кремнеземные гибридные материалы с иммобилизованными красителями трифенилметанового ряда ксиленоловым оранжевым и кальцеином. Выбраны оптимальные условия получения материалов, определены кинетические и равновесные характеристики процессов сорбции красителей, изучена устойчивость материалов к вымыванию красителей. Охарактеризованы процессы комплексообразования иммобилизованного ксиленолового оранжевого с Cu(II), Zn(II), Pb(II), показана высокая энергетическая однородность материалов. Гибридные материалы с иммобилизованным ксиленоловым оранжевым могут использоваться для визуального тестового обнаружения ионов тяжелых металлов в растворах, а материалы с закрепленным кальцеином – для обнаружения Cu(II) в присутствии избытка ионов переходных металлов. Для тестовых методик определены границы областей ненадежности и пределы обнаружения.

**Y. V. Kholin, S. V. Korneev, I. V. Khristenko, F. Pissetti, Y. Gushikem. Silica-organic materials with immobilized xylenol orange and calcein: fabrication, physico-chemical properties, and detection of metal ions** – New hybrid silica-organic materials with immobilized dyes xylenol orange and calcein were prepared with the aid of the sol-gel method and by the sorption immobilization of dyes on silica surface. The optimum conditions of synthesis were found, and kinetics and equilibria of sorption of dyes were characterized. Also the stability of materials in respect to leaching of dyes was investigated. The complexing equilibria of immobilized xylenol orange and Cu(II), Zn(II) and Pb(II) ions were described, and the high level of energetic heterogeneity of materials was revealed. Hybrid materials with immobilized xylenol orange were found to be prospective for visual test detection of heavy metal ions in solutions. Hybrid materials with immobilized calcein can be used for detection of Cu(II) in the presence of another transition metal ions. The unreliability intervals and the detection limits were determined for the test procedures.

**Ключевые слова:** органо-кремнеземные гибридные материалы · ксиленоловый оранжевый · кальцеин · сорбция · ионы переходных металлов · тестовое обнаружение

**Keywords:** silica-organic hybrid materials · xylenol orange · calcein · sorption · transition metal ions · test detection

Минеральные носители с иммобилизованными органическими соединениями, способными образовывать устойчивые окрашенные металлокомплексы, перспективны для сорбционного концентрирования, разделения, тестового обнаружения и определения ионов металлов при их присутствии в растворах на уровне предельно допустимых концентраций. Важное место занимают материалы на основе кремнезема, не подверженные набуханию, обеспечивающие высокую скорость массообмена, объединяющие свойства кремнезема как твердого тела с химической индивидуальностью закрепленного реагента [1].

Простейший метод иммобилизации реагентов – нековалентное закрепление на поверхности кремнезема, осуществляемое импрегнированием (пропиткой кремнеземной матрицы раствором модификатора) [2], сорбцией реагента на поверхности кремнезема или модифицированного кремнезема [1, 3–13] или с помощью золь-гель технологии [1, 2, 14–22]<sup>1</sup>. Многие

<sup>1</sup> При использовании в золь-гель процессе функционализированных алкоксисиланов получают модифицированные ксерогели с ковалентно закрепленными реагентами [14, 23–33].

материалы, получаемые сорбцией, и, особенно, иммобилизацией недостаточны устойчивы к вымыванию органических реагентов [2, 34].

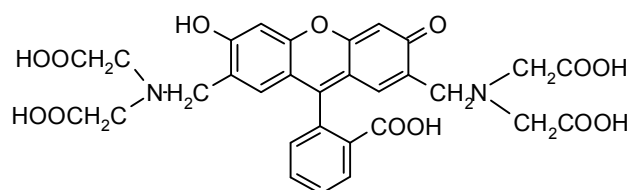
При использовании золь-гель технологии модификатор вводят на стадии образования золя – в процессе каталитического гидролиза кремнийорганического прекурсора (алкоксисилана) в водно-спиртовой среде. Далее гель высушивают при 30–80°C в течение достаточно продолжительного времени (от суток до одного-двух месяцев). Сократить время высушивания позволяет применение микроволнового излучения. Так, при мощности излучения 300 Вт время высушивания составляет 120 мин, а при 1000 Вт – 8 мин, причем удельная поверхность в первом случае составляет 492 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, а во втором – 963 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> [18]. Для ускорения гелеобразования чаще всего применяют водные растворы неорганических кислот [20, 24, 25, 32, 35], аммиака [28, 29], плавиковой кислоты, гексафторосиликата или фторида аммония [15–19, 30, 31, 33]. Использование фторидсодержащих катализаторов значительно ускоряет гелеобразование. Так, при использовании неорганических кислот время гелеобразования составляет сутки и более [20, 24, 25, 28, 35], а применение раствора гексафторида аммония сокращает это время до нескольких часов [18]. Возможность варьировать условия синтеза (соотношение введенных реагентов, мощность микроволнового излучения) позволяет получать широкий спектр гибридных материалов с заданными свойствами и высокой гидролитической устойчивостью.

В настоящей работе изучены условия получения органо-кремнеземных гибридных материалов с иммобилизованными комплексообразующими красителями трифенилметанового ряда ксиленоловым оранжевым (КО) и кальцеином (КЦ), комплексообразование закрепленного КО с ионами некоторых тяжелых металлов, а также установлена возможность использования гибридных материалов в методиках тестового обнаружения металлов. При выборе красителей учитывали, что комплексообразование КО с ионами многих металлов сопровождается четким и контрастным цветовым переходом, а реакция КЦ с ионами Cu(II) в слабокислой среде сопровождается тушением ярко-зеленой флуоресценции. При этом, несмотря на использование данных красителей при создании органо-минеральных гибридных материалов, применяемых, в частности, в анализе [12, 16], ощущается серьезный дефицит данных о физико-химических характеристиках материалов и метрологических характеристиках методик тестового обнаружения ионов металлов с использованием таких материалов. В работе [36] охарактеризована кинетика сорбции КО на поверхности силикагеля, а также в рамках модели идеальной сорбции обсуждены равновесия сорбции КО силикагелем и сорбции ионов металлов материалом силикагель-КО.

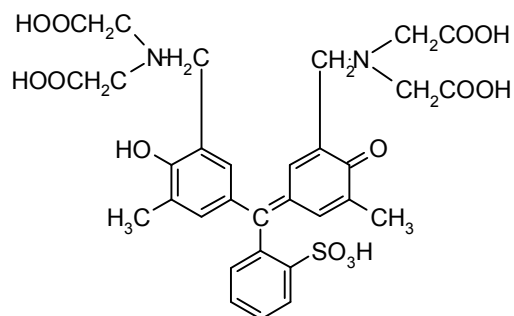
тика сорбции КО на поверхности силикагеля, а также в рамках модели идеальной сорбции обсуждены равновесия сорбции КО силикагелем и сорбции ионов металлов материалом силикагель-КО.

