

Trends in Phosphorus Determination in Biological and Environmental Objects (Review)

O.A. Zaporozhets, L.S. Zinko*, G.S. Sumarokova

Faculty of Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Str., Kyiv, Ukraine, 01601;
*e-mail: lionelzinko@knu.ua

Received: October 04, 2019; Accepted: November 18, 2019

DOI: 10.17721/moca.2019.175-191

This review covers the advantages of phosphorus determination in environmental objects such as saline and fresh water, soil, human serum and urine, food and fertilizers for the period of 2000-2018 years. Both spectrophotometry and spectrophotometry combined with liquid or solid-phase extraction, flow-analysis system, electrochemical, luminescent and visual test-system are considered. Spectrophotometry stays the most multipurpose method (is capable for analysis of different objects), cost-effective, despite of the rapid progress of electrochemical sensors. Flow-analysis systems are successfully implemented for surface and groundwaters analysis, also for saline water. Complex multicomponent luminescent and voltamperometric systems are used for phosphorus determination in biological matrices, e.g. serum and blood plasma, urine. Test-systems can provide simple and express reactive phosphate monitoring without using of complex devices. Yet the limitation of columns with color band formation is the short range of determined phosphate concentrations; some components of paper-based test-systems are affected by UV radiation.

Keywords: phosphate determination, heteropoly acid, water analysis, biological samples

Сучасні тенденції визначення ортофосфатів в біологічних об'єктах та об'єктах довкілля (Огляд)

О.А. Запорожець, Л.С. Зінко*, Г.С. Сумарокова

Хімічний факультет, Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, Київ, Україна, 01601; *e-mail: lionelzinko@knu.ua

Надійшла: 04 жовтня 2019 р; Прийнята: 18 листопада 2019 р

DOI: 10.17721/moca.2019.175-191

Огляд охоплює опубліковані у період 2000-2018 рр. наукові розробки, присвячені питанню визначення фосфору у об'єктах довкілля (прісних та солоних водах, ґрунтах), біологічних об'єктах (сеча, сироватка крові людини), а також у продуктах харчування та добривах. В огляді розглянуті спектрофотометричні методики визначення, комбіновані з рідинною або твердофазною екстракцією, проточно-інжекційні системи, електрохімічні, флуоресцентні та візуальні тест-методи. Спектрофотометричний метод наразі залишається найбільш універсальним (придатний для аналізу об'єктів різного походження) та доступним, навіть в умовах швидкого розвитку низки електрохімічних сенсорних систем. Проточні системи успішно застосовують для аналізу поверхневих та підземних вод, зокрема і вод з підвищеною солоністю. Для визначення фосфору у таких складних біологічних матрицях, як сироватка або плазма крові, а також сеча, пропонують люмінесцентні або вольтамперометричні сенсори на основі складних багатокомпонентних систем. Запропоновані для визначення неорганічного ортофосфату візуальні тест-системи вигідно відрізняються простотою та експресністю процедури аналізу та відсутністю необхідності використання складної апаратури. Однак, обмеженням використання зручних індикаторних трубок є вузький діапазон визначуваних концентрацій ортофосфату, а недоліком брошурних тест-систем – низька стійкість реагентів до дії ультрафіолетового випромінювання.

Ключові слова: фосфати, гетерополікислота, аналіз води, біологічні зразки

Комфортні умови життя сучасної людини важко уявити без сполук, до складу яких входить елемент фосфор. Він знаходить своє застосування у виробництві добрив, пестицидів, миючих засобів,

регуляторів кислотності, а також антиоксидантних добавок. Екстенсивне споживання населенням та різними галузями виробництва цих сполук призвело до виникнення ряду проблем, зокрема швидкого

виснаження природних запасів фосфору та, через побутові, сільськогосподарські та промислові стоки, одночасного підвищення його вмісту у природних водоймах [1,2]. Значне перевищення природного вмісту загального фосфору ($0.06 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{л}$) [3,4] стимулювало ріст фотосинтезуючих водних мікро- та макроорганізмів у небажаних кількостях, що, в свою чергу, призвело до евтрофування водойми і, вирігідно, до зміни структури та функцій прісних та морських екосистем [5].

Сполуки фосфору також відіграють важливу роль у регулюванні життєвоважливих процесів у організмі людини. Відомо [6,7], що нестача або надлишок сполук фосфору може призвести до появи таких захворювань, як хронічна ниркова недостатність та серцево-судинні хвороби.

Саме тому проблемі визначення неорганічного ортофосфату присвячено окремі розділи аналітичної хімії [8,9], а також велика кількість наукових публікацій, що стосуються розробки сенсорних систем [10-13].

Узагальнений матеріал щодо сучасних методик визначення ортофосфату є найбільш доступним для океанографічних досліджень [14,15]. Втім, для таких об'єктів, як природні води, ґрунти та біологічні рідини необхідно користуватись декількома джерелами для знаходження необхідної інформації. Тому, акцент даного огляду був зроблений на досягненнях аналітичної науки останніх двох десятиріч стосовно питання визначення ортофосфату у поверхневих водах та деяких біологічних об'єктах.

Використання класичних електрохімічних методик для визначення ортофосфату є надійним методом, проте їх застосування у позалабораторних умовах досі залишається відкритим питанням [8]. Перехід до сенсорних систем вбачається вдалим вирішенням даної проблеми. Однак, кожен тип сенсорів володіє набором власних недоліків. До обмежень потенціометричних сенсорів відносять невисоку вибірковість мембран до визначуваного компоненту та складність у визначенні близьких за значенням концентрацій. Вольтамперометричним та амперометричним сенсорам бракує чутливості [11]. Крім того, вибір об'єктів для аналізу з таким типом сенсору є обмеженим [11]. Тому, більшість сучасних наукових розробок присвячено створенню друкованих електродів, в основі роботи яких лежить ферментативне перетворення [10]. До переваг електрохімічних біосенсорів відносять низьку вартість їх виготовлення, високу портативність, здатність до автоматизації та гарну пропускну здатність. При цьому, ризик забруднення є мінімальним [12]. На даний час основним питанням створення таких біосенсорів залишається простота їх конструювання, стійкість до впливу екстремальних умов (наприклад, температури) та час життя. Тому, майбутні розробки спрямовані на створення біоміметичних рецепторів, які

можуть бути адаптовані для використання з відомими техніками (як-от потенціометричний іон-селективний електрод) чи використання рецепторів з інтегрованими сигнальними можливостями, такими як детектування з іммобілізованими флюоресцентними рецепторами, сполученими з оптичними перетворювачами. Для сектору аналізу навколишнього середовища вимагається створення сенсорів, які б дозволили визначати різні концентрації ортофосфату та працювати у складних середовищах, враховуючи потенційний заважаючий вплив багатьох сполук [11].

Для аналізу морських вод найбільш надійними та перевіреними методиками залишаються ті, що використовують спектрофотометричне (СФ) детектування ортофосфату у формі гетерополікислот (ГПК) [15]. Поєднання попереднього магній-індукованого концентрування аналіту з наступним отриманням ГПК та його СФ детектуванням у комірці з довгим оптичним шляхом або проточно-інжекційним аналізом (ПІА) дає можливість досягти чутливості визначення фосфору на рівні наномоль/л. Використання твердофазної екстракції (ТФЕ) у ПІА дозволяє одночасно в межах однієї установки усунути заважаючий вплив хлоридів та провести гідроліз фосфорорганічних сполук, що забезпечує високу надійність визначення у поєднанні з СФ детектуванням.

Більшість сучасних флюоресцентних зондів для визначення ортофосфату є складними синтетичними молекулами, що використовують "turn-off", "turn-on" чи ратіометричний способи детектування [13]. Однак, вони проявляють високу ефективність лише у неводних розчинах. Крім того, їхня вибірковість до фосфат-аніону у присутності $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, аденозиндиортофосфату та аденозинтриортофосфату залишається досить низькою [13]. Жодна з відомих методик не може бути перенесена за межі лабораторії. Тому, створення простих та надійних оптичних методів для вибіркового визначення цільового аніону у водному розчині є перспективним напрямком аналітичної хімії. Передбачається, що вирішення цієї проблеми також зможе наблизити науковців до розуміння природи роботи живих клітин та органів [13].

Співіснуючі форми фосфору у водних об'єктах та способи їх фракціонування. Фосфор у воді існує у різних формах. Згідно [16], розрізняють три типи сполук фосфору: розчинні ортофосфати, поліфосфати та «загальний фосфор». Залежно від цільової сполуки фосфору, що необхідно визначити, застосовують різні типи пробопідготовки: при визначенні розчинних форм фосфору (ортофосфатна кислота та її іони, мета-, піро- та поліфосфати, розчинні фосфоровмісні органічні сполуки) пробу фільтрують крізь найщільніший фільтр. Загальний фосфор визначають для гомогенізованої проби

без попереднього фільтрування. Послідовність операцій для такого аналізу представлено на схемі 1 [17, 18].

Відповідно до нормативних документів України виділяють як окремі такі фосфоровмісні фракції: розчинні фракції фосфору, розчинний ортофосфат [17, 19, 20], ортофосфат після екстрагування, суму фосфору, що гідролізує, та ортофосфату [17].

Згідно даних [21] сполуки фосфору також поділяють на чотири фракції, до яких відносять «реакційний фосфор», «фосфор, отриманий

після кислотного гідролізу», «органічний фосфор» та загальний фосфор. При цьому, відсутня фракція, яку отримують шляхом екстракції. Для кожної окремої фракції пропонують виділяти як розчинну, так і завислу форми. Завислу та розчинну форми фосфору відокремлюють одна від одної фільтруванням крізь мембранний фільтр з діаметром пор 0.45 мкм. Ефективність розділення може бути підвищена завдяки фільтруванню зразка крізь скловолокно. Покроковий аналіз окремих фракцій фосфору наведено на схемі 2.



