

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА
ШЕВЧЕНКА**

ЗАРУБА СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ



УДК: 543.34+543.063+543.054+543.422

**МІКРОЕКСТРАКЦІЯ У ПОЄДНАННІ З ОПТИЧНИМИ МЕТОДАМИ
ДЕТЕКТУВАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОННИХ СПЛУК ФОСФОРУ,
СУЛЬФУРУ ТА ЙОДУ**

02.00.02 – аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, м. Дніпро

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор
Вишнікін Андрій Борисович,
Дніпровський національний
університет імені Олеся Гончара,
завідувач кафедри аналітичної хімії,
м. Дніпро

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Сухарев Сергій Миколайович,
ДВНЗ «Ужгородський
Національний Університет»,
завідувач кафедрою екології та
охорони навколишнього середовища
(хімічний факультет), м. Ужгород

кандидат хімічних наук
Зуй Марина Федорівна,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, доцент
кафедри аналітичної хімії м. Київ

Захист відбудеться «21» квітня 2021 р. О 17⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул Л. Толстого 12, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 58, зал №12 або на сайті scc.univ.kiev.ua/abstract/.

Автореферат розісланий «19» березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03
доктор хімічних наук, професор



О. В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Можливості сучасних інструментальних методів аналізу є достатніми для прямого детектування аналітів навіть у складній матриці. Тим не менше пробопідготовка в багатьох випадках є обов'язковою стадією хімічного аналізу, враховуючи необхідність концентрування та відокремлення аналітів. Для традиційних екстракційних методик є характерними низка недоліків, таких як довготривалість, складність, використання великих об'ємів токсичних органічних розчинників і складності в автоматизації. Одним з сучасних підходів до пробопідготовки є мікроекстракція. Мікроекстракційні методики використовують надзвичайно малі об'єми органічних розчинників та аналіту, мають значно більший, ніж у класичній екстракції, ступінь концентрування (до 1000-разового та більше), частина методів, наприклад, дисперсійна та вортекс мікроекстракція, характеризуються швидким досягненням екстракційної рівноваги. З використанням мікроекстракції стали можливими нові прийоми і способи екстракції такі як краплинна, капілярна, мікроекстракція у замерзаючу краплю, гомогенна. Мікроекстракційні методи оптимальним чином пристосовані до поєднання з хроматографічними та спектральними методами, оскільки ці методи потребують дуже малого об'єму зразка, який знаходиться у рідкому стані. У відповідності з вимогами «зеленої аналітичної хімії» відбувається заміна існуючих екстракційних методів, які широко використовуються для контролю якості продуктів металургійного, хімічного, харчового і інших виробництв, стану навколишнього середовища, при аналізі чистих речовин та інше – на мікроекстракційні.

Мікроекстракційні методи часто використовують для розробки гібридних методик, поєднуючи їх з хроматографічними і атомно-спектральними методами детектування. Для визначення неорганічних аніонів спектрофотометричні методики залишаються конкурентноздатними, оскільки їх чутливість та селективність при визначенні цих іонів є на рівні, який є порівняним, або у деяких випадках кращим, ніж для інших інструментальних методів аналізу. Більш широкому розповсюдженню мікроекстракційно-фотометричних методик заважає ряд труднощів, серед яких складність у виконанні стадій розділення фаз, досягнення екстракційної рівноваги, відбору екстракту. Аналіз літератури показав, що до початку досліджень були тільки поодинокі випадки використання мікроекстракції для визначення неорганічних аніонів.

Характеристики методик визначення неорганічних аніонів можуть бути суттєво покращені при використанні і вдосконаленні різних варіантів рідинної мікроекстракції, включаючи її головні і найбільш універсальні різновиди, такі як дисперсійна, краплинна, вортекс мікроекстракція.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі аналітичної хімії Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара у відповідності з планами наукових досліджень кафедри за держбюджетною темою Міністерства освіти та науки України № 1-322-17 «Нові типи іонних асоціатів і комплексних сполук для

аналізу гідрооб'єктів гірничодобувних підприємств, лікарських препаратів, продуктів харчування» (№ держреєстрації 0117U001204).

Мета і завдання дослідження. Вдосконалення стадій розділення фаз, перемішування, відбору екстракту та вимірювання аналітичного сигналу при мікроекстракційному розділенні та концентруванні. Розробка на цій основі простих, високочутливих, селективних і експресних мікроекстракційно-фотометричних методик визначення неорганічних аніонів зі спектрофотометричним детектуванням, що відповідають принципам «зеленої хімії».

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- розробити методику визначення ортофосфат-іонів поєднанням методів дисперсійної рідинної мікроекстракції і мікроекстракції в замерзаючу плаваючу краплю і вдосконалити стадію розділення фаз;
- розробити методику визначення фосфат- та йодид-іонів методом вортекс рідинної мікроекстракції, вдосконалити стадію розділення фаз та відділення барвника і іонного асоціата;
- показати переваги використання іонних асоціатів з безбарвними протиіонами для розробки мікроекстракційно-фотометричних методик визначення речовин, аналітичні форми яких мають власне інтенсивне забарвлення, на основі цього розробити методики визначення головних форм йоду з використанням методу рідинної вортекс мікроекстракції;
- показати перспективи використання оптичного зонду для реалізації методу парофазної краплинної мікроекстракції, вдосконалити процеси утримання екстрагенту та вимірювання світлопоглинання у парофазній краплинній мікроекстракції, апробувати цей підхід для визначення сульфат-іонів;
- вдосконалити процеси утримання екстрагенту та вимірювання світлопоглинання у краплинній мікроекстракції із зануренням, розробити мікроекстракційно-фотометричну методику визначення тіоціанат-іонів.

Об'єкт дослідження: процеси мікроекстракції, в тому числі встановлення екстракційної рівноваги, розділення фаз, відбору проби і вимірювання аналітичного сигналу.

Предмет дослідження: хіміко-аналітичні характеристики мікроекстракційних методик визначення ортофосфат-іонів, сполук йоду, тіоціанат-іонів та сульфат-іонів.

Методи дослідження: спектрофотометрія в видимій і ближній ультрафіолетовій областях спектру.

Наукова новизна одержаних результатів.

На прикладі ряду систем показано, що головні мікроекстракційні методи можна з успіхом використовувати для мікроекстракційно-фотометричного визначення неорганічних аніонів із збереженням їх основних переваг, які полягають у швидкому встановленні екстракційної рівноваги в методах дисперсійної та вортекс мікроекстракції, підвищенню селективності у краплинній рідинній мікроекстракції, суттєвому покращенні чутливості за рахунок підвищення ступеню концентрування, реалізації принципів «зеленої хімії».

Вперше показано високу екстракційну здатність вищих спиртів відносно гетерополісинеї фосфору, що використано при розробці мікроекстракційного методу визначення ортофосфат-іонів у краплю замерзаючого органічного розчинника.

Вперше обґрунтовано переваги використання допоміжного розчинника (карбон тетрахлориду) для зміни густини органічної фази з метою полегшення її відбору при вортекс-екстракційному визначенні.

Вперше запропоновано використання оптичного зонду для ефективного утримання краплі органічного розчинника та безперервного детектування у методах мікроекстракції у краплю у варіантах краплинної парофазної мікроекстракції та мікроекстракції із зануренням.

Показано, що мікроекстракційне визначення йодиду у надлишку йодат-іонів у вигляді ІА з астрафлосином у солянокислому середовищі проходить через стадії утворення комплексу ICl_2^- , утворення ІА з АФ та екстракційного вилучення ІА.

Вперше запропоновано та обґрунтовано переваги використання безбарвних протиіонів при мікроекстракційно-фотометричному визначенні аніонів на прикладі визначення форм йоду у вигляді іонного асоціату з аніоном I_3^- . Запропоновано та обґрунтовано доцільність використання у якості окисника N-бромсукциніміду (NBS), а у якості відновника надлишку окисника – щавлеву кислоту.

Практична значимість одержаних результатів.