### Экспериментальная часть

Кальцеин – 2',7'-бис-[N,N-ди(карбоксиметил)-аминометил]-флуоресцеин (H<sub>6</sub>L, флуорексон) (Fluka)



очищали по методике [37]. Ксиленоловый оранжевый – 2-сульфобензо-ди[3-метил-4-гидрокси-5-(N,N-бискарбоксиметил)аминометилбензо]метан (H<sub>6</sub>L)



квалификации “чда” (Химический завод имени П.Л. Войкова-ОАО “АУПАТ”, Россия) очищали по методике [38]. Логарифмы ступенчатых констант протонизации анионов красителей L<sup>6-</sup> в водных растворах (ионная сила 0,1 М) составляют для КЦ [39] и КО [40] соответственно: lg K<sub>H1</sub> = 12,0 и 12,61; lg K<sub>H2</sub> = 10,1 и 9,68; lg K<sub>H3</sub> = 5,4 и 7,34; lg K<sub>H4</sub> = 4,1 и 3,56; lg K<sub>H5</sub> = 2,9 и 2,16; lg K<sub>H6</sub> = 2,1 и 2,06.

Тетраэтоксилан (ТЭОС) квалификации “ч” (ЗАО “Макрохим”, Украина) использовали без предварительной очистки.

В качестве носителя для сорбционной иммобилизации красителей использовали силикагель L 5/40 (Chemapol, Чехия), прокаленный при 900°C в течение 2 ч (СГ) (свойства носителя охарактеризованы в работе [36]).

При проведении всех экспериментов использовали реактивы квалификации не ниже “чда” и дважды перегнанную воду.

Исходные растворы красителей готовили растворением точных навесок КО в дистиллированной воде, КЦ в смеси вода–этанол (1:3 по объему), ацетатные буферные растворы – из  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  согласно [41], исходные растворы  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – растворением точных навесок солей в воде. Концентрации солей металлов в исходных растворах уточняли по данным трилометрического титрования согласно [42], а концентрацию приготовленного из фиксаля раствора трилона Б – по металлическому висмуту [42]. Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора буферным.

Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции аргона [43] и статическим методом БЭТ по адсорбции азота. Истинную плотность материалов определяли пикнометрически согласно [44], а по ней рассчитывали удельный объем пор. Характеристики силикагеля и гибридных материалов приведены в табл. 1.

Адсорбцию красителей изучали в статических условиях. В контактные колбы помещали точные навески силикагеля (0,05–0,12 г) и добавляли 25,0–50,0 мл растворов красителей с концентрациями  $1,2 \cdot 10^{-5}$ – $9,7 \cdot 10^{-5}$  М с рН 1,68 для КО (в интервале рН 1,6–1,9 сорбция КО максимальна) и 3,20 для КЦ (при рН 2–3,5 интенсивность флуоресценции КЦ постоянна). Текущие концентрации красителей определяли при тех же рН спектрофотометрически по их собственному поглощению (КО – при 432 нм, КЦ – при 454 и 474 нм).

Полученные материалы отделяли от раствора центрифугированием, промывали водой или водным раствором азотной кислоты с рН 3,2, высушивали при  $105^\circ\text{C}$  в течение 12 ч и рассеивали на фракции.

Золь–гель синтез проводили по модифицирован-

ной нами методике [18]. К 5,0 мл ТЭОС добавляли 1,5–5,0 мл спиртовых растворов красителей с концентрациями в интервале  $2,6 \cdot 10^{-4}$ – $1,9 \cdot 10^{-3}$  М и необходимое количество этанола с условием, чтобы сумма объема спиртового раствора красителя и объема добавленного этанола составляла 12,0 мл. Для ускорения гелеобразования при перемешивании в реакционную смесь вводили 2,0 мл 0,2 М раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ . После вызревания в течение 3–4 ч гель высушивали в микроволновой печи при мощности излучения 850 Вт до постоянной массы (~10 мин), измельчали и рассеивали на фракции. Для дальнейших исследований отобрали фракцию 250–500 мкм.

Для исследования устойчивости гибридных материалов к вымыванию красителя суспензии точных навесок материалов (0,10–0,15 г) механически перемешивали в 25,0 мл раствора  $\text{HCl}$  (рН 1,0–3,0) или ацетатного буфера (рН 4,0–6,0), отделяли твердую фазу центрифугированием и определяли текущие концентрации красителей по светопоглощению растворов (измерения проводили в 5 см кюветах).

В пробных опытах установлено, что наиболее контрастный цветовой переход исходной желто-оранжевой окраски материала с закрепленным на поверхности КО в пурпурно-синюю, наблюдаемый при реакции с рядом ионов тяжелых металлов, происходит в диапазоне рН 5,6–5,8 при удельной концентрации красителя  $15$ – $35$   $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ . Яркое выражение тушения флуоресценции в результате взаимодействия материалов с иммобилизованным кальцеином с ионами  $\text{Cu}(\text{II})$  наблюдается при рН 2,5–3,4 при поверхностной концентрации красителя  $0,4$ – $0,8$   $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ . Во всех случаях время установления равновесия комплексообразования не превышает 15 мин. Эксперименты по сорбции солей металлов проводили в статических условиях. В контактные колбы

Таблица 1. Характеристики силикагеля и гибридных материалов

Образцы	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Истинная плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Доля вымываемого красителя, %*
Силикагель (Сг)	445	2,31	1,29	
КО–Сг	427	2,38	1,27	9,5
КЦ–Сг	448	2,33	1,31	2,5
Ксерогель–КО	688	2,21	2,12	3,5
Ксерогель–КЦ	703	2,19	2,10	<1

\* При рН 5,8 (КО) и при рН 3,5 (КЦ).

с точными навесками материала (0,06–0,08 г) добавляли 20,0–25,0 мл рабочих растворов солей металлов. Растворы отделяли от твердых фаз центрифугированием, высушивание материалов проводили при 105°C в течение 12 ч. При определении равновесных характеристик процесса сорбции ионов Cu(II), Zn(II) и Pb(II) материалами с закрепленными КО равновесные концентрации металлов определяли атомно-абсорбционным методом согласно [45]. Атомно-абсорбционные измерения проводили на приборе ААС–3 (Carl Zeiss, Германия), используя резонансные линии 324,8 нм (Cu), 213,9 нм (Zn) и 217,0 нм (Pb). Измерения проводили в пламени ацетилен–воздух с использованием стандартных ламп с полым катодом. Компенсацию неспецифического поглощения проводили с помощью дейтериевой лампы.