Схема 1. Постадійний аналіз фракцій фосфору [16], де пункти 1 – необхідна пробо підготовка, 2 – спосіб детектування аналітичного відгуку (AB) відповідно.

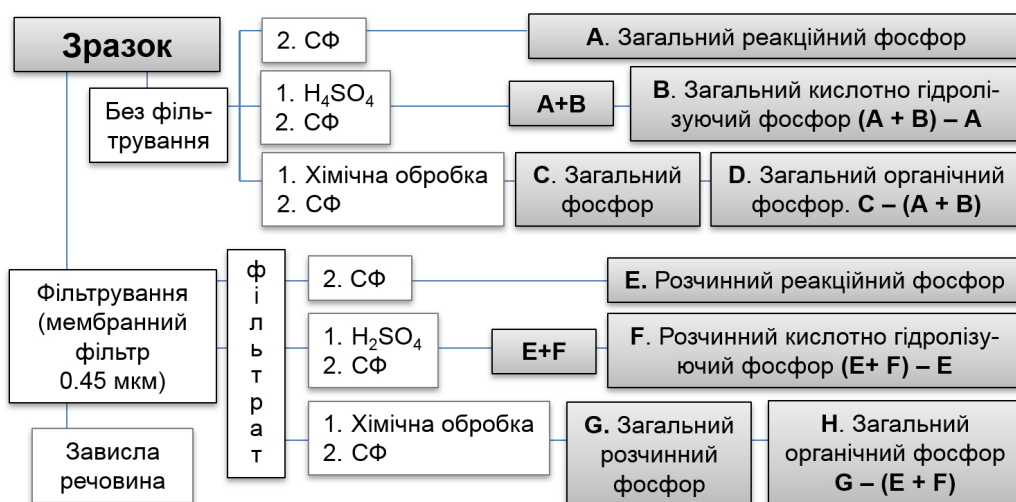


Схема 2. Постадійний аналіз фракцій фосфору [21], де пункти 1 – необхідна пробо підготовка, 2 – спосіб детектування АВ відповідно.

Екстракційно-спектрофотометричне визначення фосфору. Для аналізу природних вод, вміст фосфору у яких знаходиться на рівні 1.5 мг/л (регламентований вміст не має перевищувати 3.5 мг/л [22]), для визначення ортофосфату широко використовується метод рідинної екстракції [23-25]. Як аналітичну форму у цьому випадку використовують подвійні або потрійні металзаміщені ГПК фосфору. Відомо [26-28], що подвійні комплекси екстрагуються краще, ніж потрійні, а відновлені форми ГПК (ГПК(red)) – селективніше, ніж окиснені [23].

Здебільшого, екстракційні методики використовують для визначення ортофосфату у присутності заважаючих компонентів, зокрема кремнію та арсену [24, 25]. Зазвичай, чутливість таких методик не перевищує 1.5 мг PO_4^{3-} /л [23].

Завдяки використанню відновленої 12-молібдофосфатної (МФ) ГПК у водно-ацетонітрильному розчині [28] вдалося підвищити чутливість СФ визначення ортофосфату (0.01-20 мг PO_4^{3-} /л), що, втім, не перевершило результати методики, яка використовує іонний асоціат (ІА) МФ ГПК з малахітовим зеленим (МЗ), екстрагованим у фазу органічних розчинників, для проточної системи (0.3 мкг PO_4^{3-} /л) [29].

Запропоновано СФ методику визначення фосфат-іонів шляхом екстракції окисненої або відновленої форм МФ ГПК з наступним детектуванням молібдену в реекстракті за реакцією з фенолфлуороном у присутності неонулу [27]. При використанні відновленої форми ГПК чутливість визначення зростає у 10 разів (1.9 мкг PO_4^{3-} /л) порівняно з використанням її окисненої форми. Проте, при цьому дещо погіршується відтворюваність методики. Силікати та арсенати за концентрацій $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ М SiO_3^{2-} та $2 \cdot 10^{-6}$ М AsO_4^{3-} не заважають визначенню.

Запропоновано методику СФ визначення фосфат-іонів шляхом вилучення полі ядерних ГПК фосфору $\text{PMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$ ($\text{M}=\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$) у фазу бутилацетату [30]. Аналіз передбачає отримання аналітичної форми шляхом відновлення за м'яких умов гетерополісполук, що містили крім атому фосфору ще й гетероатоми Sb^{3+} та Bi^{3+} . Межа виявлення (МВ) сягає 0.9 мкг PO_4^{3-} /л, що у 10 разів краще, порівняно із СФ методикою [31].

За останні роки значно зріс інтерес до концентрування цільових сполук у мицелярну фазу поверхнево-активних речовин (ПАР) [32, 33]. Процес розділення відбувається за рахунок утворення збагаченої ПАР нової фази при нагріванні розчину. Метод легко комбінується з різними способами детектування та дає можливість концентрувати сполуки різної природи за достатньо м'яких умов.

Зокрема, такий підхід було реалізовано для визначення ортофосфату у природних водах [34]. Екстракція МФ ГПК у мицелярну фазу неіонної ПАР Triton X-45 відбувалася за рахунок солюбілізації

аддукту ГПК з четвертинною амонійною сіллю (ЧАС). Заважаючий вплив арсенатів та силікатів усували додаванням Na_2SO_3 та тартратної кислоти. МВ складала 0.25 мг PO_4^{3-} /л [35]. Метод експресний, продуктивність визначення перевищує 40 зразків за годину. Більш чутливою (1.5 мкг PO_4^{3-} /л) виявилася методика екстракції фосфору у формі змішаної МСФ ГПК у мицелярну фазу неіонної ПАР Triton X-114 [35].

Сорбційно-спектроскопічне визначення фосфору. Завдяки використанню сорбційного концентрування досягаються вищі коефіцієнти розподілу, порівняно із рідинною екстракцією. Додатковими перевагами є заміна токсичних органічних розчинників нетоксичним та зручним у застосуванні сорбентом, що значно спрощує процедуру аналізу. Для концентрування використовують як органічні сорбенти (полімерні смоли (Amberlite XAD)) [36], пінополіуретани (ППУ) [37-39], целюлозні фільтри [40], нафталін [41], декстран [42]), так і неорганічні матриці (силікагель [43-45], активоване вугілля [46], ZrO_2 [47]). Модифікація їхньої поверхні сприяє збільшенню ступеня вилучення цільової сполуки разом зі збільшенням коефіцієнту селективності. Як аналітичну форму використовують подвійні або потрійні різнолігандні ГПК фосфору, а також їхні ІА з катіонними барвниками або ЧАС [48]. Взаємодія на межі розділу фаз відбувається переважно за рахунок іонного обміну та хімічної взаємодії.

Так, у роботі [43] розроблено та адаптовано для використання у водних об'єктах методику твердофазно-спектрофотометричного (ТСФ) визначення ортофосфату у формі МСФ ГПК з використанням органо-мінеральної матриці на основі мезопоруватого силікагелю, поверхню якого модифіковано високомолекулярною ЧАС тетрадециламонію нітратом. Порівняно із подібними сорбційними методиками, що використовують концентрування МСФ ГПК у фазу органічного [39] або мінерального сорбенту [49], розроблена на основі органо-мінерального сорбенту методика [43] має ширший лінійний діапазон визначуваних концентрацій (0.006–0.380 мг PO_4^{3-} /л) та є придатною для визначення ортофосфату на місці відбору проби, що дозволяє уникнути операцій консервування проби та її транспортування до лабораторії. Авторам роботи вдалось досягти межі виявлення на рівні 5.8 мкг PO_4^{3-} /л та значного підвищення селективності щодо аніонів, що за схожих умов утворюють ГПК у розчині (визначенню не заважають ≤ 1.5 мгAs/л (30 гранично допустимих концентрацій (ГДК)), ≤ 28 мгSi/л (3ГДК)).

Визначення ортофосфату у формі іонного асоціату (ІА) гетерополіаніону з органічними барвниками має ряд переваг [38]. Завдяки високим молярним коефіцієнтам поглинання основних барвників, що входять до складу ІА

з гетерополіаніоном, та високої стехіометрії утворених ІА (аналітичні форми зазвичай містять декілька катіонів барвників), отримані сполуки характеризуються високими молярними коефіцієнтами поглинання у видимій ділянці спектру. У роботі [38] для розробки методики визначення ортофосфату як аналітичну форму використано ІА молібдовісмутфосфатної (МВІФ) ГПК з основним барвником кристалічним фіолетовим (КФ). Обрана ГПК відновлюється швидко (впродовж 5-7 хв) і за кімнатної температури. З метою підвищення чутливості методики використовували сорбційне концентрування продукту на поверхню ППУ. Для зниження впливу барвника на величину «холостого досліду» детектування проводили в кислому середовищі. За цих умов у розчині барвник існує у безбарвній молекулярній формі. Однак, за даними авторів, за умов аналізу разом із аналітичною формою вилучався на ППУ ІА Mo^{6+} з КФ. Вплив побічної реакції вдалося нівелювати додаванням винної кислоти. Градувальна залежність за оптимальних умов є лінійною в межах концентрацій 4-76 $\text{мкгPO}_4^{3-}/\text{л}$.

Утворення ІА ГПК з основним барвником безпосередньо у фазі сорбенту успішно використано для розробки методики визначення ортофосфату у роботі [50]. Як матрицю було обрано катіонообмінник КУ-2х8. Встановлено, що положення максимумів у спектрах світлопоглинання ІА у розчині та в твердій фазі співпадають, що свідчить про ідентичність їхнього складу. Чутливість розробленої методики знаходиться на рівні 0.08 $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$. Визначення можливо проводити з об'єму проби 1000 мл. Встановлено, що визначенню 25 мкг фосфору не заважають лужні та лужно-земельні, d-метали, а також рідкоземельні елементи. Дана методика є придатною для аналізу не тільки бутильованої та водопровідної вод, а й об'єктів, що містять відносно високі концентрації ортофосфату, зокрема, харчових продуктів (паштет, мак, масло вершкове, гриби).