Вперше на ряді прикладів показані переваги використання головних мікроекстракційних методів розділення та концентрування при визначенні неорганічних аніонів. Розроблено комплекс мікроекстракційно-фотометричних методик ряду аналізу неорганічних аніонів. У порівнянні з класичними екстракційними методами при визначенні неорганічних аніонів у відповідності з принципами «зеленої хімії» досягнуто значного зменшення об'єму органічних розчинників (до 25-250 мкл) та шкідливих викидів, у ряді методик проведено заміну токсичних, в тому числі хлоровмісних, розчинників на оксигенвмісні або водні розчини. Запропоновані процедури є простішими у виконанні, зменшено час визначення, покращено чутливість і селективність методик.

Вперше для визначення неорганічних аніонів застосовано метод вортекс-мікроекстракції. На прикладі визначення фосфат- та йодид-іонів показано, що у порівнянні з дисперсійною мікроекстракцією використання вортекс-мікроекстракції дозволяє уникнути використання диспергуючого розчинника і тим самим покращити ступінь вилучення аналіту.

Вперше запропоновано визначати ортофосфат-іони поєднанням методів вортекс та дисперсійної мікроекстракції у плаваючу замерзаючу краплю вищого спирту, досягнуто вищої чутливості, спрощено процедуру аналізу та покращено селективність по відношенню до арсенат-іонів. Останній підхід дозволив уникнути використання центрифуги для забезпечення повноти розділення органічної та водної фаз. Використання вортексу виключає застосування дисперсійного розчинника та суттєво скорочує час проведення аналізу.

Розроблено просту та чутливу методику визначення йодид-іонів у вигляді іонного асоціату з астрафлоксином та подальшою вортекс мікроекстракцією сумішшю амілацетату (в якості екстрагенту) та тетрахлорометану (в якості допоміжного розчинника). Вперше при використанні вортекс мікроекстракції для визначення неорганічних аніонів запропоновано використовувати допоміжний розчинник для зміни густини екстрагента. Це дозволило спростити відбір органічної фази після екстрагування та розділення фаз.

Форми йоду, в тому числі елементний йод, йодат та йодид, а також суму форм йоду запропоновано визначати у вигляді іонного асоціату трийодид-аніона з безбарвним протийоном – катіоном тетрабутиламонію та подальшою вортекс мікроекстракцією амілацетатом. Запропоновано новий підхід для визначення форм йоду з використанням N-бромосукциніміду у якості окисника та оксалатної кислоти для нейтралізації надлишку окисника.

Вперше показано перспективи використання та переваги оптичного зонду для проведення краплинної мікроекстракції. Для підтвердження можливості застосування оптичного зонду у мікроекстракційно-фотометричному аналізі розроблено методики визначення сульфідів та тіоціанатів. Використання оптичного зонда дозволило об'єднати відбір екстракту та перенесення його до детектора в один етап, що спрощує та прискорює проведення аналізу.

Розроблені методики аналізу апробовано для аналізу природних вод та продуктів харчування.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, експериментальні дослідження, обробка отриманих даних виконані автором самостійно. Постановка завдань дослідження, обговорення та узагальнення отриманих результатів, підготовка публікацій до друку, формулювання наукових положень і висновків проведені спільно з науковим керівником проф. Вишнікіним А.Б. У постановці завдань дослідження та обговоренні отриманих результатів, підготовці публікацій до друку активну участь приймав професор кафедри аналітичної хімії Університету ім. П.Й. Шафарика (Кошице, Словачина) Андрух В.

Апробація результатів дисертації. Матеріали та дисертаційної роботи було викладено та обговорено на Київській конференції з аналітичної хімії: Сучасні тенденції (Київ, 2015 та 2016 pp.), Študentska vedecka konferencia (Kosice, 2015), XIII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпро, 2015), XIV Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпро, 2016), VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання» (Харків, 2016).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури і додатків. Загальний об'єм дисертації 208 сторінок. Дисертація містить 45 рисунків, 21 таблиця, список цитованих джерел з 208 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, зазначено наукову новизну і практичне значення роботи.

У **першому розділі** (огляд літератури) описані основні існуючі техніки мікроекстракційної пробопідготовки, в тому числі парофазну та краплинну рідинну мікроекстракція із зануренням, мікроекстракцію у плаваючу краплю із заморожуванням, дисперсійну рідинну мікроекстракція як із використанням дисперсійних розчинників так із використанням допоміжного обладнання (ультразвукові ванни та зонди, вортекс), гомогенної та капілярної рідинної мікроекстракції. Наведені основні переваги та недоліки методів мікроекстракції, узагальнені процедури та техніки проведення мікроекстракції, порівняні між собою різні методи мікроекстракції за швидкістю встановлення екстракційної рівноваги, наявності допоміжного обладнання для проведення екстракції та розділення фаз, простоти техніки мікроекстракції тощо. Проведено огляд та порівняння існуючих МЕ методик визначення неорганічних аніонних сполук Фосфору, Сульфуру та Йоду.

У **другому розділі** викладено методики приготування розчинів та їх стандартизації, очищення реагентів для приготування розчинів, описано застосоване устаткування та обладнання, наведено методики проведення мікроекстракційних процедур. Світлопоглинання вимірювали за допомогою однопроменевих спектрофотометрів «Lightwave II UV-Vis» («Starna Scientific Ltd.», Велика Британія), «SPECORD S 600» («Analytik Jena», Німеччина) та СФ-26 («ЛОМО», ССРСР) з використанням скляних та кварцевих кювет з товщиною оптичного шару від 0,2 см до 5 см, та об'ємом від 10 мкл. При розробці методик МЕ з використанням оптичного зонду використовували оптичний двопроменевий мікрозонд (Expedeon, Велика Британія), сигнал від якого через хвилеводи було зареєстровано на спектрофотометрі «USB4000-UV-VIS» («Ocean Optics», Winter Park, FL) з джерелом випромінювання видимого світла LS-1 (Ocean Optics, Dunedin, FL). Вортекс МЕ проводили з використанням вортекс міксеру «VM-3000MD» («Medline Scientific», Велика Британія). Ультразвукову МЕ та дегазацію мінеральних вод проводили в ультразвуковій ванній UCI-150 («RAYPA», Іспанія). Перемішували розчини з використанням магнітної мішалки «RH digital» («IKA-Werke GmbH & Co. KG», Німеччина). Кислотність розчинів визначали за допомогою рН-метра «ORION 720A⁺» («Thermo Scientific», США) з комбінованим скляним електродом.

Третій розділ присвячено розробці спектрофотометричних методик визначення ортофосфату та форм йоду з використанням, головним чином, двох широкоживаних мікроекстракційних методів – дисперсійної та вортекс мікроекстракції.

Зазначені два підходи є універсальними, максимально простими, масообмін відбувається дуже швидко. Інші підходи використовують досить складне устаткування (ультразвукове диспергування), потребують специфічних умов екстракції, диспергування та додаткових речовин (гомогенна та міцелярна МЕ) і тому є не настільки розповсюдженими. Тим не менше, ДРМЕ та ВРМЕ мають і деякі вади. Для розділення фаз є необхідним центрифугування. Відбір органічної фази є ускладненим, враховуючи дуже малі об'єми екстрагенту, особливо, якщо

використовують розчинник, легший за воду. Велику увагу у роботі було присвячено вдосконаленню МЕ методів.

Відбір навіть надзвичайно малих об'ємів екстракту полегшується у тому разі, коли застосовується такий прийом як МЕ у плаваючу замерзаючу краплю органічного розчинника (ДКРМЕ-ПЗК). Для вилучення в такому разі придатні тільки декілька типів органічних розчинників. Екстракція вищими спиртами, які належать до найбільш розповсюджених екстрагентів у методі ДКРМЕ-ПЗК, для гетерополікомплексів раніше не вивчалась.

В даній роботі запропоновано новий підхід, який об'єднує два методи – дисперсійну мікроекстракцію та ДКРМЕ-ПЗК. В ньому екстракт збирається і утримується у краплі за рахунок відцентрових сил не у центрифугі, а у стакані при перемішуванні на магнітній мішалці. Це дозволяє скоротити час проведення екстракції, запобігти подальшого диспергування екстракту під час переносу пробірок із центрифуги (у разі її використання) до льодяної бані, полегшити відбір екстракту та виключає використання центрифуги для розділення фаз.