По измеренным величинам диффузного отражения ( $R$ ) окрашенных образцов находили значения функции Гуревича–Кубелки–Мунка [46].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}.$$

Твердые фазы от растворов отделяли центрифугированием (центрифуга MLW, Германия) при скорости вращения 7000 об·мин<sup>-1</sup> и времени обработки 5 мин.

Светопоглощение растворов измеряли на спектрофотометре Specord M–40 (Carl Zeiss, Германия), спектры диффузного отражения – на том же приборе с измерительной приставкой R 8°/d (стандарт отражения MgO).

Электронные микрофотографии гибридных материалов с иммобилизованным КО, синтезированных золь–гель методом, получали методом сканирующей вакуумной электронной микроскопии при ускоряющих напряжениях 5, 10 или 20 кВ на приборе Jeol TS–300 (Япония).

### Модели для обработки результатов измерений

Для описания кинетики сорбции использовали модель “сорбции из полубесконечного раствора” [47]. Начальный этап процесса сорбции описывает уравнение

$$C(\tau) = C(0) \times (1 - 2 \cdot b \tau^{1/2}), \quad (1)$$

где  $C(0)$  – начальная концентрация сорбата в растворе;  $C(\tau)$  – концентрация сорбата в момент времени  $\tau$ ,

$c$ ;  $b = g \cdot \left[ \frac{\rho \cdot D}{\pi} \right]^{1/2} \cdot (1 + K_f)$ ,  $g$  – геометрический фактор [47],  $\rho$  – коэффициент пористости,  $D$  – коэф-

фициент диффузии сорбата в приповерхностном слое,  $K_f = \beta \cdot t_Q$  – константа Генри,  $\beta$  – константа сорбционного равновесия,  $t_Q$  – удельная концентрация сорбционных центров. Коэффициенты диффузии вычисляли как

$$D = \frac{b^2 \cdot \pi}{g^2 \cdot \rho \cdot (1 + K_f)}, \quad (2)$$

Величины адсорбции реагента находили по разности начальных ( $n_a$ , моль) и равновесных ( $n_s$ , моль) количеств вещества сорбата в растворах:

$$N_f = \frac{n_a - n_s}{m}, \quad (3)$$

где  $N_f$  – адсорбция, моль г<sup>-1</sup>;  $m$  – масса навески сорбента, г.

В простейшем случае монослойной адсорбции на энергетически однородной поверхности в отсутствие латеральных взаимодействий сорбционное равновесие можно описать уравнением изотермы Ленгмюра

$$N_f = t_Q \times \frac{\beta \cdot [X]}{1 + \beta \cdot [X]}, \quad (4)$$

где  $[X]$  – равновесная концентрация сорбата в растворе. Уравнение Ленгмюра легко линеаризуется:

$$\frac{1}{G} = \frac{[X]}{N_f} = \frac{1}{\beta \cdot t_Q} + \frac{\beta}{t_Q} [X], \quad (5)$$

где  $G$  – коэффициент распределения, л·г<sup>-1</sup>. Если зависимость  $K^{-1}$  от  $[X]$  близка к линейной, можно, применяя линейный метод наименьших квадратов, определить коэффициенты регрессионного уравнения (5), а по ним – искомые параметры  $t_Q$  и  $\beta$ . Кроме того, независимо от применимости модели идеальной сорбции,  $t_Q$  можно оценить по предельным значениям адсорбции  $N_f$ . В случае применимости уравнения (4) значения  $b$ , рассчитанные в различных точках изо-

термы сорбции как  $\beta = \frac{N_f}{[X] \cdot (t_Q - N_f)}$ , должны совпа-

дать в пределах погрешности определения.

В ряде случаев уравнение Ленгмюра действительно адекватно воспроизводило изотермы сорбции, но для некоторых сорбционных систем наблюдались отклонение зависимостей  $G^{-1}$  от  $[X]$  от линейности, а также отчетливая зависимость  $\lg \beta$  от степени заполнения сорбционных центров частицами сорбатов ( $f$ ). Так, в случае приведенных на рис. 1 зависимостей лишь для сорбции Cu(II) материалом ксерогель–КО отличие  $\lg \beta$ , рассчитанных при различных  $f$ , можно объяснить воздействием случайных погрешностей.

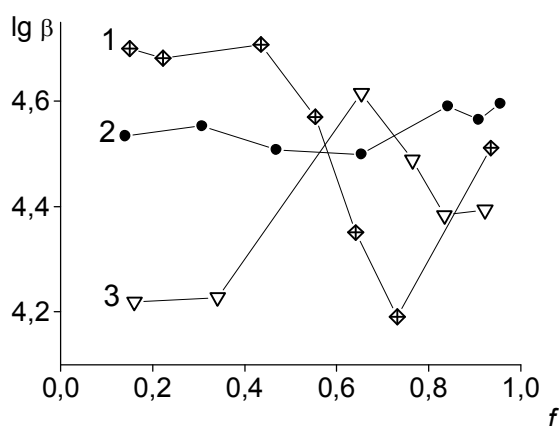


Рис. 1. Зависимость  $\lg \beta$  от  $f$  для сорбции солей Pb(II) (1), Cu(II) (2), Zn(II) (3) ксерогелем-КО.

Для описания неидеальной адсорбции применяются множество моделей, основанных на различных молекулярных предположениях (ряд моделей и процедуры расчета их параметров сопоставлены в работах [48, 49]). Выбирая модель для применения в настоящей работе, руководствовались следующими соображениями: а) желательнее, чтобы одна и та же расчетная процедура была применима как при идеальном, так и при неидеальном характере адсорбции, и б) эта процедура должна надежно выявлять даже небольшие отклонения от идеальности (учитывая особенности получения материалов с помощью золь-гель метода, который обеспечивает намного более однородное распределение органического модификатора, чем, например, при силанизации поверхности кремнезема, это условие приобретает особую значимость). Указанным условиям отвечает подход, позволяющий находить распределение сорбционных центров по константам сорбционных равновесий (оценивать энергетическую неоднородность сорбента). По экспериментально измеренной изотерме адсорбции (зависимости  $f([X])$ ), решая интегральное уравнение Фредгольма I рода

$$f([X]) = \int_0^{\infty} \theta(\beta, [X]) \cdot p(\beta) d\beta, \quad (6)$$

где  $\theta(\beta, [X])$  – локальная изотерма адсорбции, находят плотность распределения сорбционных центров по константам равновесия  $\beta$ ,  $p(\beta)$ . В простейшем случае (пренебрежении эффектами кооперативности) локальную изотерму задает уравнение изотермы Ленгмюра:

$$\theta(\beta, [X]) \equiv \frac{N_f}{t_q} = \frac{\beta \cdot [X]}{1 + \beta \cdot [X]}.$$