У роботі [51] наведено результати дослідження взаємодії молібдокремнієвої ГПК та МФ ГПК з три-н-октиламіном, та наступне вилучення утворених ІА з водного розчину целюлозними фільтрами. Найбільш ефективно вилучення ІА МФ ГПК з три-н-октиламіном спостерігали у випадку використання як сорбенту целюлозних фільтрів, оброблених 2.5%-им розчином парафіну. Детектування АВ проводили безпосередньо на поверхні модифікованих фільтрів за допомогою рентгеноспектрального флюоресцентного аналізу (РСФА). Градувальні залежності для визначення ортофосфату зберігали лінійність в межах концентрацій 0.06–3.7 $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$.

Ще одним прикладом використання целюлозних фільтрів як матриці для концентрування ГПК є робота [52]. Закріплена на поверхні молібдованадієвофосфатна (МВФ) ГПК вступала у

гетерогенно-хемілюмінесцентну реакцію за участю люмінолу. Інтенсивність люмінесценції у діапазоні концентрацій 0.3–4.0 $\text{мкгPO}_4^{3-}/\text{л}$ лінійно зростала зі збільшенням вмісту ортофосфату, заявлена МВ становила 0.3 $\text{мкгPO}_4^{3-}/\text{л}$. Використання катіонної ПАР призводило до збільшення чутливості визначення (0.06 $\text{мкгPO}_4^{3-}/\text{л}$) та розширення діапазону визначуваних концентрацій (0.2–5.2 $\text{мкгPO}_4^{3-}/\text{л}$). Аналіз за розробленою методикою можна проводити у об'єктах з низьким вмістом фосфатів, таких як річкові, морські води та води парових котлів.

Визначення фосфору флюоресцентними методами. Фосфат-аніон не володіє флюоресцентними властивостями, тому для його визначення використовують непрямі методи. Зокрема, у роботі [53] представлено новий флюоресцентний хемосенсор для визначення ортофосфату, в основі якого лежить зв'язування останнього з Fe^{3+} у присутності флюорофору фенантро[9,10-d] імідазол-кумарину (PICA). Введення до флюоресцентної системи інших аніонів, зокрема CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- , SCN^- , CN^- тощо, а також металів Ba^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} тощо, не призводило до помітних змін у спектрах флюоресценції PICA. Таким чином, послідовне гасіння флюоресценції з наступним її відновленням можна було спостерігати лише при додаванні Fe^{3+} та PO_4^{3-} до PICA. Дослідження проводили при pH 7.4 з використанням HEPES буферу. Розроблений хемосенсор є оборотним, «цикли» додавання Fe^{3+} до реагенту з наступним зв'язуванням металу фосфатом можна повторювати більше, ніж три рази. Гарна клітинна проникність молекули PICA та збереження її флюоресценції дає можливість використовувати хемосенсор для визначення Fe^{3+} та PO_4^{3-} у живих клітинах.

Методику визначення ортофосфату, що базується на інгібуванні лужної фосфатази (ЛФ), кон'югованої до катіонного поліфлуорену, описано у роботі [54]. Оскільки флюоресцентний поліелектроліт утворює нестабільні агрегати у водному середовищі, його закріплювали до везискул, отримуючи, таким чином, стабільні наночастинки (НЧ). Для створення біосенсору до модифікованих поліелектролітом везискул приєднували фермент та закріплювали отримані НЧ у золь-гель матрицю. Лінійність АВ від вмісту ортофосфату для іммобілізованих у золь-гель матрицю НЧ зберігалась у діапазоні концентрацій до 5 мМ, МВ становила 370 мкМ.

Перспективними матеріалами для визначення ортофосфату в біологічних рідинах виявились квантові точки (КТ) [55]. Внаслідок взаємодії ортофосфату з сіллю $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ відбувається гасіння флюоресценції КТ CdTe, стабілізованих тіогліколевою кислотою. Показано, що іони SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- не заважають визначенню. Розроблена система дає задовільні результати у випадку

аналізу зразків людської плазми крові [55].

Складніші композити було використано у роботі [56]. Для визначення ортофосфату було синтезовано НЧ срібла, вкриті металорганічною оболонкою, що містить цинк. Завдяки такій будові спостерігали появу FRET-ефекту (ферстерівський переніс енергії), що супроводжувався флюоресценцією у ближньому інфрачервоному діапазоні. Абсолютний квантовий вихід композиту склав 15% при 720 нм. Даний сенсор був використаний для ратіометричного визначення ортофосфату з МВ 6 мкг PO_4^{3-} /л та відносним стандартним відхиленням для 10 паралельних вимірювань не більше 0.6 %.

Електрохімічні методи визначення фосфору.

Здатність фосфоровмісних ГПК до оборотного окиснення-відновлення добре відома та лежить в основі багатьох методів визначення ортофосфату [57-59], а також біоактивних молекул, які можуть утворювати електроактивні асоціати з ГПК [60].

Проблемою створення чутливих мембран для потенціометричного визначення ортофосфату є вилучення іонофору з матриці або його руйнування [61]. Авторами статті [62] розроблено іонофор для потенціометричного визначення ортофосфату на основі комплексу Cu^+ з моноамінофталоціаніном, ковалентно закріпленим до акрилатного полімеру. Лінійний відгук детектора спостерігали у концентраційному діапазоні $4 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л для Na_2HPO_4 , а МВ становила $1,0 \cdot 10^{-9}$ моль PO_4^{3-} /л. Методику успішно апробовано при аналізі підземних, річкових, водопровідних та стічних вод.

Амперометричне детектування ортофосфату у динамічному варіанті аналізу запропоновано у роботі [63]. Визначення ґрунтується на відновленні продукту, утвореного в результаті реакції ортофосфату з молібдатом у кислому середовищі, на скляному карбоновому електроді. У випадку прямого електрохімічного детектування ортофосфату вдалося досягти межі виявлення $10,2$ мкг PO_4^{3-} /л та продуктивності аналізу 70 зразків/год. У разі використання сорбційного концентрування аналіту на поверхні іонообмінної колонки МВ вдалося знизити до $0,54$ мкг PO_4^{3-} /л. Необхідний для попереднього концентрування час не перевищував 2 хв. Обидва підходи перевіряли на сертифікованих стандартних зразках, а також на зразках природних вод.

Для амперометричного визначення ортофосфату запропоновано електроди, модифіковані карбоновими НЧ [64] та полімерами [65]. Завдяки використанню НЧ електрохімічне відновлення ГПК відбувається за нижчого потенціалу за рахунок каталітичних властивостей карбонових НЧ. Обладнана амперометричним детектором автоматична проточна система дає можливість визначати фосфат на рівні 8 мМ з МВ $0,6$ мкМ. Іони SiO_3^{2-} , As^{3+} , As^{5+} , Cu^{2+} , NO_3^- не заважають визначенню.

Електрод, модифікований поліаніліном, легованим ортофосфатною кислотою, запропоновано у роботі [65]. Порівняно з твердофазним електродом, даний електрод демонструє час відгуку, менший за 1 сек, та широкий лінійний діапазон відгуку $0,1$ – $1,0 \cdot 10^4$ мкг PO_4^{3-} /л. МВ ортофосфату з таким електродом становить $0,1$ мкг PO_4^{3-} /л, а час його життя – 40 днів. Електрод може бути використаний для визначення ортофосфату як у морських, так і у річкових та стічних водах.

З метою підвищення вибіркової визначення ортофосфату в роботі [66] запропоновано наносити порувату полімерну плівку на поверхню електроду, що перешкоджає проникненню до неї молекул з молекулярною масою більшою за 100 Да. Додатково даний шар модифікували піруват-оксидазою, що, внаслідок взаємодії з ортофосфатом, продукує H_2O_2 . Визначення проводили у розчині, що містив активатори ферменту та Tris-HCl (pH 7.0) буфер. За цих умов відгук електроду отримували впродовж 20 сек та він був пропорційний концентрації ортофосфату до 40 мг/л, МВ становила $0,02$ мкг PO_4^{3-} /л. Втім, електрод зберігав дані властивості впродовж лише кількох діб.

Більш стабільний електрохімічний відгук для ферменту піруват-оксидази, закріпленої на поверхні електропровідного полімеру, вдалося отримати в роботі [67]. Нанорозмірний полімерний шар, що слугував для закріплення ферменту, отримували шляхом електрохімічного окиснення на графітовому електроді мономеру, що містить карбоксильну групу. Таким чином отримували електрод, рівномірно вкритий шаром ферменту. Як середовище для визначення використовували HEPES буфер та добавки активатора ферменту. Лінійний діапазон визначуваних концентрацій знаходився в межах від $0,1$ до 10 мкг PO_4^{3-} /л, МВ становила $0,03$ мкг PO_4^{3-} /л. Чутливість розробленого біосенсора зберігалась впродовж 1 місяця. Біосенсор було використано для визначення ортофосфату у зразку людської сироватки крові. Результати аналізу знаходилися у відповідності з даними, отриманими з використанням іонної хроматографії.

Паперові друковані електроди дають можливість зменшити вартість одиничного аналізу та є простими для транспортування та використання. Для визначення ортофосфату розроблено електрохімічний сенсор на основі реакції утворення МФ ГПК у присутності медіатора ціаніду феруму [68]. Кількість необхідного для аналізу зразка не перевищувала 5 мкл. Отримання електроду включало три кроки: часткова гідрофобізація за рахунок покриття паперу воском, хімічна модифікація гідрофільної поверхні носія реагентами та друк електродів. Методика характеризується робочим діапазоном

1-30 мгР₄³⁻/л та МВ 0.4 мгР₄³⁻/л [68]. З огляду на відсутність матричного ефекту авторами отримано задовільні результати при визначенні ортофосфату у річкових водах.