Методика визначення ортофосфату включає формування відновленого молібдосибійфосфорного

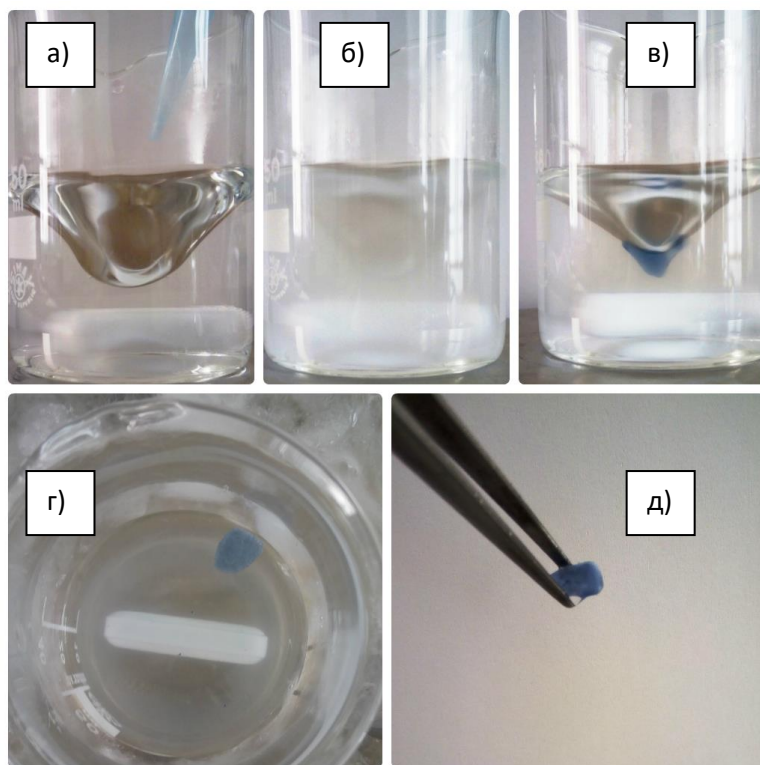


Рис. 1. Фотографії екстракційної системи на різних етапах екстракції методом ДКРМЕ-ПЗК при визначенні ортофосфату: а) розчин ГПС до введення екстракційної суміші; б) вигляд розчину одразу після введення екстракційної суміші; в) вигляд екстракту після 10 хвилин екстракції; г) затверділа крапля екстракту на поверхні водного розчину; д) вигляд затверділого екстракту після виймання його із водної фази

комплексу (гетерополісинь, ГПС) з подальшим концентруванням методом ДКРМЕ-ПЗК і вимірюванням оптичної густини у мікрокуветі (об'єм 5 мкл) з товщиною поглинаючого шару 1 см (Рис. 1). Екстракційну суміш перемішували магнітною мішалкою зі швидкістю 500 об/хв. Екстракція та об'єднання екстракту у єдину краплю відбувалося протягом 10 хв. Після цього під час заморожування органічної краплі на крижаній бані протягом 5 хв при безперервному перемішуванні зменшували швидкість перемішування до 150 об/хв.

Підібрані оптимальні умови екстракції ГПС. ГПС вилучали сумішшю дисперсійного (0,6 мл етанолу) та екстракційного розчинників (55 мкл 1-ундеканолу). 1-ундеканол був вибраний поміж інших екстрагентів через те, що

з ним виявилось найзручніше працювати, оскільки його температура плавлення (19 °С) була сприятливою як для заморожування, так і для того, щоб не було його затвердіння під час екстракції, яка проходила при кімнатній температурі. Виявилось, що ступінь вилучення ГПС фосфору(V) вищими спиртами є близьким до кількісного. Перевагою є також висока селективність по відношенню до екстракції ГПС силіцію(IV). Хоча при об'ємах екстрагенту, менших за 55 мкл чутливість методу покращувалася, відбирати об'єми менші за 55 мкл було вже досить складно. У порівнянні з метанолом та ацетоном використання етанолу як дисперсійного розчинника мало своїм наслідком вищий аналітичний сигнал.

Під час оптимізації були відкинуті інші підходи до здійснення стадії масообміну. Для класичного варіанту КРМЕ-ПЗК час встановлення рівноваги виявився надвеликим (120 хв). Повне вилучення ГПС у методі УЗМК-ПЗК теж зайняло багато часу (20 хв). Найшвидше досягалася рівновага при вортекс-перемішуванні, але цей метод є малопридатним для великих об'ємів аналіту, а також вимагає використання центрифугування. Тому основну увагу було приділено поєднанню методів ДРМЕ і ПЗК.

Градувальний графік є лінійним в діапазоні $(4,0-60) \times 10^{-8}$ моль/л ортофосфату з коефіцієнтом кореляції 0,9982. Межа виявлення склала $7,4 \times 10^{-9}$ моль/л ортофосфату. У табл. 1 наведені інші метрологічні характеристики розробленої методики.

Вортекс рідинна мікроекстракція (ВРМЕ, VA-LLME) – це одна з найпростіших технік мікроекстракції, яка дозволяє в досить короткий час провести відділення та концентрування аналіту. Завдяки використанню вортекс-міксеру досягається ефективне диспергування фаз без застосування додаткового диспергуючого розчинника. В ній на відміну від багатьох інших МЕ технік відбувається повне встановлення екстракційної рівноваги у найкоротший проміжок часу, що дає можливість отримувати добре відтворювані результати. Відсутня потреба у використанні дисперсійного розчинника, що дозволяє покращити ступінь вилучення і застосовувати звичайний набір органічних розчинників. До початку наших досліджень більшість статей із застосуванням ВРМЕ була присвячена визначенню органічних сполук у різних об'єктах з хроматографічним закінченням. Враховуючи, що ВРМЕ історично була винайдена недавно (Yiantzi, 2010), робіт, де б розроблялися методики визначення неорганічних речовин, було зовсім небагато.

Таблиця 1

Денні та міжденні дані щодо відтворюваності та правильності методики визначення ортофосфату методом ДМЕ-ПЗК (n = 6)

Введено, мкг/л	День 1			День 2		
	Знайдено, мкг/л	S _r , %	R, %	Знайдено, мкг/л	S _r , %	R, %
4,96	4,97 ± 0,24	4,5	100,2	4,98 ± 0,32	6,1	100,4
14,88	15,04 ± 0,19	1,2	101,1	14,76 ± 0,21	1,4	99,2

Як і у попередньо описаній методиці, визначення ортофосфату ґрунтується на утворенні молібдосиліційфосфорного комплексу та відновленні його аскорбіновою кислотою. Як екстрагент було обрано метилізобутилкетон (МІБК).

На відміну від спиртів МІБК екстрагує гетерополісполуки більш повно, хоча і не так селективно. Поєднання високої екстракційної здатності МІБК, кількісне вилучення гетерополісині у ході вортекс-перемішування, враховуючи також можливість маскуванню заважаючого впливу арсенат-іонів, дозволило розробити водночас дуже просту та експресну, селективну і чутливу методику визначення ортофосфат-іонів.

Як оптимальний був вибраний час вортекс-екстракції 90 с. Хоча оптична густина збільшувалась і надалі, цей ефект був викликаний не збільшенням ступеню вилучення, а зменшенням об'єму екстракту за рахунок поступового розчинення МІБК. Враховуючи цю обставину, використовували вихідний об'єм екстрагенту 100 мкл. Також цей об'єм був компромісом між чутливістю визначення і складністю відбору тонкої плівки екстрагенту. При виборі оптимальної кислотності виявилось, що існує кислотність 0,11 моль/л за сульфатною кислотою, при якій з однієї сторони повністю і вибірково по відношенню до ізополімолідату утворюється ГПС, а, по-друге, вона кількісно екстрагується МІБК. Тобто в даній методиці не було необхідності двічі підкислювати аналізований розчин.

Градувальний графік є лінійним в діапазоні $(2,5-50) \times 10^{-8}$ М. Межа виявлення і межа кількісного визначення становили 6 і 20 нмоль/л фосфору відповідно. Заважаючий вплив As(V) легко усувається шляхом маскування.