В настоящей работе уравнение (6) решали численно методом [50], использующим формализм метода максимума энтропии. Решения  $p(\beta)$  воспроизводят изотермы адсорбции таким образом, что

$$f_k^{\text{эксп}} - \Delta \leq f_k^{\text{расчет}} \leq f_k^{\text{эксп}} + \Delta, \quad k = 1, 2, \dots, n,$$

где  $\Delta$  – оценка максимальной погрешности измерения  $f$ ,  $n$  – число экспериментальных точек. Априори неизвестные оценки  $\Delta$  находят как минимальные (пороговые) значения, при которых плотности  $p(\beta)$  являются действительными функциями. Метод, как и известные аналоги, удовлетворительно воспроизводит широкие распределения  $p(\beta)$ . Кроме того, он позволяет находить и узкие распределения. В предельном случае идеальной адсорбции распределение  $p(\beta)$  переходит в  $\delta$ -функцию Дирака.

### Результаты и их обсуждение

Для определения кинетических характеристик сорбции красителей на поверхности кремнезема обработкой линейным МНК участков зависимостей, построенных в координатах уравнения (1) нашли коэффициенты  $b$ , по которым рассчитали коэффициенты диффузии красителей. Для КО  $D = (1,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [36], для КЦ –  $(7,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

При сорбционном закреплении красителей достигнуты достаточно высокие емкости силикагеля по отношению к КО и КЦ, причем материалы оказались довольно устойчивыми к вымыванию модификаторов (табл. 1). В ранее выполненных исследованиях [51, 52] отмечалось, что при сорбции КО силикагелем из водных растворов с pH 1,6–1,8 емкость сорбента низкая, а вымывание КО в широком интервале pH значительное; для более прочного закрепления красителя проводили сорбцию КО на кремнеземах, модифицированных высокомолекулярной четвертичной аммониевой солью. Можно полагать, что отличие наших результатов от данных [51, 52] связано с особыми свойствами используемого нами носителя – силикагеля, прокаленного при 900°C [36].

При получении гибридных материалов золь-гель методом удается достичь высоких концентраций красителя в гибридных материалах (до 88 мкмоль·г<sup>-1</sup> для КО, 44 мкмоль·г<sup>-1</sup> для КЦ). Электронные микрофотографии образца, полученного золь-гель методом (рис. 2), демонстрируют близкую к сферической геометрию частиц и близость их по размерам.

Исследована устойчивость материалов к вымыванию красителя. Оказалось, что при гидролизе реакционной смеси с молярным соотношением H<sub>2</sub>O:ТЭОС = 1:5,8, находящемся, согласно [25], в

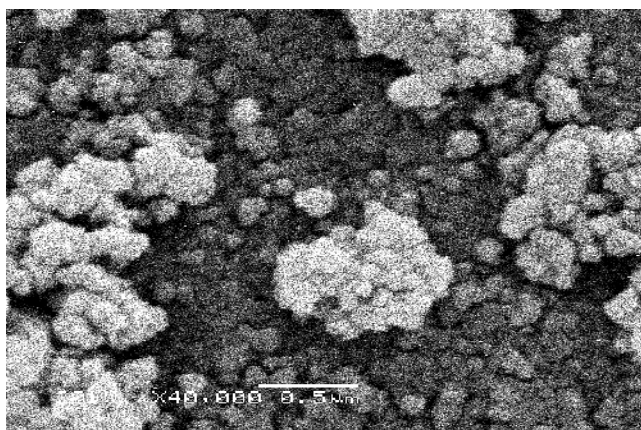


Рис. 2. Электронная микрофотографии ксерогеля–КЦ с удельной концентрацией КЦ 0,76 мкмоль г<sup>-1</sup>.

оптимальном диапазоне 1:(2–6), наибольшее влияние на удерживание органического модификатора оказывает количество введенного в реакцию смесь катализатора гелеобразования. При шестикратном увеличении количества введенного катализатора доля вымываемого КО снижается вчетверо. Согласно [28], увеличение концентрации каталитической добавки существенно ускоряет процесс гелеобразования, приводя к уменьшению среднего размера пор полученного ксерогеля. Уменьшение размера пор сопровождается, с одной стороны, более прочной фиксацией молекул красителя в порах ксерогеля за счет более интенсивного взаимодействия с силанольными группами, а, с другой стороны, затрудняет десорбцию красителя из пор.

Наивысшую устойчивость к вымыванию красителя показали материалы с закрепленным кальцеином, полученные золь–гель методом. Максимальное количество красителя, десорбируемого в диапазоне pH 2,5–4,0, составило менее 1 %, а при концентрациях меньше 0,5 мкмоль·г<sup>-1</sup> краситель в заметной степени не вымывался.

По изотермам адсорбции красителей рассчитаны плотности распределения сорбционных центров по константам равновесия<sup>2</sup> (рис. 3). Модель обеспечила воспроизведение экспериментальных изотерм сорбции в пределах погрешностей эксперимента.

В случае КО распределение весьма узкое ( $4,62 \leq \lg \beta \leq 4,64$ ), что указывает на идеальный характер адсорбции. В случае сорбции КЦ поверхностные центры силикагеля демонстрируют большее сродство к молекулам красителя, эффекты неидеальности проявляются слабо, хотя сродство сорбционных

<sup>2</sup> Константы в являются условными, поскольку относятся к определенным значениям pH.

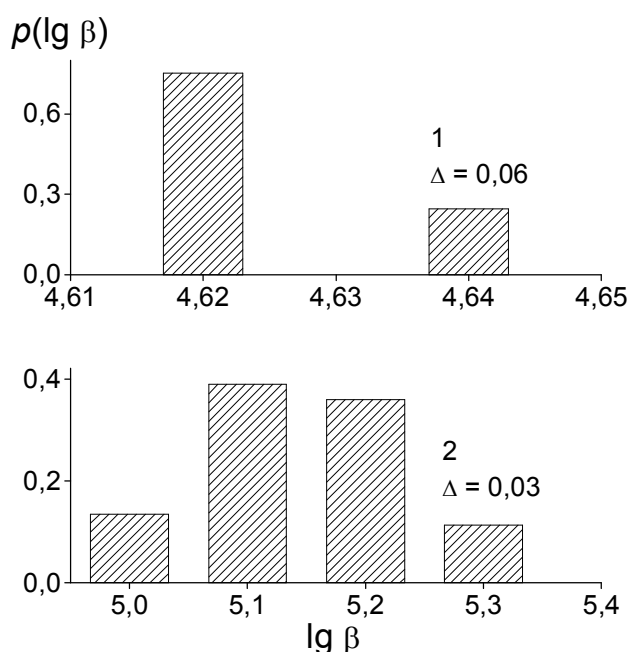


Рис. 3. Плотность распределения поверхностных центров силикагеля по логарифмам условных констант равновесия сорбции КО (1) и КЦ (2).