Для визначення мікрокількостей ортофосфату запропоновано електрохемілюмінесцентні сенсори. Проте, їх використання обмежене через невисоку вибірковість та низьку доступність реагентів. У роботі [59] за рахунок концентрування ІА МФ ГПК з бутілпродаміном В на поверхню вугільного пастового електроду, спостерігали високий аналітичний сигнал. Відгук сенсора є лінійним у діапазоні концентрацій $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ гР₄³⁻/мл, а заявлена авторами МВ становила $8 \cdot 10^{-11}$ гР₄³⁻/мл. Значний заважаючий вплив спричиняв As⁵⁺, тоді як іони Cu²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, BO₃³⁻, As³⁺, Si⁴⁺ не заважали визначенню.

Проточні методи. На сьогоднішній день найбільш часто застосованими є три варіанти проточних систем: ПІА, послідовний інжекційний аналіз (SIA) та циклічний інжекційний аналіз (ЦІА). У ПІА підготовка проби та визначення аналіту відбувається у безперервному потоці носія. Відмінність, яку вносить SIA – реверс напрямків руху проби та розчинів реагентів, які доповнюють дифузійний масообмін між зоною проби та контактуючими з нею розчинами реагенту більш ефективним конвекційним перемішуванням. У методі ЦІА проводиться змішування оптимізованих об'ємів проби та розчинів реагентів, їх інтенсивне перемішування та витримується необхідна пауза для утворення аналітичної форми [69].

Попереднє концентрування сприяє зниженню МВ та забезпеченню необхідної вибіркової визначення [29]. Концентрування можливо проводити як безпосередньо у потоці носія, так і перед введенням проби у канали приладу. Так, завдяки використанню ПІА для визначення ортофосфату у формі ІА ГПК з МЗ, вдалося досягти межі виявлення фосфору на рівні кількох наномоль/л [29].

Зокрема, у роботі [70] описано твердофазний варіант ПІА з хемілюмінесцентним (ХЛ) детектуванням, в основу якого покладено використання багатошприцевого мультикомунікаційного принципу для введення реагентів. Дериватизація аналіту відбувається безпосередньо у потоці носія з утворенням змішаної МВФ ГПК та наступною сорбцією ГПК у фазу N-вінілпіролідон/дивінілбензол кополімеру, розташованого навпроти віконця фотопомножувача. Серед особливостей розробленої системи можна виділити наступні. Сорбція аналіту дає можливість сполучати реакції, що значно відрізняються за умовами їх проведення. Визначенню ортофосфату не заважає SiO₃²⁻ у значному надлишку. За оптимальних умов динамічний лінійний діапазон знаходився в межах від 15 до 150 мкгР₄³⁻/л для вихідного об'єму визначуваного зразка 1.8 мл.

Межа кількісного визначення (МКВ) становила 12 мкгР₄³⁻/л. Продуктивність системи склала 11 зразків/год. Методику запропоновано для аналізу природних вод.

Проточний ХЛ метод, запропонований у [71], передбачав концентрування аналіту у формі ІА окисненої форми МФ ГПК з цетилтриметиламонієм бромідом (ЦТМАБ) у фазу неполярного С18 сорбенту. ХЛ детектування світла, що утворюється в результаті взаємодії МФ ГПК з лужним розчином люмінолу, реєстрували після елюювання адсорбату сумішшю етанол-сірчана кислота. Лінійність градуовального графіка, отримана на зразках штучної морської води, зберігалась у діапазоні 0.5–18.4 мкгР₄³⁻/л. Межа виявлення розробленого методу становила 0.19 мкгР₄³⁻/л.

На відміну від концентрування ІА МФ ГПК з ЧАС у фазу неполярного сорбенту [72], концентрування відновленої форми МСФ ГПК у фазу полімерного сорбенту (дивінілбензол-вінілпіролідон) виключає довготривалу та енергозатратну стадію утворення ІА. Крім того, завдяки збалансованому співвідношенню двох мономерів, гідрофобного дивінілбензолу та гідрофільного N-вінілпіролідону, вдалось отримати сорбент (макропоруватий кополімер), придатний для кращого вилучення полярних аналітів. У роботі обрано СФ детектування ГПК після елюювання її розчином NaOH. Лінійність градуовальної залежності зберігається в межах 0.3–4.6 мкгР₄³⁻/л. Межа виявлення становила 0.15 мкгР₄³⁻/л. Метод успішно апробовано на зразках морської води.

Візуальні тест-методики. Принцип проведення напівкількісного аналізу здебільшого базується на додаванні необхідних реагентів для проходження індикаторної реакції водному середовищі без стадії концентрування [73] та переноситься на межу розділу фаз, коли використання носія є необхідним [45].

У роботі [74] розроблено підхід до визначення ортофосфату за довжиною кольорової зони МСФ ГПК, утвореної в результаті пропускання розчину ГПК крізь скляну або поліакрилатну трубку, заповнену модифікованими силікагелем або полівінілхлоридом (ПВХ). Як модифікатори використовували діацетат целюлози та бензилцетилдиметиламоній бромід (БЦДАБ) у випадку силікагелю, та суміш БЦДАБ та біфенілу – для ПВХ. Через утворення завислих частинок МСФ ГПК за високих концентрацій ортофосфату (>6 мгР₄³⁻/л) як відновник використовували етанольний розчин аскорбінової кислоти. Показано, що довжина кольорової зони корелює з концентрацією ортофосфату у розчині. Для трубок, заповнених модифікованим силікагелем, потрібний для формування АВ час становив не менше 15 хв. При використанні як наповнювача модифікованого ПВХ час формування кольорової зони вдалось скоротити до 5 хв. Проте, різниця

довжин кольорової зони для близьких концентрації ортофосфату у випадку ПВХ як носія була незначною. Лінійність градувального графіка для силікагелю, модифікованого БЦДАБ, зберігається у діапазоні 3–18 $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$. Підхід успішно реалізовано для визначення ортофосфату у стічних водах.

Приклад тест-системи для визначення ортофосфату з нанесеними на паперовий аркуш реагентами описаний у роботі [75]. Целюлозні волокна формують гідрофільний простір для проходження реакції. Утворення окремих зон забезпечується покриттям основної поверхні паперу гідрофобним агентом. Непокритими залишаються лише необхідні для проходження індикаторної реакції гідрофільні зони. Для закріплення індикаторних реагентів використовували каналний та «брошурний» способи. У першому випадку рідина проходить по чергово крізь усі зони, заповнені різними реагентами, в результаті чого в кінці формується забарвлена ділянка. У другому випадку змішування реагентів відбувається завдяки накладанню різних зон, розміщених з протилежних боків одного паперового аркуша. Детектування АВ проводили за допомогою планарного сканера. З-поміж усіх RGB каналів найбільш чутливим виявилось визначення з використанням червоного каналу. МКВ становить 0.15 $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$. До недоліків системи можна віднести обмеженість використання тест-системи поза межами лабораторії через нестабільність реагентів до дії ультрафіолетового випромінювання.

Авторами розробленого блістерно-колориметричного варіанту експрес аналізу [76] для закріплення аналітичної форми запропоновано тверді носії, зокрема силікагель. Особливістю методу є можливість зміни кількості реагентів у блістерній суміші для забезпечення такої їхньої концентрації, яка необхідна для визначення аналіту, виходячи з його можливого вмісту у об'єкті. Для визначення ортофосфату як аналітичну форму авторами обрано МСФ ГПК та носій силікагель марки ChemapolL 100/400. Об'єм розчину, необхідний для аналізу, не перевищував 3 крапель. Лінійність градувальних залежностей зберігалась у межах концентрацій 0.5–12 $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$. Методику застосовано для визначення ортофосфату у ґрунтових витяжках, сечі, а також солодких напоях.

Розроблено придатну для визначення ортофосфат-іонів в інтервалі концентрацій $3 \cdot 10^{-3}$ – $8 \cdot 10^{-2}$ $\text{мкгPO}_4^{3-}/\text{л}$ тест-шкалу, в основу якої покладено вилучення ІА МВіФ ГПК з КФ на ППУ[39]. Методику апробовано на стандартних розчинах ортофосфату.

Сорбційне концентрування МСФ ГПК у фазу полярного сорбенту (силікагелю), модифікованого тетрадециламонієм нітратом (СГ1) та тринілоктадециламонієм йодидом (СГ2), дозволило отримати готову аналітичну форму для аналізу ортофосфату in vivo [77]. Збільшення

концентрації аналіту у розчині та, відповідно, ГПК на поверхні силікагелю призводило до зміни кольору сорбенту з жовтого до зеленого для СГ2 та з світло-до темно-синього для СГ1. Беручи до уваги оптимальну загальну кольорову відмінність ($\Delta E \geq 10$) для точок тест-шкали, обрано наступні концентрації ортофосфату ($\text{мкгPO}_4^{3-}/\text{л}$): 0; 7.4; 19; 95; 190; 334; 521 (СГ1) та 0; 276; 705; 1532 (СГ2). Підхід реалізовано для аналізу природних вод. Крім того, органомінеральні матриці з іммобілізованими фосфоромісними ГПК є придатними для визначення Sb^{3+} та відновників, наприклад, адреналіну та аскорбінової кислоти [45]. До переваг описаних тест-систем відносять мінімальну кількість стадій та простоту операцій, необхідних для функціоналізації неорганічної матриці.