Таблиця 2

Денні та міжденні дані щодо відтворюваності та правильності методики визначення ортофосфату (мкг/л P(V)) у стандартних розчинах методом ВРМЕ

Введено	День 1		День 2			
	Знайдено	S _r , %	R, %	Знайдено	S _r , %	R, %
1,16	1,16 ± 0,15	10	100	1,24 ± 0,15	9,6	106,7
4,65	4,84 ± 0,14	2,3	104	4,50 ± 0,31	5,6	96,6
12,4	12,2 ± 0,7	4,9	98,4	12,25 ± 0,33	2,2	98,0

У методах ДРМЕ та ВРМЕ переважно використовують розчинники, густина яких є більшою за одиницю. Це дозволяє акумулювати органічну фазу дні центрифужної пробірки і далі зручно і точно відбирати мікрооб'єми екстракту. Водночас це значно обмежує кількість розчинників, і, таким чином, число типів екстракційних систем, які можуть застосовуватися. Описані різні рішення, які дозволяють застосовувати розчинники з густиною, меншою ніж у води. Прикладом є використання спеціальних пристроїв, але це ускладнює мікроекстракційні процедури.

В цій роботі вперше у ВРМЕ використаний прийом, який дозволив застосовувати для екстракції органічні розчинники, які є легшими за воду. У запропонованому підході для екстракції використовують суміш розчинників, один з компонентів якої є екстрагентом, а інший служить для регулювання густини суміші. Метод ВРМЕ із застосуванням допоміжного розчинника не втрачає переваг, які притаманні звичайному методу ВРМЕ, але водночас є набагато більш простим у виконанні, аніж відомі варіанти.

Даний підхід був апробований при розробці методики визначення йодид-іонів. Визначення ґрунтується на окисненні йодиду йодатом у присутності хлоридної кислоти. В результаті цієї реакції утворюється комплексний аніон ICl_2^- , який екстрагується у вигляді іонного асоціату $\text{AF}^+ \cdot \text{ICl}_2^-$ екстракційною сумішшю.



ІА з поліметиновими барвниками є одними з найкращих аналітичних форм для визначення неорганічних іонів, враховуючи максимально можливі молярні коефіцієнти світлопоглинання таких форм та здатність екстрагуватися розчинниками різних типів.

При виборі екстрагента ми враховували ряд передумов. Розчинник, який використовується для екстракції ІА, мусить погано розчинятися у воді, мати високу екстракційну здатність по відношенню до цільового аналіту і погано екстрагувати просту сіль барвника. У даній роботі в якості екстрагентів були випробувані наступні розчинники: бензен, толуен, етилацетат, н-бутилацетат, н-амілацетат, октанол, хлороформ, МІВК і н-гексан. Отримані результати наведені на рис. 2. н-Гексан не екстрагує ІА, толуен має низьку ефективність екстракції, тоді як октанол, хлороформ та МІВК екстрагують просту сіль барвника. Таким чином, ці екстрагенти були виключені з подальших досліджень. На відміну від них, бензен, н-бутилацетат, етилацетат та н-амілацетат добре екстрагують ІА. Проте, приймаючи до уваги високу токсичність бензолу, високу розчинність етилацетату у воді, а також низьке співвідношення сигналу робочого та контрольного розчинів для н-бутилацетату, як найбільш придатний екстрагент був обраний н-амілацетат.

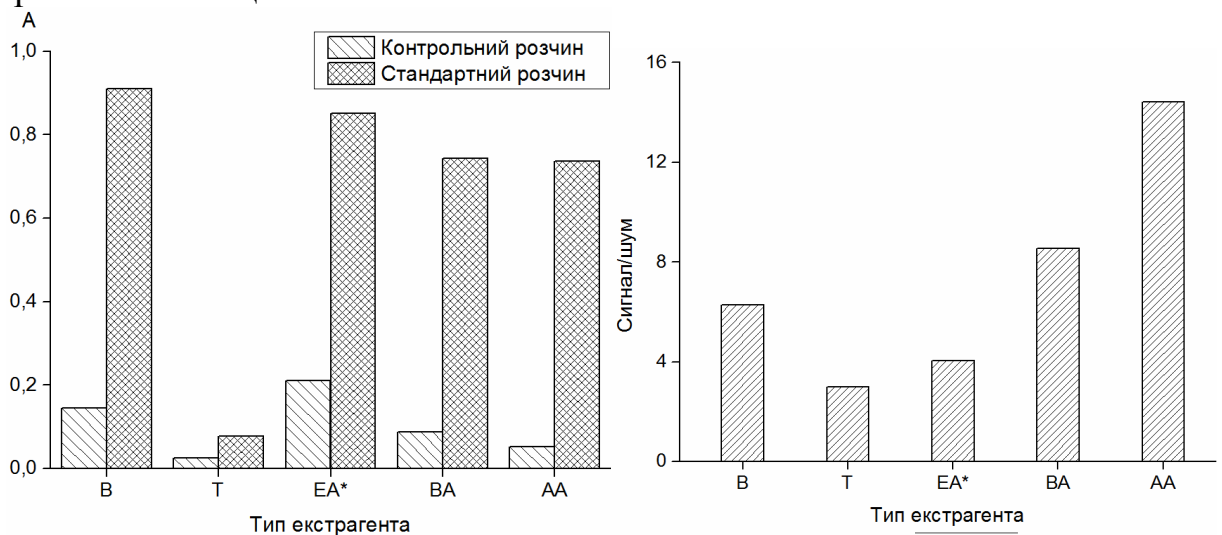


Рис. 2. Вплив типу екстракційного розчинника на світлопоглинання органічної фази (а) та співвідношення оптичних густин робочого та контрольного розчинів (б). 1 мкмоль/л KI; 0,27 моль/л HCl; 0,027 ммоль/л KIO_3 ; 0,04 ммоль/л АФ; 250 мкл (*300 мкл у випадку етилацетату) суміші екстракційного розчину; час вортекс перемішування 20 с при 3000 об/хв; час центрифугування – 4 хв при 3000 об/хв; $\ell = 2$ мм; В – бензен, Т – толуен, ЕА – етилацетат, ВА – н-бутилацетат, АА – н-амілацетат

Майже всі досліджені екстрагенти мають густину менше води. Для регулювання густини екстракту були випробувані тетрахлорометан та хлороформ. Хлороформ добре екстрагує просту сіль барвника, що має своїм наслідком суттєве поглинання контрольного розчину. Отже, як допоміжний розчинник для подальших експериментів був обраний тетрахлорометан.

Спектри поглинання розчину йодиду після введення йодату у присутності хлоридної кислоти, свідчать про утворення саме комплексного аніону ICl_2^- . Про утворення даного комплексу також свідчить той факт, що екстракція ІА не відбувається, якщо для підкислення використано сульфатну кислоту. Для проведення ВРМЕ використано 250 мкл екстракційної суміші, час встановлення екстракційної рівноваги складає 20 с при інтенсивності струшування 3000 об/хв. Для розділення екстракційної суміші використане центрифугування протягом 4 хв при 3000 об/хв. Градувальний графік лінійний у діапазоні 17-170 мкг/л йодиду, а відносне середньоквадратичне відхилення варіювалося від 1,9 до 5,7%. Межа виявлення та межа кількісного визначення становить 1,75 і 6,01 мкг/л йодиду відповідно. Метод ВРМЕ був застосований для визначення головних форм йоду (йодид, елементний йод, йодат). Розроблена методика ґрунтувалася на прийомі, який поки що тільки епізодично використовується в хімічному аналізі – використанні безбарвного протиіону для утворення ІА з визначуваним інтенсивно забарвленим іоном або похідною від нього сполукою. Відомостей про його застосування у мікроекстракційних методиках ми не знайшли. Цей підхід є одним із небагатьох способів кардинального усунення заважаючого впливу, який виникає головним чином за рахунок спільної екстракції ІА з іншими аніонними сполуками.