центров к КЦ варьируется в несколько более широком интервале  $\lg \beta$ , чем в случае КО. Идеальный характер сорбции ряда красителей на поверхности кремнезёмов был отмечен ранее в работах [6, 7, 10]; идеальной была и адсорбция КО на кремнеземе, поверхностно модифицированном оксидом алюминия [6].

В спектре поглощения водного раствора КЦ с pH 3,2 наблюдаются две полосы поглощения с максимумами при 454 и 474 нм. При иммобилизации КЦ положение второго максимума остается практически неизменным: при разложении спектров поглощения на Гауссовы составляющие выделяются полосы с максимумами поглощения при 425–430 и 470–475 нм, и лишь при наивысших поверхностных концентрациях КЦ полосы сливаются в одну с максимумом при 460 нм (рис. 4). Гипсохромные сдвиги в спектрах поглощения можно объяснить [53] образованием водородных связей между поверхностными силанольными группами и красителями.

Для изучения равновесий комплексообразования иммобилизованного КО использовали образцы, полученные в результате золь–гель синтеза и сорбционной иммобилизации с поверхностной концентрацией красителя 31 и 28 мкмоль·г<sup>-1</sup> соответственно. Изменение окраски материалов после приведения их в контакт с растворами солей металлов происходило в течение 3–5 мин. В спектрах поглощения после сорбции ионов металлов появлялась интенсивная

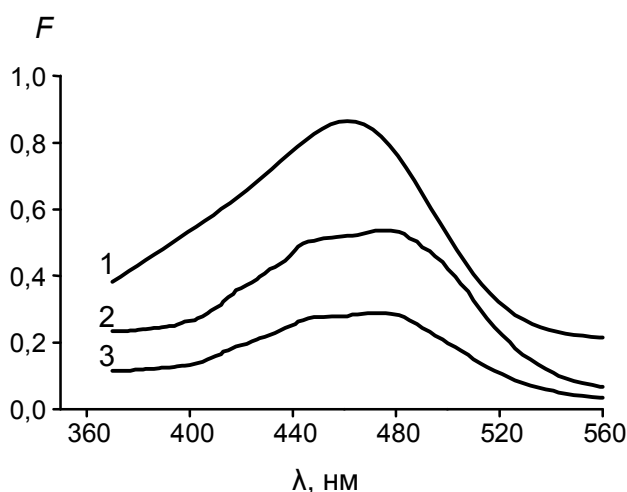


Рис. 4. Спектры поглощения материалов КЦ–СГ (удельная концентрация КЦ  $7,0 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$  (1)) и ксерогеля–КЦ (удельные концентрации  $5,9$  (2) и  $3,5$  (3)  $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ).

широкая полоса с максимумом при  $\sim 600 \text{ нм}$ , материалы приобретали пурпурно–красное окрашивание. Согласно [54], в спектрах поглощения комплексов КО с  $\text{Cu(II)}$  ( $\text{CuH}_3\text{L}^-$ ),  $\text{Zn(II)}$  ( $\text{ZnH}_3\text{L}^-$ ) и  $\text{Pb(II)}$  ( $\text{PbH}_3\text{L}^-$ ), в водных растворах (доминируют в интервале  $\text{pH } 5,0\text{--}7,0$ ), присутствует полоса поглощения с максимумом при  $580, 570$  и  $580 \text{ нм}$  соответственно. Батохромный сдвиг максимумов поглощения естественно связать с ожидаемым ослаблением водородных связей КО с поверхностными силанольными группами в результате образования металлокомплексов [53].

По изотермам адсорбции солей металлов определены плотности распределения центров связывания по логарифмам условных констант сорбционных равновесий (рис. 5), в рамках модели энергетической неоднородности поверхности достигнуто адекватное воспроизведение экспериментальных изотерм сорбции (табл. 2). Сорбционные емкости материалов, полученных сорбцией КО на поверхности силикагеля и с помощью золь-гель синтеза, по отношению к ионам металлов, равно как и константы устойчивости комплексов ионов металлов с иммобилизованным КО, близки (табл. 2).

Примечательно слабое проявление (в ряде случаев – полное отсутствие) эффектов энергетической неоднородности и кооперативных эффектов, влияющих на процессы комплексообразования. Это отличает изученные материалы от многих химически модифицированных кремнеземов и является фактором, упрощающим оптимизацию условий использования гибридных материалов для сорбционного концентрирования или разделения ионов металлов. Резкое снижение кооперативных эффектов и энерге-

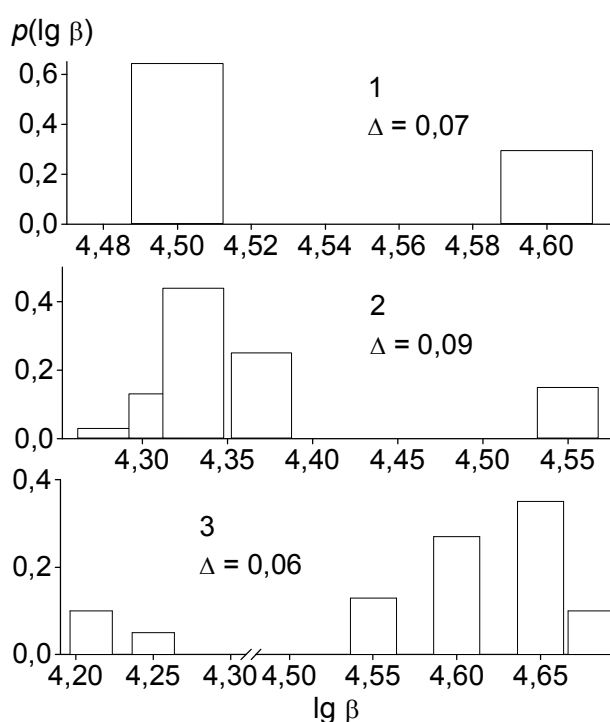


Рис. 5. Плотность распределения центров связывания ксерогеля–КО по логарифмам условных констант равновесия сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  (1),  $\text{Zn(II)}$  (2),  $\text{Pb(II)}$  (3).