Висновки

Результати аналізу літератури останнього десятиліття показали, що питання визначення ортофосфатів природних об'єктах досі не втратило своєї актуальності. Найбільш відомою аналітичною формою для визначення ортофосфату залишаються представники класу поліядерних комплексів – гетерополікислоти. Серед наявного різноманіття гетерополікислот зазвичай обирають таку, що відповідає цілям аналізу (умови отримання, природа сполуки (її гідрофобність/гідрофільність), молярний коефіцієнт поглинання). Оскільки попереднє концентрування, що передбачає стадії екстракції або сорбції, зазвичай значно покращує метрологічні характеристики методик, комбіновані методи мають значну перевагу перед прямими методами аналізу. При цьому, сорбційне концентрування дає можливість досягти значних коефіцієнтів розподілу, уникаючи використання токсичних органічних розчинників для селективного вилучення сполук фосфору. Через це досить поширеним стало використання попередньо функціоналізованих органічних та неорганічних матриць. У статичних варіантах аналізу детектування здійснюють безпосередньо у фазі концентрату найбільш зручним методом (твердофазно-спектрофотометричний, рентген-флюоресцентний, спектроскопія дифузного відбиття тощо). Для проточних варіантів більш характерним є «внутрішнє» поєднання концентрування та детектування. Проте, варіанти з попереднім вилученням визначуваної речовини також наводяться у літературі. Однак, найбільш перспективними для швидкого скринінгу вмісту розчинних фосфатів у водних об'єктах тест-методики. Серед усіх носіїв, що обирають для приготування тест-шкал, найбільш популярним серед науковців виявився силікагель. Для таких методик нижні межі визначення знаходяться на рівні концентрацій 0.5 $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$.

Таблиця. Основні характеристики методик визначення ортофосфату у об'єктах різного походження.

Метод	Спосіб детектування	Аналітична форма	Умови визначення	Не заважають визначенню іони/речовини (мМ)	Діапазон визначуваних концентрацій, мгРО ₄ ³⁻ /л	Межа виявлення, мгРО ₄ ³⁻ /л	Об'єкт аналізу	Посилання
Екстракція	СФ	МСФ, МВіФ ГПК	МСФ ГПК: Мо ⁶⁺ 1.3 мМ, Н ₂ SO ₄ 95 мМ, Sb ³⁺ 19 мкМ, Аск 0.019%	SiO ₃ ²⁻ (≤0.010), AsO ₄ ²⁻ (≤0.002)	95–190·10 ⁻⁶	-	Мінеральна, артезіанська, водопровідна води	30
Екстракція у міцелярну фазу		МФ ГПК	H ₂ SO ₄ 0.27 М, Мо ⁶⁺ 0.035 М, ЦТМАБ 0.27 мМ, TritonX-45 0.1 г/л, t=40 °C, t=5 хв	ClO ₂ ⁻ , NO ₂ ⁻ (≤0.5), HCO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ (≤0.4), Cl ⁻ (≤0.7), F ⁻ (≤1.3), SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ (≤0.3), I ⁻ (≤0.2), Ca ²⁺ (≤4.3), Mg ²⁺ (≤4.2), Cd ²⁺ (≤0.9), Pb ²⁺ (≤0.5), Cr ³⁺ (≤1.9), Fe ²⁺ , Fe ³⁺ (≤1.8), Ni ²⁺ , Co ²⁺ (≤1.7), CrO ₄ ²⁻ (≤0.9), VO ₃ ⁻ (<1)	0.25–3.0	0.25	Річкові та стічні води	34
		МСФ ГПК	H ₂ SO ₄ 0.125 М, Мо ⁶⁺ 75 мМ, Triton X-114 0.12%, Аск 25 мМ, Sb ³⁺ 12 мМ	Na ⁺ (≤1.1), K ⁺ (≤0.6), Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ (≤0.4), PO ₃ ²⁻ (≤0.3), Ag ⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ (≤0.2), Cl ⁻ (≤0.7), Cu ²⁺ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ (≤0.4), Mn ²⁺ (≤0.5), Al ³⁺ (≤0.9), Ca ²⁺ (≤0.6), Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , VO ₃ ⁻ (≤0.1), Mg ²⁺ , F ⁻ (≤1), Si ⁴⁺ (<0.07); As ⁵⁺ (<0.01)	(31–3830)·10 ⁻⁷	15·10 ⁻⁷	-	35
СФ	СФ	ІА МФ ГПК зДЗ	Мо ⁶⁺ >0.003 М, ДЗ (0.5–1.0)·10 ⁻⁵ М, рН 2, ацетон 10 мл, нафталін 0.20 г	Si ⁴⁺ (≤0.5 ГДК), As (≤6·10 ⁻⁶)	0.012–0.766	-	Дошова, артезіанська води	41
		МФ ГПК	H ₂ O-CH ₃ CN (50:50v/v), Аск 100 мМ, HCl 1.2 М	Na ⁺ (≤43), K ⁺ (≤26), Mg ²⁺ (≤42), Ca ²⁺ (≤25); V(V) (≤0.20), Fe ²⁺ (≤0.18), NO ₃ ⁻ (≤0.16), NO ₂ ⁻ (≤0.22), SO ₄ ²⁻ (≤0.10), SO ₃ ²⁻ (≤0.13), Si ⁴⁺ (≤0.36), AsO ₄ ³⁻ (≤0.007), HPO ₃ ²⁻ (≤0.013), P ₂ O ₇ ²⁻ (≤0.006)	0.01–20	-	Річкові, морські води	28
СФ, СДВ	СФ, СДВ	МФ, МВФ ГПК	Сорбент: XAD-7, ППУ; МФ ГПК: H ₂ SO ₄ 0.7 М, (NH ₄) ₂ MoO ₄ 0.08%, Sb ³⁺ 0.025 мМ, Аск 0.4%; МВФ ГПК: HNO ₃ 1.2 М, (NH ₄) ₂ MoO ₄ 0.4%, NaVO ₃ 0.12 г/л, Sb ³⁺ 0.5 мМ, Аск 10%	SiO ₃ ²⁻ (≤20 мг/л)	0.12–1.2	0.06	Мінеральна, морська вода	37

Таблиця. Основні характеристики методик визначення ортофосфату у об'єктах різного походження. (продовження)

Метод	Спосіб детектування	Аналітична форма	Умови визначення	Не заважають визначенню іони/речовини (мМ)	Діапазон визначуваних концентрацій, $\text{мг PO}_4^{3-}/\text{л}$	Межа виявлення, $\text{мг PO}_4^{3-}/\text{л}$	Об'єкт аналізу	Посилання
СДВ	СДВ	МФ ГПК(ред), МФ ГПК	Сорбент: PPU ; H_2SO_4 0.12 М, HCl 9 мМ, Mo^{6+} 0.4 мМ, Sn^{2+} 17 мкМ	-	0.006-0.150	0.003	Стандартні розчини	39
ТСФ, ВТ	СФ, ВТ	ІАМВІРГПК з КФ	Сорбент: PPU ; H_2SO_4 0.28 М, Mo^{6+} 0.028 М, V^{5+} 0.02 мМ, Аск 0.02%, винна к-та 0.3 М, КФ 0.1 мМ	Ca^{2+} (≤ 17.5), Mg^{2+} (≤ 29.2), SO_4^{2-} (< 7.3), As^{5+} (< 0.0001), Si^{4+} (< 0.01), NO_3^- (< 1.6), HCO_3^- (< 6.6)	(4-80) · 10 ⁻⁶	4 · 10 ⁻⁶	Водопровідна вода, мінеральні води	38
ТФЕ		МСФ ГПК	H_2SO_4 0.5 М, Mo^{6+} 7.2 мМ, Аск 6 мМ, Sb^{3+} 20 мкМ	ЛМ та ЛЗМ (< 700 мг/л), As^{5+} , Mn^{2+} (< 0.4 нМ), Si^{4+} , NH_4^+ (< 1), Co^{2+} (< 0.001), Cu^{2+} (< 0.1), NO_3^- (< 20), CO_3^{2-} (< 10), Fe^{3+} (< 0.3)	ТСФ 0.006-0.380; ВТ 0.0-0.760	0.006	Озерна, колодязна вода	44
	СФ	МСФ ГПК	H_2SO_4 0.057 М, Mo^{6+} 0.4 мМ, KOH 0.1 М, Sb^{3+} 0.08 мМ, Аск 2 мМ	ЛМ, ЛЗМ (< 1.6), Fe^{3+} (< 0.48), Fe^{2+} (< 0.8), Cr^{3+} (< 0.008), SiO_2 (< 0.048), Co^{2+} (< 0.16), Cu^{2+} (< 0.06), NO_3^- (< 0.22), CO_3^{2-} (< 1.6)	0.008-0.153	0.008	Джерельна вода	49
	ТСФ	ІА МФ ГПК з ОСК	HNO_3 0.4 М, Mo^{6+} 9.6 мМ, ОСК 0.02 %	ЛМ, ЛЗМ, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , V^{5+} , V^{3+} (< 1000 -кратний надлишок для 25 мкг Р)	СФ: 0.8-3.0 ТСФ: 0.08-6.1	СФ: 0.8 ТСФ: 0.08	Харчові продукти, природні води, водопровідна вода	50
	РСФА	ІА МФ ГПК з три-н-октиламіном	Сорбент: целюлозні фільтри з парафіном (2.5%); H_2SO_4 0.2 М, Mo^{6+} 5.6 мМ, три-н-октиламін 0.3 мМ,	-	0.06-3.7	-	-	51
ТХЛ	ХЛ	ІА МВФ ГПК з ДДПБ	H_2SO_4 0.01 М, Mo^{6+} 71 мкМ, V^{5+} 5 мкМ, ДДПБ 1 мкМ	Ca^{2+} (≤ 3.8), Mg^{2+} (≤ 7.1), HCO_3^- (≤ 3.3), Cl^- (≤ 56), SO_4^{2-} (≤ 10), Fe^{3+} , Cu^{2+} (≤ 0.1), As (≤ 0.01 мкМ), Si (≤ 0.0036)	(2-50) · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻⁵	Річкові, морські води, вода парових котлів	52

Таблиця. Основні характеристики методик визначення ортофосфату у об'єктах різного походження. (продовження)