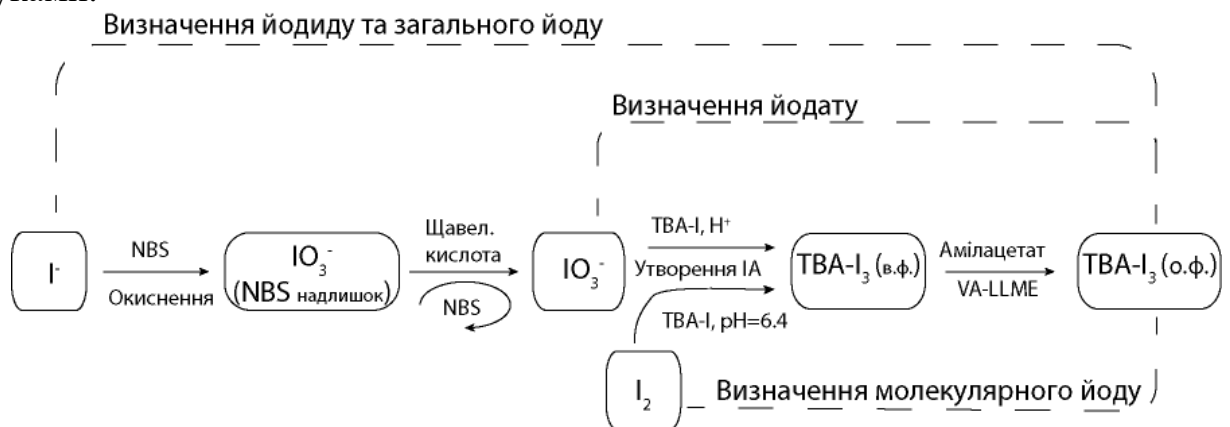


Рис. 3. Схема визначення різних форм йоду

Тетрабутиламоній йодид (ТБА-І) служив одночасно і протиіоном для утворення ІА і джерелом йодид-іонів для утворення комплексного трийодид-аніону з йодом.

Молекулярний йод визначали (рис. 3) за власним поглинанням ІА ТБА-І₃, який утворювався у надлишку ТБА-І. ІА екстрагували амілацетатом, оптичну густину екстракту вимірювали у мікрокуветі з товщиною поглинаючого шару 1 см. Процедура визначення йодату включає утворення йоду в результаті відновлення йодату за допомогою ТВА-І в кислому розчині. Як оптимальний був обраний рН 6,4, враховуючи, що йодат, бромат та нітрит можуть заважати

визначенню у більш кислому середовищі. Методика є високоселективною. Результати досліджень представлено у таблиці 3.

Таблиця 3

Допустимі концентрації співіснуючих іонів при визначенні 0,2 мкмоль/л молекулярного йоду

Сторонній йон	C, ммоль/л	Співвідношення стороннього йону до молекулярного йоду
IO_3^-	1	5000
NO_2^-	2	10000
I^-	1	5000
F^-	0,2	1000*
BrO_3^-	1	5000
Br^-	0,2	1000*
Cl^-	850	-
NO_3^-	0,2	1000*
PO_4^{3-}	0,2	1000*
BO_2^-	3	15000
Ca^{2+}	0,65	3000*
Li^+	0,16	800*
Mg^{2+}	1,1	5500
Na^+	850	-
K^+	0,2	1000*
Fe^{2+}	0,2	1000*

* , більш високі концентрації не вивчалися.

йодиду, йоду (у перерахунку на I^-) та йодату, відповідно. Запропонована процедура була успішно застосована для визначення йодиду, йодату та йоду в пробах кухонної солі, морської та мінеральної вод.

Новий підхід запропоновано для визначення йодиду або загального неорганічного йоду. Як окисник для окиснення йодиду до йодату вперше використано N-бромосукцинімід (NBS). Знайдено, що надлишок NBS найкраще видаляти оксалатною кислотою. Далі аналіз продовжують як при визначенні йодату. Підібрані оптимальні умови утворення іонного асоціату ТВА- I_3 та екстракційні параметри для його вилучення. S_r , відносно стандартне відхилення; R, знайдено йоду у відсотках по відношенню до кількості, яку було взято для аналізу.

Градувальний графік є лінійним в діапазоні, відповідно, 3,8-63 та 5,2-88 мкг/л для йодиду та йодату. Межа виявлення становить 1,1, 2,3 та 1,5 мкг/л

Таблиця.4

Одночасне визначення йодиду, йодату та загального йоду в штучних сумішах

Співвідношення йодид-йодат ($\text{I}^-:\text{IO}_3^-$)	Введено, нмоль/л		Знайдено, нмоль/л		
	I^-	IO_3^-	Сумарний йод (S_r ; R, %)	I^- (S_r , R, %)	IO_3^- (S_r ; R, %)
1:10	40	400	440 ± 7 (0,6; 100)	41,8 ± 7 (6,3; 104,6)	398 ± 9 (0,9; 99,6)
1:1	100	100	199 ± 9 (1,7; 99,6)	95 ± 9 (3,6; 95)	104 ± 12 (4,5; 104)
10:1	400	40	432 ± 14 (1,3; 98,2)	392 ± 14 (1,5; 98)	40 ± 8 (8; 99,4)

У четвертому розділі описано застосування краплинної рідинної мікроекстракції для спектрофотометричного визначення сульфїту та тїоціанату. Для відокремлення та концентрування легких речовин багатьма перевагами

володіє такий різновид КРМЕ як парофазна. У парофазній краплинній рідинній мікроекстракції (ПФ-КРМЕ) використовують невеликий об'єм екстрагенту, який в принципі є необмежено малим і лімітується лише можливостями вимірювальної апаратури. Внаслідок цього ступінь концентрування є одним з найбільших серед МЕ методик і досягає декількох тисяч. Для парофазної МЕ є характерним надзвичайно простий спосіб відділення екстрагенту і аналізованого розчину. Тому незважаючи на довготривалість парофазної МЕ вона у багатьох випадках є одночасно найбільш швидким, чутливим і чистим методом. Вона досить легко може бути реалізована практично в будь-якій лабораторії, піддається автоматизації.

Незважаючи на те, що у ПФ-КРМЕ немає прямого контакту донорної та акцепторної фаз, особлива увага, також як і у КРМЕ із зануренням, приділяється стабільності утримання краплі на кінчику голки мікрошприця. Адже в будь-якому разі є присутньою вібрація від магнітної мішалки; не можна виключати струшування краплі аналітиком під час її відбору після закінчення екстракції; об'єм краплі може збільшуватися під час екстракції за рахунок конденсації парів води або іншого розчинника, що сприятиме її відриву, особливо при підвищених температурах. Парофазна МЕ наразі є несумісною з більшістю кювет та приладів, які застосовуються у спектрофотометрії через дуже малі об'єми забарвленого розчину. Наявні кювети для вимірювання світлопоглинання об'ємів, менших за 100 мкл є дорогими і несумісними зі звичайними спектрофотометрами. Вже випускаються спектрофотометри для вимірювання світлопоглинання у краплі розчину (1-5 мкл), але вони є малодоступними і коштовними, а товщина поглинаючого шару зменшується до величини ~ 1 мм.

У цій роботі вперше запропоновано використовувати оптичний зонд для вимірювання світлопоглинання і утримання краплі екстрагенту у парофазній мікроекстракції та мікроекстракції із зануренням. При використанні зонду крапля утримується набагато більш стійко. Більш просто і відтворювано виконуються операції відмірювання певного об'єму екстрагенту і переносу у прилад для вимірювання. Підвищується стабільність краплі та зводяться до мінімуму випадки її втрати під час проведення екстракції. Об'єднання розділення фаз та детектування оптичної густини в один етап дозволило мінімізувати втручання аналітика в процес екстракції та зменшити його трудомісткість. Це також дозволяє отримувати та записувати аналітичний сигнал в режимі «онлайн» і, отже, проводити онлайн-моніторинг всього процесу екстракції, контролювати кінетику екстракції і, в подальшому, дозволить більш легко та просто вибирати оптимальні умови проведення екстракції при розробці нових методик аналізу з використанням КРМЕ.