тической неоднородности реагентов в случае материалов, полученных золь-гель методом, уже отмечали ранее [50, 55]. Можно полагать, что подавление этих эффектов является характерной особенностью гибридных материалов, полученных при золь-гель синтезе, и обусловлено гораздо более равномерным распределением органического модификатора по поверхности, нежели в случае, например, химически модифицированных кремнеземов.

Материалы с закрепленным КЦ предназначались для обнаружения  $\text{Cu(II)}$  по тушению желто-зеленой флуоресценции кальцеина. Интенсивность флуоресценции кальцеина в водных растворах чрезвычайно высока [39] и сохраняет постоянство в интервалах  $\text{pH } 6,5\text{--}9,5$  (максимальная флуоресценция,  $I_{\text{max}}$ ) и  $2,0\text{--}3,5$  ( $\sim 10\% I_{\text{max}}$ ). Вследствие весьма высокой интенсивности флуоресценции КЦ практический интерес представляют материалы с малыми удельными концентрациями красителя (на полтора-два порядка ниже, чем в случае КО). Для изучения мы выбрали ксерогель с удельной концентрацией КЦ  $0,62 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ . Даже при такой концентрации КЦ добиться полного тушения флуоресценции при контакте материалов с растворами  $\text{Cu(NO}_3)_2$  при  $\text{pH} > 3,7$  не удавалось. Учитывая это обстоятельство, а также стремясь избежать осложнений, связанных с гидролизом ионов металлов, взаимодействие раство-

Таблица 2. Результаты моделирования равновесий сорбции

Образец	Сорбат	$t_Q$ , мкмоль $г^{-1}$	Интервал $lg \beta$	Доля центров, %	$\Delta$
СГ	КО	43	4,62–4,64	100	0,06
КО–СГ	Cu(II)	7,1	4,3–4,4 >5	93 7	0,03
КО–СГ	Zn(II)	3,7	4,55–4,65	100	0,09
КО–СГ	Pb(II)	5,0	4,15–4,25 5,0–5,15	75 25	0,03
ксерогель–КО	Cu(II)	5,5	4,5–4,6	100	0,07
ксерогель–КО	Zn(II)	8,3	4,25–4,4 4,55–4,6	85 15	0,10
ксерогель–КО	Pb(II)	9,0	4,2–4,25 4,55–4,7	15 85	0,07
СГ	КЦ	18	4,9–5,1 5,1–5,3	53 47	0,03

ров солей металлов с материалами проводили при pH 3,5. Методика измерения адсорбции предусматривала определение разности начальных и равновесных концентраций ионов металлов в растворе (см. уравнение (3)). При начальных концентрациях солей 1–20 мкмоль·л<sup>-1</sup> значения адсорбции  $N_f$  находили с высокой погрешностью – до 30–50%, в силу чего по изотермам адсорбции точно определить условные константы равновесия процессов сорбции ( $\beta$ ) ионов Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) оказалось невозможным. Удалось лишь найти оценку:  $lg \beta > 5$ .

Процедуры визуального обнаружения ионов металлов обрабатывали для ксерогелей с удельными концентрациями красителей 21 мкмоль·г<sup>-1</sup> (КО) и 0,62 мкмоль·г<sup>-1</sup> (КЦ). Для оценки метрологических характеристик тестовых процедур применяли метод, традиционный для качественного анализа с бинарным (да/нет) откликом [56, 57]. В группе независимых наблюдателей из 15 человек выявляли области концентраций растворов солей, в которых часть наблюдателей отмечала изменение окраски после контакта материала ксерогель–КО с растворами солей или тушение флуоресценции после контакта материала ксерогель–КЦ с раствором Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. В этих “областях ненадежности” выбирали для исследования 6–7 концентраций и по результатам опроса наблюдателей (варианты ответов: “Аналит присутствует” или “Аналит отсутствует”) находили зависимость частот обнаружения аналитов ( $P$ ) от концентраций последних (рис. 6). Эти зависимости аппроксимировали неубывающими ограниченными 0 и 1 функциями. Адекватная аппроксимация экспериментальных  $P(c)$  достигнута при использовании

функции логистического распределения [58]

$$P(c) = \frac{\exp(a_0 + a_1 c)}{1 + \exp(a_0 + a_1 c)}$$

в случае ксерогеля–КО и функции экспоненциального распределения

$$P(c) = 1 - \exp(-(c - a)/b)$$

в случае ксерогеля–КЦ ( $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a$ ,  $b$  – подгоночные параметры). Нижней границей области ненадежности считали такую концентрацию, для которой  $P(c) = 0,05$ , верхней границей (пределом обнаружения) – концентрацию, для которой  $P(c) = 0,95$  [59] (табл. 3). Обнаружению Cu(II) не мешают стократные избытки ионов Zn(II), Pb(II),

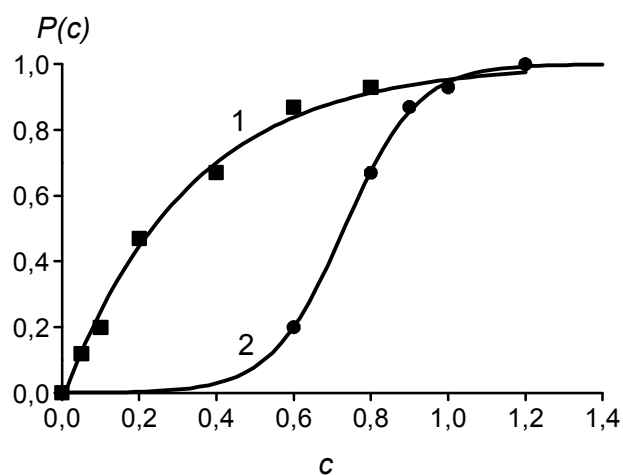


Рис. 6. Частоты обнаружения ионов Cu(II) с использованием ксерогеля–КЦ (1) и суммы равных массовых концентраций ионов Cu(II), Zn(II) и Pb(II) с использованием ксерогеля–КО (2). Точки – эмпирические частоты обнаружения, линии – аппроксимация.



Таблица 3. Области ненадежности и пределы обнаружения ионов металлов

Материал	Сорбат	Границы области ненадежности, мг л <sup>-1</sup>	Предел обнаружения, мг л <sup>-1</sup>
ксерогель–КО	Cu(II)	0,2 – 0,7	0,7
	Zn(II)	0,2 – 0,7	0,7
	Pb(II)	1,2 – 1,9	1,9
	Cu(II) + Zn(II) + Pb(II)*	0,4 – 1,0	1,0
ксерогель–КЦ	Cu(II)	0,02 – 1,0	1,0

\* Сумма равных массовых концентраций.