Метод	Спосіб детектування	Аналітична форма	Умови визначення	Не заважають визначенню іони/речовини (мМ)	Діапазон визначуваних концентрацій, $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$	Межа виявлення, $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$	Об'єкт аналізу	Посилання
Люмінесценція	Гасіння ФЛ	Комплекс Fe-PICA	pH 7.4, Fe^{3+} 10 мкМ, PICA 10 мкМ, Fe^{3+} 10 мкМ	Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , HSO_3^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HCO_3^- , NO_2^- , SCN^- , BrO_3^- , CN^- , ClO_4^- (<0.5)	0-29	0.013	Живі клітини	53
Гасіння ФЛ	Поліфлуорен НТМА-PFR з кон'югованою ЛФ	pH 9.2, полімер НТМА-PFR 1.5 мкМ, НТМА-PFR 0.36 мМ, ліпосоми 0.5 мМ, ЛФ 2 Од/мл	-	-	0-475	35	Водні розчини	54
Відновлення ФЛ	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + \text{PO}_4^{3-} + \text{KT}$ (CdTe-TiO ₂ -гліколева кислота)	KT 0.5 мкМ, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0.39 мМ	SO_4^{2-} (>0.025), CO_3^{2-} (>0.21), Cl^- (>7.4)	-	19-228	-	Плазма крові	55
Ратіо-метричний	Срібні нанокластери, вкриті Zn-органічною оболонкою	Ag 6 мМ, pH 6.0	HCO_3^- , NO_3^- , Cl^- , Zn^{2+} , K^+ , Cr^{3+} (<1); SO_4^{2-} , Cd^{2+} , Ca^{2+} (<0.5); CH_3COO^- , Mn^{2+} , Mg^{2+} (<0.2), Al^{3+} (<0.1); Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} (<0.02)	0.095-9.5	0.006	0.006	Мінеральна, водопровідна вода, плазма крові, сеча	56
Потенціометричний	Іонофору наоснові KCu ²⁺	pH 8.0 (XCE)	Cl^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- , Br^- , F^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} (≤ 10)	0.00038-950	9.5·10 ⁻⁵	9.5·10 ⁻⁵	Водопровідна вода, природні води	62
Потенціометричний	PO_4^{3-}	pH 4-8 (XCE)	SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- (≤ 10)	0.095-9500	0.095	0.095	Стічні, річкові, морські, ґрунтові води	67

Таблиця. Основні характеристики методик визначення ортофосфату у об'єктах різного походження. (продовження)

Метод	Спосіб детектування	Аналітична форма	Умови визначення	Не заважають визначенню іони/речовини (мМ)	Діапазон визначуваних концентрацій, $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$	Межа виявлення, $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$	Об'єкт аналізу	Посилання
Амперометрія	Амперометричний	Mo^{6+}	pH 0.5, E=-0.50 В (ХСЕ)	-	31.4-218.5	0.01	Морські води	57
		МФ ГПК	pH 7.2, E=-0.140 В (НКЕ)	As^{5+} , Cl^- , NO_3^- (≤ 0.015)	0.075-3.04	0.075	Добрива	58
		HPO_4^{2-}	Біферментативна система на основі піруватоксидази та амідолази сечовини, pH 7.0, MgCl_2 5 мМ, тіамін пірофосфат 0.6 мМ, флавінаденін-динуклеотид (ФАД) 10 мМ, піровиноградна кислота 1 мМ (ХСЕ)	аскорбінова кислота, сечова кислота, L-цистеїн, ацетамінофен (≤ 0.1)	до 3.8	0.0019	Стандартні розчини	66
		МФ ГПК	Паперовий друкований електрод Mo^{6+} 100 мМ, KCl 100 мМ, H_2SO_4 100 мМ (ХСЕ)	-	до 28.5	0.38	Річкова вода	68
Вольтамперометрія	Електрохімічна люмінесценція	ІА МФ ГПК з Родамін Б	Вугільний пастовий електрод, модифікований бензолем, Pt, Ag(Ag) 0.1 М NaOH, E=1.3 В	Cu^{2+} , Fe^{3+} , BO_3^{3-} (≤ 0.02); Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} (≤ 0.04), Ca^{2+} (≤ 0.03); As^{3+} (≤ 0.01); Si^{4+} ($\leq 0.3 \cdot 10^{-8}$ М); As^{5+} ($\leq 7 \cdot 10^{-12}$ М)	$2 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-11}$		59
	Вольтамперометрія	HPO_4^{2-}	Скляний вугільний електрод з ковалентно закріпленою піруватоксидазою (ХСЕ); E=0.4 В, pH 5-6, піруват 1 мМ, тіамін пірофосфат хлорид 1 мМ, ФАД 0.4 мМ, MgCl_2 2 мМ	аскорбат, глутамат, урат (≤ 0.1)	0.095-9.5	0.029	сироватка крові людини	69

Таблиця. Основні характеристики методик визначення ортофосфату у об'єктах різного походження. (продовження)

Метод	Спосіб детектування	Аналітична форма	Умови визначення	Не заважають визначенню іони/речовини (мМ)	Діапазон визначуваних концентрацій, $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$	Межа виявлення, $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$	Об'єкт аналізу	Посилання
ПІА	СФ	ІА МФ ГПК з МЗ	Екстрагент: бензол-4-метилпентан-2-он (1+2 v/v); H_2SO_4 0.8 М, Mo^{6+} 0.08 М, МЗ 80 мкМ, шв-сть потоку 0.8 мл/хв.	-	до 0.092	$3 \cdot 10^{-4}$	Річкова вода	29
		ІА МФ ГПК(red) + ЦТМАБ	Сорбент: Ser Pak C18 картридж, елюент: H_2SO_4 (0.56 М) / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; H_2SO_4 0.04 М, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.17 г/л, Аск 2.0 г/л, ЦТМАБ 5.0 мг/л, шв-сть потоку 21 мл/хв.	Si (≤ 0.162)	$3 \cdot 46 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-5}$	Морські води	72
ПІА-ТФЕ		МСФ ГПК	HNO_3 0.02 М, Mo^{6+} 9 мМ, KOH 0.1 М, Sb^{3+} 1.2 мМ, Аск 0.01 М, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ 0.05%	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SO_4^{2-} , HSO_3^- , HCO_3^- , ClO_4^- (<10); Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} (<10)	-	$67 \cdot 10^{-6}$	Озерна вода	48
ПІА	ХЛ	МВФ ГПК	H_2SO_4 0.2 М, Mo^{6+} 1.5 мМ, NH_4VO_3 1.5 мМ, NaOH 0.035 М, люмінол 5 мМ, шв-сть потоку 2.2 мл/хв.	Si/P (≤ 500), V/P (≤ 1)	0.015-0.15	0.006	Мінеральна, водопровідна, ставкова, - ґрунтова води	70
		ІА МФ ГПК з ЦТМАБ	Сорбент: Ser Pak C18 картридж, елюент – H_2SO_4 (0.3 М)/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.1 М, 0.6 М NaOH , люмінол 2.0 мМ, H_2SO_4 0.036 М, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.17 г/л, ЦТМАБ 13 мг/л, шв-сть потоку 23 мл/хв.	Si (≤ 0.200)	0.0005-0.018	$2 \cdot 10^{-4}$	Морські води	71

Таблиця. Основні характеристики методик визначення ортофосфату у об'єктах різного походження. (продовження)

Метод	Спосіб детектування	Аналітична форма	Умови визначення	Не заважають визначенню іони/речовини (мМ)	Діапазон визначуваних концентрацій, $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$	Межа виявлення, $\text{мгPO}_4^{3-}/\text{л}$	Об'єкт аналізу	Посилання
ПІА	Амперометричний	МФ ГПК	$E=220 \text{ мВ}$, H_2SO_4 2%, Mo^{6+} 0.004 М, шв-сть потоку 0.9 $\text{мл} \cdot \text{хв}^{-1}$	SiO_3^{2-} , NaCl (≤ 0.7); S^{2-} (≤ 0.06); АМФ, 2-аміноетилфосфонова к-та, гліцерофосфат, феніл фосфат, фітінова кислота (≤ 0.0032)	0.15-3.1	0.01	Поверхневі прісні та солоні води	63
Візуаль-но-тестовий	Візуальний	МСФ ГПК(red)	$E=125 \text{ мВ}$, H_2SO_4 0.1 М, Mo^{6+} 1 мМ, KCl 0.1 М, шв-сть потоку 0.5 $\text{мл} \cdot \text{хв}^{-1}$	As^{3+} , As^{5+} (< 0.067), Cu^{2+} (< 0.016), NO_3^- (< 0.032)	до 7.6	0.6	Водопровідна, річкова, озерна вода	64
			Сорбент: силікагель з БЦДАБ, H_2SO_4 5 н, Mo^{6+} 2 мМ, Sb^{3+} 1 мМ, Аск 5.5 мМ	-	3-18	-	Стічні води	74
		МСФ ГПК(red)	Сорбент: паперові аркуші, просочені реактивами, H_2SO_4 0.33 М, Mo^{6+} 0.126 М, Sb^{3+} 6 мМ, Аск 75 мМ	Si (≤ 0.4)	0.31-3.1	0.15	Поверхневі, ґрунтові, стічні води	75
Блістер-но-копори-метричний	Колори метричний	МСФ ГПК(red)	Силікагель	SiO_3^{2-} , NO_3^- (≤ 0.07), S^{2-} (≤ 0.2), F^- (≤ 3.7), Fe^{3+} (≤ 0.4), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (≤ 0.02)	-	-	Вода, ґрунтові витяжки, сеча, напої	76

Примітки. РІСА – N-(3-(1Н-фенантро[9,10-дїмїдазол-2-їл]фенїл)-2-((4-метил-2-оксо-2Н-хромен-7-їл)окси)ацетамїд, НТМА-РФР–полї{(9,9-біс(6'-N,N,N-триметїламонїй)гексїл)флюорен-фенїлен}бромїд, Аск - аскорбінова кислота, БЦДАБ – бензилцетїлдіметїламонїй бромїд, ВТ – візуально-тестовий, ГПК – гетерополїкіслота, ГПК(red) – відновлена форма ГПК, ДДПБ – додецилпірїдинїй бромїд, ДЗ–діамантовий зелений, ІА – іонний асоціат, КФ – кристалїчний фіолетовий, ЛЗМ – лужноземельні метали, ЛМ – лужні метали, ЛФ – лужна фосфатаза, МЗ– малахітовий зелений, МФ ГПК – 12-молїбдофосфатна ГПК, МВїф ГПК – молїбдовїсмутуофосфатна ГПК, МСФ ГПК – молїбдотїбієвофосфатна ГПК, ОСК – основний синїй К, ППУ – пінополїуретан, РСФА – рентгеноспектральний флюоресцентний аналіз, СДВ – спектроскопія дифузного відбиття, СФ – спектrophотометрія, ТСФ – твердофазна спектrophотометрія, ТХЛ – твердофазна хемїлюмінесценція, ТФЕ – твердофазна екстракція, ХЛ – хемїлюмінесценція, ЦТМАБ – цетїлтриметїламонїй бромїд.