Запропонований підхід апробовано при розробці методики визначення сульфїту (Рис. 4). Методика ґрунтується на перетворенні сульфїту в леткий оксид сульфору(IV) шляхом підкислення аналізованого розчину хлоридною кислотою. Утворений SO_2 поглинається 25 мкл водного розчину змішаного реагенту, що

розміщується в оптичному отворі зонду. Швидкість перемішування зразка складала 1700 об/хв, тривалість екстракції 900 с. Вибраний час екстракції був компромісом між чутливістю та тривалістю визначення. В склад змішаного

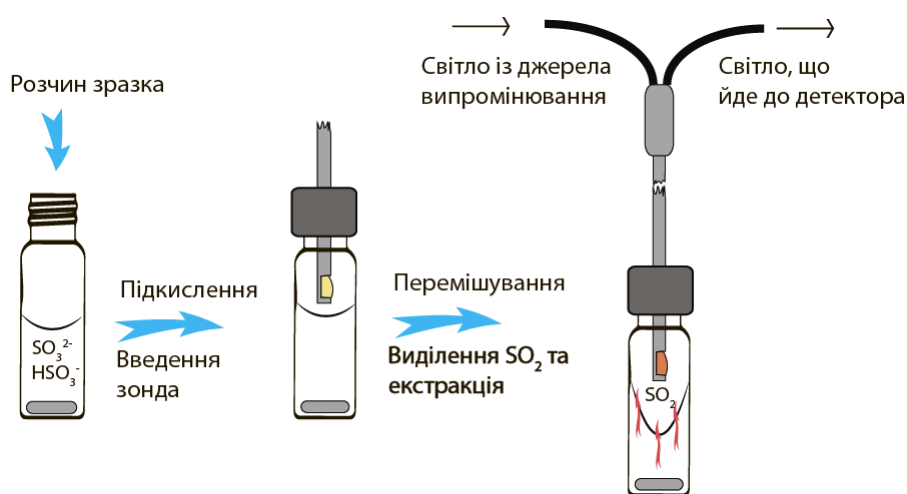


Рис.4. Схема проведення парофазної краплинної мікроекстракції для визначення сульфіту (магнітну мішалка не зображено)

значно більше, ніж у класичній ПФ-КРМЕ. При такому об'ємі краплі випаровування розчинника менше впливає на відтворюваність отриманих результатів. Менше 20 мкл використовувати неможливо через те, що такого об'єму розчину недостатньо для повного заповнення оптичного отвору зонду, а при об'ємах, більших за 30 мкл, утримання краплі стає менш стійким.

Градувальний графік є лінійним в діапазоні від 0,032 до 0,32 мг/л сульфіту (у перерахунку на SO₂). Встановлено, що межа виявлення складає 8 мкг/л. Метод апробовано для аналізу забарвлених зразків із складною матрицею – продуктів харчування таких як вино, джем та сік.

Утримання розчину екстрагенту в оптичному зонді використано для реалізації варіанту КРМЕ із зануренням (DI-SDME, direct immersion single drop microextraction) на прикладі визначення тіоціанату. Робота з мікрокраплею екстрагенту (відбір органічної фази та перенесення її до кювети) є складною задачею та потребує особливих навичок від дослідника; а також існують особливі вимоги до розчинників. В удосконаленому методі КРМЕ ми змогли спростити етапи розділення фаз та вимірювання оптичної густини шляхом об'єднання їх в один крок. Досягнена більша стабільність утримання краплі органічного розчинника у водному розчині, що дозволило більш ефективно проводити перемішування водної фази, пришвидшити масоперенос та скоротити час проведення аналізу без ризику втрати краплі через її стікання. Запропонований підхід дозволяє проводити моніторинг, запис та візуалізацію аналітичного сигналу в реальному часі (онлайн), що може бути використано, наприклад, для дослідження кінетики екстракції.

Ефективність запропонованого методу КРМЕ проілюстровані на прикладі розробки методики визначення тіоціанату у слині людини. Іонну пару, яка утворюється між SCN⁻ і астрафлосином в кислому середовищі, екстрагували 40 мкл амілацетату. При використанні оптичного зонду екстракційний розчинник

реагенту входили сіль Fe(III), 1,10-фенантролін та ацетатний буферний розчин з рН 5,6. В процесі екстракції Fe(III) відновлюється сульфур(IV) діоксидом до Fe(II), а потім утворений Fe(II) реагує з 1,10-фенантроліном з утворенням червоного комплексу.

Об'єм краплі складав 25 мкл, що

попри звичайні вимоги до екстрагента повинен відносно легко розміщуватися в оптичному отворі зонду, добре змочувати поверхню зонду (особливо скляні вікна) і стійко утримуватися (не стікати та не змінювати свого положення) на зонді під час проведення екстракції. Знайдено, що краплі вищих спиртів не можуть утримуватися на оптичному зонді, а амілацетат, толуен, бензен, гексан, тетрахлорметан і діхлоретан добре утримуються під час екстракційного вилучення і можуть використовуватися в КРМЕ з зануренням з оптичним зондом. Закріплення органічних розчинників на зонді у даному методі треба проводити особливим чином тільки після занурення зонду в розчин зразка. В іншому разі органічний розчинник не буде формувати краплю в оптичній частині оптичного зонду через більш низьке поверхнєве натягнення в порівнянні з водними розчинами.

Максимальна швидкість перемішування без ризику втрати краплі може досягати 500 об/хв, тоді як у класичному варіанті – 150 об/хв. Висока швидкість перемішування дозволила скоротити час екстракції до 150 с, в той час як в головному варіанті тривалість екстракції – 600 с. Оптичну густину вимірювали при 555 нм з використанням довжини хвилі 700 нм для компенсації постійних систематичних похибок, які виникають внаслідок відсутності зразка порівняння. Градувальний графік є лінійним в діапазоні 0,29-4,35 мг/л SCN^- з коефіцієнтом кореляції 0,9981. Межа виявлення складала 0,12 мг/л. Крім того, в окремих експериментах було продемонстровано можливість використання оптичного зонду для рідинно-рідинно-рідинної мікроекстракції (або мікроекстракції із одночасною реекстракцією) та зворотно-фазової мікроекстракції.

П'ятий розділ присвячено використанню мікроекстракції для визначення ортофосфату, йодиду, йодату, йоду, тіоціанату та сульфїту у реальних зразках.

Дисперсійну рідинну мікроекстракцію у плаваючу краплю та вортекс рідинну мікроекстракцію для визначення ортофосфату застосовано для визначення розчинних форм фосфору у річній (р. Горнад, Словаччина), водопровідній та дистильованій водах. Отримані результати порівняно із результатами стандартних та альтернативних методів визначення ортофосфату. Знайдено гарну відповідність між отриманими даними.

Методику визначення йодиду у вигляді іонного асоціату з астрафлосином з використанням вортекс рідинної мікроекстракції застосовано для визначення йодиду в пробах бутильованої мінеральної води. З метою перевірки можливого матричного впливу та дослідження ступеня вилучення аналіту, до зразків мінеральних вод додавали стандартні розчини йодиду (33,9 та 67,8 мкг/л) та аналізували за запропонованою процедурою. Ступень вилучення становив від 100,3 до 109,1%, при середньому відносному стандартному відхиленні 3,7%, що вказує на незначний вплив матриці на визначення йодиду.

Мікроекстракційно-спектрофотометричну методику для визначення форм йоду у вигляді іонного асоціату з безбарвним протикатионом (TBA^+) апробовано для визначення йодиду, йодату та молекулярного йоду у зразках мінеральної води, морської води та кухонної солі. Мінеральну воду, кухонну сіль та морську

воду (у вигляді назального спрею) придбано в локальних супермаркетах та аптеці (м. Кошице, Словаччина).

Таблиця 5

Характеристика мікроекстракційних методів визначення неорганічних аніонів

Тип МЕ	Екстрагент	Аналіт	ЛД, мкг/л	МВ, мкг/л	Аналізовані об'єкти
ДРРМЕ-ПЗК	55 мкл ундеканолу в 1000 мкл етанолу	PO_4^{3-}	1,24–18,6*	0,23*	Річкова та водопровідна води
ВРРМЕ	100 мкл МІБК	PO_4^{3-}	0,78–15,5*	0,18*	Річкова, водопровідна і дистильована води
ВРРМЕ	250 мкл мілацетату	Γ	17–170	1,86	Мінеральна вода
ВРРМЕ	150 мкл амілацетату	Γ	4–64	1,1	Мінеральна та морська води
ВРРМЕ	150 мкл амілацетату	IO_3^-	5–55	1,5	Мінеральна та морська води, йодована сіль
ВП-КМЕ	25 мкл реагенту	HSO_3^-	32-320**	8**	Вино, сік, джем
ПЗ-КМЕ	40 мкл амілацетату	SCN^-	0,3–4,4‡	0,12‡	Людська слина

ЛД, лінійний діапазон; МВ, межа виявлення; *, у перерахунку на P; **, у перерахунку на SO_2 ; ***, у перерахунку на Γ ; ‡, величини у мг/л.