Ni(II) и тысячекратный избыток ионов Ca(II). Концентрирование проб с использованием тест-концентраторов или проточных устройств позволит существенно – до двух-трех порядков – снизить предел обнаружения, а создание компараторов с концентрационно-цветовой шкалой позволит осуществлять полуколичественное определение ионов металлов [2].

### Выводы

1. С помощью золь–гель синтеза и сорбционной иммобилизацией из водных растворов ксиленолового оранжевого (рН 1,68) и кальцеина (рН 3,2) на силикагеле с термически активированной поверхностью получены новые гибридные органо–минеральные материалы.

2. Устойчивость красителей, введенных в ксерогели при золь–гель синтезе, к вымыванию можно регулировать варьированием количества добавляемой в реакцию смесь каталитической добавки – гексафторосиликата аммония, что позволяет получать материалы, обладающие значительно более высокой гидролитической устойчивостью, чем подобные материалы с сорбционно закрепленными красителями.

3. В рамках модели “сорбции из полубесконечного раствора” оценены кинетические характеристики сорбции КЦ на поверхности силикагеля. Максимальное значение коэффициента диффузии красителя в приповерхностном слое составило  $7 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.

4. Найдены плотности распределения активных поверхностных центров силикагеля по условным константам равновесий сорбции КО и КЦ, а также плотности распределения активных центров материалов с закрепленным КО по условным константам равновесий сорбции ионов металлов. Для материала

ксерогель–КО обнаружено существенно меньшее воздействие на процессы сорбции эффектов энергетической неоднородности или кооперативных, чем в случае сорбции на химически модифицированных кремнеземах.

5. Показана возможность использования полученных материалов для визуального обнаружения суммы тяжелых металлов и ионов Cu(II) в водах, для процедур тестового обнаружения без предварительного концентрирования проб пределы обнаружения ионов металлов составляют ~1 мг·л<sup>-1</sup>.

### Литература

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.А., Моросанова Е.И., Дмитренко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. – 2005. – 74, № 1. – С. 41–66.
2. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. – М.: ВИНТИ РАН, НПП Эконикс, 2002. – 266 с.
3. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. – 1997. – 66, № 7. – С. 702–712.
4. Krystafkiewicz A., Binkowsky S., Jesionowsky T. Adsorption of dyes on a silica surface // Appl. Surf. Sci. – 2002. – 199. – P. 31–39.
5. Özcan A., Öncü E.M., Safa Özcan A. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp. – 2006. – 277, № 1–3. – P. 90–97.
6. Wu G., Koliadima A., Her Y.-S., Matijevic E. Adsorption of dyes on nanosize modified silica particles // J. Colloid and Interface Sci. – 1997. – 195, № 1. – P. 222–228.
7. Xiaojing L., Starchev K., Buffle J. Adsorption of fluorescent dyes on oxide nanoparticles studied by fluorescence correlation spectroscopy // Langmuir. – 2002. – 18. – P. 7602–7608.
8. Jesionowsky T., Binkowsky S., Krystafkiewicz A. Adsorption of the selected organic dyes on the functionalized surface of precipitated silica via emulsion route // Dyes and Pigments. – 2005. – 65. – P. 267–279.
9. Jesiolowski T. Synthesis of organic–inorganic hybrids via adsorp-