Література

1. Pommer G.; Schröpel R.; Jordan F. Austrag von Phosphor durch Oberflächenabfluss auf Grünland. *Wasser und Boden*. 2001, 53(4), 34-38.
2. Kinniburgh J. H.; Barnett M. Orthophosphate Concentrations in the River Thames. *J. Charter. Inst. Wat. Environ. Manag.* 1997, 11 (3), 178-185.
3. Smith V.H. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems. A global problem. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2003, 10 (2), 126-139.
4. Musatov A.P. Evaluation of aquatic ecosystems in inland water bodies. M: Scientific world, 2001. p. 192.
5. Qin B. Q.; Gao G.; Zhu G. W.; et al. Lake eutrophication and its ecosystem response. *Chin. Sci. Bull.* 2013, 58 (9), 961-970.
6. Martynov S.A., Shamkhalova M.Sh. Hyperphosphatemia in chronic kidney disease. *Medical council.* 2019, 16, 78-85.
7. Hruska K., Mathew S., Lund R.; et al. Cardiovascular risk factors in chronic kidney disease: does phosphate qualify? *Kidney Int. Suppl.* 2011, 121, 9-13.
8. Berchmans S., Issa T.B., Singh P. Determination of inorganic phosphate by electroanalytical methods: A review. *Anal. Chim. Acta.* 2012, 729, 7-20.
9. Ruiz-Calero V., Galceran M. T. Ion-chromatographic separations of phosphorus species: a review. *Talanta.* 2005, 66, 376-410.
10. Villalba M. M.; McKeegan K. J.; Vaughan D. H.; et al. Bioelectroanalytical determination of phosphate: A review. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 2009, 59, 1-8.
11. Warwick C., Guerreiro A., Soares A. Sensing and analysis of soluble phosphates in environmental samples: A review. *Biosens. Bioelectron.* 2013, 41, 1-11.
12. Law al A.T., Adeloju S.B. Progress and recent advances in phosphate sensors: A review. *Talanta.* 2013, 114, 191-203.
13. Zhang D., Cochrane J.R., Martinez A., et al. Recent advances in $H_2PO_4^-$ fluorescent sensors. *RSC Adv.* 2014, 4, 29735-29749.
14. Ma J., Adornato L., Byrne R.H., et al. Determination of nanomolar levels of nutrients in seawater. *Trends Anal. Chem.* 2014, 60, 1-15.
15. Worsfold P.J., Clough R., Lohan M.C.; et al. Flow injection analysis as a tool for enhancing oceanographic nutrient measurements – A review. *Anal. Chim. Acta.* 2013, 803, 15-40.
16. Lur'e Ju. Ju. Analiticheskaja himija promyshlennyh stochnyh vod. M.: Himija, 1984. 448 s.
17. Yakist vody. Vyznachennia fosforu. Spektrometrychnyi metod iz zastosuvanniam amoniiu molibdatu : DSTU ISO 6878:2008. – [Chynnyi vid 01-01-2010]. – K. Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2011.
18. DSTU ISO 11885:2005 (ISO 11885:1996, IDT). Yakist vody. Vyznachennia 33 elementiv metodom atomno-emisiinoi spektrometrii z induktyvno-zv'язanoiu plazmoiu. [Chynnyi vid 2008-01-01]. Kyiv. Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2007.
19. DSTU ISO 10304-1:2003 (ISO 10304-1:1992, IDT). Yakist vodi. Vyznachennia rozchynenykh ftoryd-, khloryd-, nitryt-, ortofosfat-, bromid-, nitrat- i sulfat-ioniv metodom ridynnoi khromatografii. Chastyna 1. Metod dlia malozabrudnenykh vod. [Chynnyi vid 01-07-2004]. Kyiv. Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2004.
20. DSTU ISO 10304-2:2003 (ISO 10304-2:1995, IDT). Yakist vody. Vyznachennia rozchynenykh anioniv metodom ridynnoi ionnoi khromatografii. Chastyna 2. Vyznachennia bromidu, khloridu, nitratu, nitrytu, ortofosfatu ta sulfatu v stichnykh vodakh. [Chynnyi vid 01-07-2005]. Kyiv. Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2005.
21. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. 21st edition. Washington, DC: APHA, 2005. p. 1115.
22. DSanPiN 2.2.4-171-10. Derzhavni sanitarni normy ta pravyla «Hihienichni vymohy do vody pytnoi, Pryznachenoj dlia spozhyvannia liudinoiu». [Chynnyi vid 12-05-2010]. MOZ Ukrainy, 2010.
23. Marczenko Z. Separation and spectrophotometric determination of elements. United States: N. p., 1986.
24. Matsumiya H., Inagaki Y., Hiraide M. Ionic liquid-based extraction of heteropoly molybdic acids for the sensitive determination of Si, P, and As in high-purity iron. *ISIJ Int.* 2012, 52 (1), 101-104.
25. Dubovik D.B., Tikhomirova T.I., Ivanov A.V. Determination of silicon, phosphorous, arsenic, and germanium as heteropoly acids. *J. Analyt. Chem.* 2003, 58 (9), 802-819.
26. Alimarin I.P., Sudakov F.P., Klitina V.I. The extraction of heteropoly-compounds and its application in inorganic analysis. *Russ. Chem. Rev.*, 1965, 34 (8), 574-584.
27. Vishnikina E.V., Vishnikin A.B., Chmilenko F.A. Extraction-photometric determination of phosphate by means of 12-molybdophosphate. *J. Water Chem. Technol.* 2003, 25 (6), 541-548.
28. Ueda T., Hojo M., Shimizu K. Determination of phosphorus based on the formation of a reduced Keggin-type 12-molybdophosphate complex in an aqueous-organic solution. *Anal. Sci.* 2001, 17 (12), 1431-1435.
29. Motomizu S., Oshima M. Spectrophotometric determination of phosphorus as orthophosphate based on solvent extraction of the ion associate of molybdophosphate with malachite green using flow injection. *Analyst.* 1987, 112 (3), 295-300.
30. Vishnikin A.B., Vishnikina E.V., Chmilenko F.A. Jekstrakcionno-fotometricheskoe opredelenie ortofosfat-ionov s ispol'zovaniem metallzameshennykh geteropolikompleksov $PMeMo_{11}O_{40}^{6-}$ ($Me=Bi^{3+}, Sb^{3+}$). *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2008, (1), 13-16.
31. Luzovitska Y., Osadcha N.M., Artemenko V.A. Analysis of factors of nutrient composition formation in water of the Desna River by total and difference mass residual curves. *Hydrology, hydrochemistry and hydroecology.* 2017, 1 (44), 85-94.
32. Giokas D. L., Paleologos E.K., Tzouwara-Karayanni S.M.; et al. Single-sample cloud point determination of iron, cobalt and nickel by fia-flame atomic absorption spectrometry-application to real

samples and certified reference materials. *J. Anal. At. Spectrom.* 2001, (16), 521-526.

33. Sreenivasarao K.; Doyle F. Solubility constants of salts of selected metal ions and anionic C12 surfactants. *Sep. Purif. Technol.* 1997, (12), 157-164.

34. Katsaounos C.Z., Giokas D.L., Vlessidis A.G., et al. The use of surfactant-based separation techniques for monitoring of orthophosphate in natural waters and wastewater. *Sci. Total Environ.* 2003, (305), 157-167.

35. Afkhami A.; Norooz-Asl R. Cloud point extraction for the spectrophotometric determination of phosphorus(V) in water samples. *J. Hazard. Mater.* 2009, (167), 752-755.

36. Tihomirova T.I., Kuznecov M.V., Dubovik D.B., et al. Preconcentration of arsenic(V) as molybdoarsenic heteropoly acid by dynamic sorption. *J. Anal. Chem.* 2000, 55 (9), 846-850.

37. Medveckij A.V., Tihomirova T.I., Cizin G.I., et al. Sorption-spectroscopic determination of phosphates in waters as molybdenum heteropoly acids. *J. Anal. Chem.* 2003, 58 (9), 841-844.

38. Starova T.V., Vishnikin A.B., Tsiganok L.P. Sorption-spectrophotometric and visual test determination of phosphates as an ion associate of 11-molybdobismuthophosphate with Crystal Violet. *Method and Object Chemical Analysis.* 2007, 2 (2), 162-168.

39. Suhan V., Trohimenko O., Klokova Z. Quantitative measurements in sorption-spectroscopic analyse with application of polyurethane foams and. Taras Shevchenko National Univ. *Chim. Bull.* 2006, (43), 16-18.