Для перевірки практичного застосування розробленого методу визначення молекулярного йоду використовували кілька типів мінеральних вод, вміст молекулярного йоду в яких, знаходився нижче межі кількісного визначення. Таким чином, в проби мінеральної води було внесено відомі кількості (стандартні добавки) йоду та проведено визначення. Встановлено, що форми йоду, які присутні в реальних зразках, не призводять до появи поглинання органічної фази і відповідно не чинять заважаючого впливу на визначення йоду. Проте, доданий йод визначається досить точно, що свідчить про відсутність джерела непрямих систематичних помилок у визначенні йоду.

Для оцінки ефективності методики визначення сульфіту із застосуванням краплинної парофазної мікроекстракції із використанням оптичного зонду різні зразки проб продуктів харчування (червоне і біле сухе вино, полунично-малиновий сік, яблуко-абрикосове варення) проаналізовані розробленою методикою. Перевірку отриманих результатів вмісту сульфітів в пробах проводили методом «введено-знайдено».

Краплинну рідинну мікроекстракцію з прямим зануренням із використанням оптичного зонду апробовано для визначення тіоціанату у зразках слини курців та людей, що не курять. Перевірку отриманих результатів вмісту тіоціанату в пробах проводили методом «введено-знайдено» Восстановлено, що концентрація тіоціанату у слині курців вище ніж у людей що не курять. Це пояснюється природними процесами нейтралізації шкідливих речовин, що потрапляють до організму разом з димом тютюну.

Всі розроблені методики, в даній роботі, порівняно з мікроекстракційними методиками які були наявні під час написання відповідних статей за темою дисертаційної роботи. Встановлено, що описані в роботі методики мають кращі або схожі характеристики ніж у існуючих найкращих публікаціях.

ВИСНОВКИ

1. Вперше обґрунтовано доцільність використання комбінації дисперсійної мікроекстракції та краплинної рідинної мікроекстракції у замерзаючу краплю для концентрування неорганічних аніонів. Вперше показано високу екстракційну здатність вищих спиртів відносно гетерополісіней фосфору. Коефіцієнт розподілу ГПС у системі ундеканол-вода складає 58. Встановлено, що поєднання класичної КРМЕ-ПЗК з ДРРМЕ дозволяє досягти швидкого встановлення екстракційної рівноваги (в 12 раз швидше у порівнянні із класичною технікою проведення МЕ) із збереженням простоти відбору екстракту з поверхні водної фази без застосування додаткового обладнання – центрифуги. Розроблено мікроекстракційно-фотометричну методику для визначення ортофосфат-аніонів у водах з межею визначення $7,4 \times 10^{-9}$ моль/л. Розроблено просту, експресну і високочутливу методику визначення ортофосфат-іонів поєднанням концентрування методом ВРМЕ та спектрофотометричного детектування з використанням екстракції молібдосибій(III)фосфорної гетерополісіні МІБК. Межа виявлення фосфату (у перерахунку на Р) складає 0,18 мкг/л, а час екстракції скорочується до 90 с.

2. Вперше показано можливість та обґрунтовано переваги використання допоміжного розчинника (карбон тетрахлориду) при застосуванні органічного розчинника легшого за воду (амілацетат) для зміни густини органічної фази при вортекс-екстракційному визначенні неорганічних-аніонів на прикладі йодид-аніону. Встановлено, що мікроекстракційне визначення йодиду у надлишку йодат-аніонів у вигляді ІА з астрафлосином у солянокислому середовищі проходить через стадії утворення складного аніону ICl_2^- . Розроблено мікроекстракційно-фотометричну методику визначення йодиду у мінеральних водах. Межа виявлення йодиду склала 1,75 мкг/л.

3. Показано переваги використання безбарвних протиіонів при мікроекстракційно-фотометричному аналізі аніонів на прикладі визначення йодид- та йодат-іону у вигляді іонного асоціату з аніоном I_3^- та безбарвним протиіоном – ТБА⁺. Встановлено, що для окиснення йодиду до йодату найкраще використовувати замість нестійкої та небезпечної бромної води 0,12 ммоль/л розчин N-бромсукциніміду (NBS). У якості відновника надлишку окисника запропонований 0,1 моль/л розчин оксалатної кислоти. Розроблено мікроекстракційно-фотометричні методики визначення основних форм йоду у мінеральних та морській водах і кухонній солі, в тому числі елементного йоду, йодид- та йодат-аніонів з межею виявлення 18,1, 8,8 та 8,3 нмоль/л, відповідно. Одночасне визначення даних іонів можливе при співвідношенню I^- до IO_3^- від 10:1 до 1:10. Визначенню I_2 не заважає 5000 кратний надлишок I^- та IO_3^- .

4. Доведено можливість та переваги використання оптичного зонду для ефективного утримання краплі екстрагента та безперервного детектування

аналітичного сигналу у методах мікроекстракції у краплю: у варіантах краплинної парофазної мікроекстракції та мікроекстракції із зануренням. Застосування оптичного зонду, під час визначення SCN^- , дозволяє скоротити час проведення екстракції з 600 до 150 секунд за рахунок збільшення швидкості перемішування водної фази зі 150 до 500 об/хв. Розроблено мікроекстракційно-фотометричні методики визначення сульфит-аніонів у харчових продуктах методом ПФ-КРМЕ за поглинанням комплексу Феруму(II) з о-фенантроліном з межею визначення 8 мкг/л та тіоціанат-аніонів у людській слині методом КРМЕ-ПЗ за поглинанням екстракту іонного асоціату астрафлосину з тіоціанатом у амілацетаті з межею визначення 0,12 мг/л.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Zaruba S., Vishnikin A.B., Andruch V. Application of solidification of floating organic drop microextraction for inorganic anions: Determination of phosphate in water samples. *Microchem. J.* – 2015. – Vol. 122. – P. 10-15.
2. Zaruba S., Vishnikin A.B., Andruch V. Novel vortex-assisted liquid-liquid microextraction approach using auxiliary solvent: Determination of iodide in mineral water samples. *Talanta.* – 2016. – Vol. 149. – P. 110-116.
3. Zaruba S., Vishnikin A.B., Šandrejová J., Andruch V. Using an optical probe as the microdrop holder in headspace single drop microextraction: Determination of sulfite in food samples. *Anal. Chem.* – 2016. – Vol. 88. – P. 10296-10300.
4. Zaruba S., Bozová V., Vishnikin A.B., Bazel' Ya. R., Šandrejová J., Gavazov K., Andruch A. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction procedure for iodine speciation in water samples. *Microchem. J.* – 2017. – Vol. 132. – P. 59-68.
5. Zaruba S., Vishnikin A., Škrliková J., Diuzheva A., Ozimaničová I., Andruch V. A two-in-one device for online monitoring of direct immersion single-drop microextraction: An optical probe as both microdrop holder and measuring cell. *RSC Advances.* – 2017. – Vol. 7. – P. 29421-29427.
6. Application of solidification of floating organic drop microextraction for inorganic anions: Determination of phosphate in water samples, / Študentska vedecka konferencia (22 April, 2015, Košice, Slovakia) Zaruba, Vishnikin, Andruch [abstract]
7. Заруба С. В., Andruch V., Вишнікін А. Б. Спектрофотометричне визначення тіоціанатів з використанням рідинно-рідинної вортекс мікроекстракції / VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів; «Хімічні Каразінські читання – 2016»; (ХКЧ'16), 18–20 квітня 2016 року: тези доповідей.– Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. С. 55-56
8. Заруба С. В., Andruch V., Вишнікін А. Б. Визначення форм йоду з використанням рідинно-рідинної вортекс мікроекстракції зі спектрофотометричним детектуванням /Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпропетровськ, 24-26 травня 2016, с. 19
9. Вишнікін А. Б., Andruch V., Заруба С. В. Мікроекстракційне визначення ортофосфату методом замерзаючої краплі / Київська Конференція з Аналітичної Хімії: Сучасні тенденції 2015, Київ, Україна, 7- 9 Жовтня 2015, с. 102