- tion of dye on an aminosilane-functionalised silica surface // *Dyes and Pigments*. – 2002. – 55. – P. 133–141.
10. Zaporozhets O., Gawer O., Suchan V. The interaction of Fe(II), Cu(II) and Ag(I) ions and their complexes with 1,10-phenanthroline adsorbed on silica gel // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Asp.* – 1999. – 147. – P. 273–281.
  11. Zaporozhets O., Petruniok N., Bessarabova O., Sukhan V. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasilyloxy)-2-naphthol // *Talanta*. – 1999. – 49. – P. 899–906.
  12. Zaporozhets O.A., Tsyukalo L.Ye. Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy // *Talanta*. – 2002. – 51. – P. 861–868.
  13. Quresh T.I., Song D.I., Jeon Y.W., Lee Y.S. Sorption of acid dyes onto silica modified with cetyltrimethylammonium cations // *Chinese J. Chem. Eng.* – 2003. – 10, № 1. – P. 102–108.
  14. Collinson M.M. Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials // *Trends Analyt. Chem.* – 2002. – 21, № 1. – P. 30–38.
  15. Morosanova E.I., Velikorodnyi A.A., Zolotov Yu.A., Skorniyakov V.I. Modifying silicic acid xerogels and accelerating heterogeneous reactions with their participation with the use of microwave radiation // *J. Anal. Chem.* – 2000. – 55, № 12. – P. 1136–1141.
  16. Morosanova E. I. Velikorodny A., Zolotov Yu. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1998. – 361. – P. 305–308.
  17. Morosanova E. I., Velikorodnyi A. A., Nikulin I. V., Puganova E. A., Zolotov Yu. A. Xerogels doped with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and xylenol orange: indicator tubes and indicator powders for determining copper(II) and iron(III) in solution // *J. Anal. Chem.* – 2000. – 55, № 5. – P. 486–491.
  18. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Патент № 948113454 // *Бюл. изобр.* – 1999, № 28.
  19. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
  20. Drisen K., van Deun R., Gößler-Walrand C., Binnemans K. Near-infrared luminescence of lanthanide calcein and lanthanide dipicolinate complexes doped into a silica-PEG hybrid material // *Chem. Mat.* – 2004. – 16. – P. 1531–1535.
  21. Wang E., Chow K.-F., Kwan V., Chin T., Bocarsly A. Fast and long term optical sensors for pH based on sol-gels // *Analyt. Chim. Acta.* – 2003. – 45. – P. 45–50.
  22. Lam S.K., Namdas E., Lo D. Effects of oxygen and temperature on phosphorescence and delayed fluorescence of erythrosin B trapped in sol-gel silica // *J. Photochem. and Photobiology A: Chemistry.* – 1998. – 118. – P. 25–30.
  23. Im H.-J., Barnes C. E., Dai S., Xue Z. Functionalized sol-gels for mercury(II) separation: a comparison of mesoporous materials prepared with and without surfactant templates // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2004. – 70. – P. 57–62.
  24. Jeromino P.C.A., Araujo A.N., Conceicao M., Montenegro B.S.M., Satinsky P., Solich D. Colorimetric bismuth determination in pharmaceuticals using a xylenol orange sol-gel sensor coupled to a multicommutated flow system // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – 504. – P. 235–241.
  25. Azolin D.R., Moro C.C., Costa T.M.H., Benvenuti E.V. Effects of organic content and H<sub>2</sub>O/TEOS molar ratio on the porosity and pore size distribution of hybrid naphthaleneaminepropylsilica xerogel // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2004. – 337. – P. 201–206.
  26. Miller C.R., Vogel R., Surawski P.P.T., Jack K.S., Corrie S.R., Trau M. Functionalized organosilica microspheres via a novel emulsion-based route // *Langmuir.* – 2005. – 21. – P. 9733–9740.
  27. Trofimchuk A. K., Kuzovenko V. A., Mel'nik I. V., Zub Yu. L. Comparison of the complexation abilities of bifunctional polysiloxane xerogels and chemically modified silica gels // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2006. – 79, № 2. – P. 229–235.
  28. Khan A., Ahmed S., Mahmood F., Khokhar M.Y. A novel dye-doped sol-gel silica sorbent for the removal of cobalt // *Ads. Sci. and Technol.* – 2003. – 21, № 3. – P. 205–215.
  29. Xu Y., Liu R., Wu D., Sun Y., Gao H., Yuan H., Deng F. Ammonia-catalyzed hydrolysis kinetics of mixture of tetraethoxysilane with methyltriethoxysilane by <sup>29</sup>Si NMR // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2005. – 351. – P. 2403–2413.
  30. Reisfeld R. Fluorescent dyes in sol-gel glasses // *J. Fluorescence.* – 2002. – 314. – P. 317–325.
  31. Pavan F.A., Costa T.M.H., Benvenuti E.V. Adsorption of CoCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> and CdCl<sub>2</sub> on aniline/silica hybrid material obtained by sol-gel method // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* – 2003. – 226. – P. 95–100.
  32. Magosso H.A., Panteleimonov A.V., Kholin Y.V., Gushikem Y. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-*n*-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride // *J. Colloid and Interf. Sci.* – 2006. – 303. – P. 18–24.
  33. Seifert A., Spange S., Muller H., Hesse S., Jager C. Fabrication of chromophoric xerogels by synergistic combination of nucleophilic aromatic substitution and the sol-gel process // *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* – 2003. – 26, № 1–3. – P. 77–81.
  34. Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах // *Методы и объекты химического анализа.* – 2006. – 1, № 1. – С. 4–26.
  35. Mahltig B., Knittel D., Schollmeyer E., Böttler H. Incorporation of triarylmethane dyes into sol-gel matrices deposited on textiles // *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.* – 2004. – 31. – P. 293–297.
  36. Korneev S.V., Kholin Yu.V. Physicochemical and sorption properties of silica gel with immobilized xylenol orange surface groups // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2005. – 78, № 1. – P. 71–76.
  37. Ueno K., Imamura T., Cheng K.L. In: *Handbook of organic analytical reagents*, 2<sup>nd</sup> edition. – Boca Raton-London-New York-Washington: CRC Press, 1992. – P. 273–286.
  38. Murakami M., Yoshino T., Harasawa S. Separation and acid equilibria of xylenol orange and semi-xylenol orange // *Talanta*. – 1967. – 4. – P. 1293–1307.
  39. Ueberfeld J., Parthasarathy N., Zbinden H., Gisin N., Buffle J. Coupling fiber optics to a permeation liquid membrane for heavy metal sensor development // *Anal. Chem.* – 2002. – 74. – P. 664–670.
  40. Ghjlivand M.B., Bamdad F., Chasemi J. A potentiometric study of protonation and complex formation of xylenol orange with alkaline earth and aluminum ions // *Talanta*. – 1998. – 46. – P. 875–894.
  41. Коростылев П.П. Лабораторная техника химического анализа. – М.: Химия, 1981. – 310 с.
  42. Умланд Ф., Янсен А., Тригг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения: Пер. с нем. под ред. О.М. Петрухина. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
  43. ГОСТ 23401–90 “Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности”.
  44. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1967. – 716 с.
  45. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия: Пер. с англ. под ред. Б.В. Львова. – М.: Мир, 1976. – 355 с.
  46. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измере-

- ния в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физ. наук. – 1965. – 85, Вып. 2. – С. 365–380.
47. *Zhmud B., Pecheniy A. B., Golub A. A.* Thermodynamic and kinetic study of protolytic and complex formation reactions at the surface of porous matrices // *Functional Materials*. – 1995. – 2, № 1. – P. 44–49.
48. *Холин Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
49. *Lucho A.M.S., Panteleimonov A.V., Kholin Y.V., Gushikem Y.* Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-*n*-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2007. – 310. – P. 47–56.
50. *Khoroshevsky Yu., Korneev S., Myerniy S., Kholin Yu.V., Pavan F.A., Schifino J., Costa T.M.H., Benvenuti E.V.* A mathematical simulation of H<sup>+</sup> ion chemisorption by anilinepropylsilica xerogels // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2005. – 284. – P. 424–431.
51. *Цюкало Л.Є.* Імобілізовані на поверхні кремнезему фталексони – твердофазні реагенти для сорбційно-спектрофотометричного і візуального тест-визначення Pb(II), Zn(II), F<sup>-</sup> і C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.02 / КНУ імені Тараса Шевченка. – Київ, 2006. – 19 с.
52. *Цюкало Л.Є., Запорожець О.А., Іщенко В.Б.* Імобілізація ксиленолового оранжевого на силікагелі з водного розчину // *Вісн. Київ. нац. ун-ту. Сер. Хімія*. – 2002. – № 38. – С. 30–33.
53. *Химия привитых поверхностных соединений.* / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
54. *Sato H., Yokohama Y., Momoki K.* Purification of xylenol orange by ion-exchange chromatography, and chelate formation with lead(II) and zinc(II) // *Analyt. Chim. Acta*. – 1977. – 94. – P. 217–220.
55. *Pissetti F.L., Magosso H.A., Yoshida I.V.P., Gushikem Y., Myerniy S.O., Kholin Y.V.* *n*-Propylpyridinium chloride-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric networks: Preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2007. – 314. – P. 38–45.
56. *Kravchenko M.S., Fumarova M.S., Bugaevski A.A.* Estimation of detection limits of test methods for water analysis // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* – 1988. – 33. – P. 257–267.
57. *Reshetnyak E.A., Nikitina N.A., Loginova L.P., Ostrovskaya V.M.* Limit of detection in test methods of analysis with visual indication: affecting factors // *J. Anal. Chem.* – 2005. – 60, № 10. – P. 982–989.
58. *Ellison S.L.R., Fearn T.* Characterising the performance of qualitative analytical methods: statistics and terminology // *Trends Anal. Chem.* – 2005. – 24, № 6. – P. 468–476.
59. *Trullols E., Ruisanchez I., Rius F.X.* Validation of qualitative analytical methods // *Trends Anal. Chem.* – 2004. – 23, № 2. – P. 137–145.