40. Zui O.V., Takahashi H., Hori T., et al. Luminol chemiluminescence under interaction with heteropoly acids. *Talanta.* 2009, 78 (3), 1185-1189.

41. Trokhimenko O.M., Sotnik T.V., Nabivanets B.I. Spectrophotometric determination of phosphorus (V) as ionic associate of molybdophosphate with brilliant green. *Ukr. Chem. J.* 2002, 68 (6), 87-90.

42. Heckmann H.-J. Highly sensitive flow analysis determination of orthophosphate using solid phase enrichment of phosphor-molybdenum blue without need for organic solvents in elution. *Anal. Chim. Acta.* 2000, 410 (1-2), 177-184.

43. Zaporozhec O.A., Zin'ko L.S., Kachan I.A. Solid-phase-spectrophotometric and test determination of simultaneously present phosphorus forms (phosphorus speciation) in water. *J. Anal. Chem.* 2007, 62 (12), 1146-1150.

44. Zaporozhets O.A., Kachan I.A., Zinko L.S. The solid-phase reagents on the base of heteropolyacids and their ion associates immobilized onto silica. *Kharkov Univ. Bull. Chem. Series.* 2007, 770, 15 (38), 155-162.

45. Kachan I.A., Zaporozhec O.A., Zin'ko L.S., et al. Tverdofazno-spektrofotometricheskoe opredelenie vosstanovitelej v rastvore po reakcii obrazovaniya «sinej» geteropolikisloty. *Method and Object Chemical Analysis.* 2006, 1 (2), 127-131.

46. Kubota T., Yamaguchi T., Okutani T. Determination of arsenic content in natural water by graphite

furnace atomic absorption spectrometry after collection as molybdoarsenate on activated carbon. *Talanta.* 1998, 46 (6), 1311-1319.

47. Yuchi A., Ogiso A.; Muranaka S. Preconcentration of phosphate and arsenate at sub-ng ml⁻¹ level with chelating polymer-gel loaded with zirconium (IV). *Anal. Chim. Acta.* 2003, 494, (1-2), 81-96.

48. Karapetjan Z.A. Ionnye associaty molibdenovyh geteropolikislot fosfora, mysh'jaka i kremniya s trifenilmetanovymi osnovnymi krasiteljami i ih ispol'zovanie v fotometricheskom analize : diss. kand. him. nauk : 02.00.02 / In-t obshej i neorganicheskoy himii Akad. Nauk Armjanskoj SSR. Erevan, 1984. 187 l.

49. Mytsuk O.A., Midianyi S.V., Mytsuk R.D. Sorbtsiino-fotometrychne vyznachennia fosforu v pryrodnykh vodakh. *Naukovyi visnyk LNUVMBT imeni S.Z. Hzhyskoho.* 2010, 12, 3 (45) 4, 233-236.

50. Kostenko E.E., Butenko E.N., Maksimenko E.V. The interface spectrophotometric determination of phosphorus in the manner of ion association molybdophosphoric heteropolyacid with base blue K-Ky-2×8. *Method and Object Chemical Analysis.* 2015, 10 (3), 135-142.

51. Medvetsky A.V., Tichomirova T.I., Sorokina N.M., et al. Preconcentration of phosphate and silicate ions on cellulose filters as hydrophobic ion associates of heteropoly acids with tri-n-octylamine. *Vestn. Mosk. Un-ta. Himija.* 2004, ser. 2., 45 (4), 250-254.

52. Zui O.V., Birks J.W. Trace analysis of phosphorus in water by sorption preconcentration and luminol chemiluminescence. *Anal. Chem.* 2000, 72 (7), 1699-1703.

53. Zhao B., Liu T., Fang Y., et al. A new selective chemosensor based on phenanthro[9,10-d]imidazole-coumarin with sequential "on-off-on" fluorescence response to Fe³⁺ and phosphate anions and its application in live cell. *Sensors and Actuators B.* 2017, 246, 370-379.

54. Kahveci Z., Martínez-Tomé M.J.; Mallavia R., et al. Fluorescent biosensor for phosphate determination based on immobilized polyfluorene-liposomal nanoparticles coupled with alkaline phosphatase. *Appl. Mater. Interfaces.* 2016, 9 (1), 136-144.

55. Borse V., Jain P.; Sadawana M., et al. 'Turn-on' fluorescence assay for inorganic phosphate sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2016, 225, 340-347.

56. Cong D.; Yang C.-X.; Yan X.-P. Ratiometric fluorescent detection of phosphate in aqueous solution based on near infrared fluorescent silver nanoclusters/metal-organic shell composite. *Anal. Chem.* 2015, 87 (22), 11455-11459.

57. Jońca J., Fernández V.L., Thouron D., et al. Phosphate determination in seawater: Toward an autonomous electrochemical method. *Talanta.* 2011, 87, 161-167.

58. Berchmans S., Karthikeyana R., Gupta S., et al. Glassy carbon electrode modified with hybrid films containing inorganic molybdate anions trapped in or-

ganic matrices of chitosan and ionic liquid for the amperometric sensing of phosphate at neutral pH. *Sensors and Actuators B*. 2011, 160, 1224–1231.

59. Xue Y., Zheng X., Li G., et al. Determination of phosphate in water by means of a new electrochemiluminescence technique based on the combination of liquid–liquid extraction with benzene-modified carbon paste electrode. *Talanta*. 2007, 72 (2), 450–456.

60. Panasjuk N.V., Tkachuk A.O., Tkach V.I., et al. 12-molibdofosforna kyslota yak analitychnyi reagent na orhanichniy kation vitaminu. *Visnyk Dnipropetrovskoho universytetu. Seriya «Khimii»*. 2011, 17, 168–172.

61. Kim H.-Jin.; Hummel J.W.; Birrell S.J.; Suduth K.A. Evaluation of Phosphate Ion-Selective Membranes for Real-time Soil Nutrient Sensing. ASAE Annual International Meeting : agricultural and biosystems engineering conference proceedings and presentations, 17-20 July, 2005. Tampa: Florida. Iowa State University Digital Repository, 2005. p. 1-12.

62. Abbas M.N.; Radwan A.L.A., Nooredeen N.M.; et al. Selective phosphate sensing using copper monoamino-phthalocyanine functionalized acrylate polymer-based solid-state electrode for FIA of environmental waters. *J. Solid State Electrochem.* 2016, 20 (6), 1599–1612.

63. Udnan Y., McKelvie I.D., Grace M.R., et al. Evaluation of on-line preconcentration and flow-injection amperometry for phosphate determination in fresh and marine waters. *Talanta*. 2005, 66 (2), 461–466.

64. Talarico D., Cinti S., Arduini F., et al. Phosphate detection through a cost-effective carbon black nanoparticle-modified screen-printed electrode embedded in a continuous flow system. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49 (13), 7934–7939.

65. Huang Y., Ye Y., Zhao G., et al. An all-solid-state phosphate electrode with H_3PO_4 doped polyaniline as the sensitive layer. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017, 12, 4677–4691.

66. Mizutani F., Yabuki S., Sato Y., et al. Amperometric determination of pyruvate, phosphate and urea using enzyme electrodes based on pyruvate oxidase-containing poly(vinyl alcohol)/polyion complex-bilayer membrane. *Electrochim Acta*. 2000, 45 (18), 2945–2952.

67. Rahman Md. A.; Park D.-S.; Chang S.-C.; et al. The biosensor based on the pyruvate oxidase modified conducting polymer for phosphate ions determinations. *Biosens. Bioelectron.* 2006, 21(7), 1116–1124.

68. Cinti S. Talarico D., Palleschi G., et al. Novel reagentless paper-based screen-printed electrochemical sensor to detect phosphate. *Anal. Chim. Acta*. 2016, 919, 78–84.

69. Mozzhukhin A.V.; Moskvina A. L.; Moskvina L. N. Stepwise injection analysis as a new method of flow analysis. *J. Anal. Chem.* 2007, 62 (5), 475–478.

70. Morais I. P.A.; Miró M.; Manera M.; et al. Flow-through solid-phase based optical sensor for the multisyringe flow injection trace determination of orthophosphate in waters with chemiluminescence detection. *Anal. Chim. Acta*. 2004, 506 (1), 17–24.

71. Liang Y.; Yuan D.; Li Q.; et al. Flow injection analysis of ultratrace orthophosphate in seawater with solid-phase enrichment and luminol chemiluminescence detection. *Anal. Chim. Acta*. 2006, 571 (2), 184–190.

72. Liang Y.; Yuan D.; Li Q.; et al. Flow injection analysis of nanomolar level orthophosphate in seawater with solid phase enrichment and colorimetric detection. *Mar. Chem.* 2007, 103 (1-2), 122–130.

73. Colorimetric determination of phosphate (VI-SOCOLOR® alpha Phosphate). Macherey-Nagel : website. URL: <http://www.mn-net.com/tabid/5038/default.aspx> (date of application: 11.06.2019).

74. Kiso Y., Kuzawa K.; Saito Y.; et al. A spot test for aqueous phosphate by color band formation. *Anal. Bioanal. Chem.* 2002, 374 (7-8), 1212–1217.

75. Jayawardane B.M., McKelvie I.D., Kolev S.D. A paper-based device for measurement of reactive phosphate in water. *Talanta*. 2012, 100, 454–460.

76. Knyazev D.A., Zhevnerov A.V., Ivanov V.M.; et al. Blister-colorimetric determination of phosphate ions in water, agricultural samples, and biological samples. *J. Anal. Chem.* 2007, 62 (1), 37–41.

77. Zaporozhets O.A., Kachan I.A., Zinko L.S. Interaction of molybdo-phosphoric and molybdo-antimono-phosphoric heteropoly acids with silica gels modified with aliphatic and heterocyclic quaternary ammonium salts. *Ads. Sci. Technol.* 2011, 29 (3), 319–330.