10. С. Заруба, А. Дюжева, А. Б. Вишнікін, V. Andruch. Переваги використання оптичного зонду у краплинній рідинній мікроекстракції на прикладі визначення тіоціанатів / *IV Всеукраїнський форум студентів, аспірантів і молодих учених*, 27 – 28 квітня 2017 року, м. Дніпро, с 157
11. С. В. Заруба, А. Б. Вишнікін, V. Andruch. Нові мікроекстракційні методи визначення неорганічних аніонів / Київська Конференція з Аналітичної Хімії: Сучасні тенденції 2016, Київ, Україна, 18- 22 Жовтня 2016, с. 88-89
12. Тамен Аймад-Еддін, Вишнікін А.Б., Заруба С.В., Скок А.Є. Парофазно-мікроекстракційне визначення сульфит-, нітрит- та йодид іонів. Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2019: Матеріали III Всеукраїнської наукової конференції, 10 квітня 2019 р., м. Дніпро. – Дніпро: “Середняк Т.К.”с 56.

АНОТАЦІЯ

Заруба С.В. Мікроекстракція у поєднанні з оптичними методами детектування для визначення аніонних сполук Фосфору, Сульфуру та Йоду. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена вдосконаленню стадій розділення фаз, перемішування, відбору екстракту та вимірювання аналітичного сигналу при мікроекстракційному розділенні та концентруванні.

Розроблені нові методики визначення неорганічних аніонів: йодиду (сумарного йоду), йодату, фосфату, сульфиту та тіоціанату, які базуються на різноманітних техніках проведення мікроекстракції із спектрофотометричним детектуванням.

Показана можливість практичного застосування розроблених методик аналізу із застосуванням мікроекстракційного концентрування з оптичним детектуванням для визначення аніонних сполук Фосфору, Сульфуру та Йоду у різних типах вод, харчових продуктах та біологічних рідинах людини.

Ключові слова: дисперсійна рідинна мікроекстракція, краплинна рідинна мікроекстракція, неорганічні аніони, спектрофотометрія, оптичний зонд.

АННОТАЦИЯ

Заруба С.В. Микроэкстракция в сочетании с оптическими методами детектирования для определения анионных соединений Фосфора, Сульфура и Йода. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия. - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка МОН Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена совершенствованию стадий разделения фаз, перемешивания, отбора экстракта и измерения аналитического сигнала при микроэкстракционном разделении и концентрировании.

Разработаны новые методики определения неорганических анионов: йодида (суммарного йода), йодата, фосфата, сульфита и тиоцианата, основанные на

различных техниках проведения микроэкстракция с спектрофотометрическим детектированием.

Показана возможность практического применения разработанных методик анализа с применением микроэкстракционного концентрирования с оптическим детектированием для определения анионных соединений фосфора, серы и Йода в различных типах вод, пищевых продуктах и биологических жидкостях человека.

Ключевые слова: дисперсионная жидкостная микроэкстракция, капельная жидкостная микроэкстракция, неорганические анионы, спектрофотометрия, оптический зонд.

SUMMARY

S.V. Zaruba. Microextraction in combination with optical detection methods for determination of anionic compounds of Phosphorus, Sulfur and Iodine. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of chemical sciences by specialty 02.00.02 – analytical chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, MES of Ukraine, Kiev, 2021.

The Thesis is devoted to improving stages of the phase separation, mixing, extract selection and measurement of an analytical signal during the microextraction separation and concentration. Effectiveness of the proposed solutions is illustrated by development of new methods for determination of inorganic anions: iodide (total iodine), iodate, phosphate, sulfite and thiocyanate, which are based on various techniques of microextraction with the spectrophotometric detection.

It has been found that higher alcohols (1-undecanol and 1-decanol) have the good extraction ability in relation to phosphorus heteropolyblues. Expediency of using a hybrid droplet-dispersed microextraction (ME) technique for determination of inorganic anions by an example of definition of orthophosphate-anion has been substantiated. It is shown that the rate of establishment of extraction equilibrium in the dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) based on solidification of a floating organic drop (DLLME-SFO) is much higher than that in the classical droplet liquid microextraction based on solidification of a floating organic drop (DLME- SFO) (10 and 120 minutes accordingly) while maintaining the ease of selection of an extract from the water phase surface. Freezing the extract in a dynamic mode allows to achieve the easy phase separation without the use of a centrifuge, which is usually used in microextraction. A new microextraction-photometric technique has been developed in the form of DLLME-SFO for definition of orthophosphate-anions in aqueous samples (river and tap water), which is based on the formation of a stibium-molybdophosphate complex followed by its subsequent reduction with ascorbic acid and extraction using 55 microliters of 1-undecanol. A microextraction-photometric technique in the form of a vortex liquid microextraction (VLLME) has been developed for determination of orthophosphate-ions in aqueous samples. The limit for detection of phosphate (expressed as P) is 0.18 $\mu\text{g/l}$, and the duration of extraction is only 90 s. Interfering effect of up to 0.3 mg/l of As (V) can be eliminated by masking with sodium thiosulphate.

For the first time, the possibility of using a co-solvent (tetrachloride carbon) is shown, and the advantages of its application are substantiated to change density of the organic phase in the vortex extraction determination of inorganic anions by means of an

example of iodide-anion. This approach allowed to minimize the volume of the extraction solvent – amyl acetate, which is lighter than water, due to the possibility of separation and collection of the extract at the bottom of the extraction ware. It has been found that the microextraction determination of iodide in excess of iodate- anions in the form of IA with astraflaksin in the hydrochloric medium goes through the stages of formation of a complex aggregate ICl_2^- , formation of IA out of AF and extractive removal of IA. A microextraction-photometric technique for determination of iodide in mineral waters has been developed.

The advantages of using colorless counter-ions in the microextraction-photometric determination of anions are shown by an example of defining some inorganic forms of iodine in the form of ionic associate with anion I_3^- and colorless counter-ion – tetrabutylammonium cation (TBA^+). Expediency of using N-bromosuccinimide (NBS) as an oxygen carrier, and oxalic acid as a reducing agent of excess of oxidizer has been proposed and substantiated. Microextraction-photometric techniques for determination of the main forms of iodine in mineral and sea waters and table salt – iodide- and iodate-anions, with a detection limit of 8.8 and 8.3 nmol/l accordingly, have been developed. The possibility of the simultaneous determination of I^- , IO_3^- and total iodine in a standardized test solution using VLME is shown. The simultaneous determination of these ions is possible at a ratio of I^- to IO_3^- from 10:1 to 1:10. Definition of I_2 is not hindered by the 5000-fold excess of I^- and IO_3^- .

For the first time, the possibility of using an optical probe and the advantages of its application to conduct ME into a droplet is shown by an example of determination of sulfite- and thiocyanate-anion. Sulfite was determined by the vapour-phase droplet microextraction method as volatile sulfur (IV) oxide, which was absorbed by a reagent solution consisting of Fe (III) and 1,10-phenanthroline (Phen). SO_2 reduces Fe (III), as a result of which a red complex of $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ is formed. Thiocyanate-ion is determined by the droplet liquid microextraction with immersion as an ionic associate with AF. The use of the optical probe allowed to combine selection of the extract and its transfer to the microchemical apparatus in one stage, which simplified and speeded up the analysis. Fixing a droplet of the extraction solvent on the probe increases its stability with the intensive mixing of the donor phase, which allows to significantly decrease the time for establishment of extraction equilibrium. Microextraction-photometric techniques for determination of sulfite-anions in food products (in the form of HS-DLME) and thiocyanate-anions in human saliva (in the form of DLME-DI) have been developed.

By analyzing the literature data, it is shown that the developed microextraction-photometric techniques for determination of inorganic anions according to a set of chemical-analytical characteristics are better than, or not inferior to, the existing ME techniques.

Key words: dispersive liquid-liquid microextraction, single drop microextraction, inorganic anions, spectrophotometry, optical probe.