



Київська Конференція
з Аналітичної Хімії
Сучасні Тенденції
2015



Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії **Сучасні Тенденції** **2015**

Book of Abstracts
Kyiv Conference on analytical chemistry
Modern Trends
2015

*Присвячена 110-річчю від дня народження
видатного українського хіміка-аналітика
академіка Анатолія Кириловича Бабка*

7-9 жовтня 2015, Київ

Забезпечення безперебійної роботи приладів та максимальної продуктивності Вашої лабораторії



Agilent Technologies

Authorized Distributor

Постачання витратних матеріалів, запасних частин для хроматографічного та спектрометричного устаткування різних виробників

- Своєчасна діагностика обладнання, правильний підбір необхідних матеріалів та своєчасне постачання
- Склад запасних частин і витратних матеріалів
- Швидке, чітке реагування на запити користувачів

Газова хроматографія та хромато-мас-спектрометрія

- Колонки для газової хроматографії і хромато-мас-спектрометрії
- Вставки в інжектор хроматографа (лайнери)
- Пастки, системи очищення газів
- Шприци для введення проб в хроматограф
- Ферули для капілярних колонок
- Флакони (віали) для автосамплеру й зберігання проб
- Прокладки (септи) для випарників

Рідинна хроматографія та хромато-мас-спектрометрія

- Колонки для ВЕРХ
- Приналежності для рідинної хроматографії
- Приналежності для фільтрування елюента і проб

Спектрометрія

- Запасні частини, приладдя для атомно-абсорбційних спектрофотометрів
- Запасні частини, приладдя для ІЧ-Фур'є, УФ-ВИД спектрофотометрів

Пробопідготовка

- Система твердофазної екстракції
- Картриджі з сорбентами для твердофазної екстракції
- Набори Agilent SampliQ QuEChERS

**АНАЛІТИЧНЕ ОБЛАДНАННЯ.
ВИТРАТНІ МАТЕРІАЛИ. ЗАПАСНІ ЧАСТИНИ.
ПОСТАВКИ. НАВЧАННЯ. СЕРВІС.**

ТОВ "АЛСІ-ХРОМ"

вул. Івана Кудрі, 22/1, офіс 70, Київ, 01042
тел.: (44) 521-95-40, факс: (44) 521-95-35
e-mail: lab@alsichrom.com
www.alsichrom.com





Київська Конференція
з Аналітичної Хімії
Сучасні Тенденції
2015



Тези доповідей **Київської Конференції з аналітичної хімії** **Сучасні Тенденції** **2015**

Book of Abstracts
Kyiv Conference on analytical chemistry
Modern Trends
2015

*Присвячена 110-річчю від дня народження
видатного українського хіміка-аналітика
академіка Анатолія Кириловича Бабка*

Організаційний комітет

Співголови:

Запорожець О.А. – д.х.н., професор, завідувача кафедрою аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка
Волков С. В. – директор Інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ, д.х.н., професор, академік НАН України
Гончарук В.В. - директор Інституту колоїдної хімії і хімії води НАНУ, д.х.н., професор, академік НАН України

Члени організаційного комітету:

Антонович В.П. – д.х.н., професор, зав.відділом аналітичної хімії та фізико-хімії координаційних сполук Фізико-хімічного інституту ім.О.В. Богатського НАН України
Георгієвський В.П. – член-кор. НАН України (аналітична хімія), д.х.н., професор
Слободяник М.С. – член-кор. НАН України, д.х.н., професор, зав. кафедрою неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка
Холін Ю.В.- д.х.н., професор, зав. кафедрою, проректор Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна
Копілевич В.А. - д.х.н., професор, зав. кафедрою аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води Національного університету біоресурсів і природокористування України
Максін В.І. -- д.х.н., професор кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води Національного університету біоресурсів і природокористування України
Воловенко Ю.М. - д.х.н., професор, зав. кафедрою, декан хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка,
Сухан В.В. – д.х.н., професор кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка
Куліченко С.А. – к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка
Тананайко О.Ю. – к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка
Назаренко А.Ю. – д.х.н., професор Buffalo State College (США).
Тодрадзе Г.О. – к.х.н., доцент Тбіліського державного університету імені Іване Джавахішвілі (Грузія)

Вчений секретар – к.х.н., доц. Кеда Тетяна Євгенівна (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

Локальний комітет:
к.х.н. Іщенко М.В.
к.х.н. Кобилінська Н.Г.
к.х.н. Коноплицька О.П.
к.х.н. Лелюшок С.О.
к.х.н. Линник Р.П.
к.х.н. Старова В.С.
к.х.н. Трохименко О.М.
кх.н., доц. Смик Н.І.
к.х.н. Верба В.В.

Воловенко О.Б.
Гнатюк Т.В.
Гузій Н.Є.
Левчик В.М.
Паустовська А.С.
Сумарокова Г.С.
Тарасенко О.Ю.
Цирульнева Ю.В.
Чемний А.Я.

ГЕНЕРАЛЬНИЙ СПОНСОР



**“АЛСИ-ХРОМ” – Ваш надійний
професійний партнер у вирішенні
аналітичних завдань лабораторії**

Анатолій Кирилович Бабко був і залишається АНАЛІТИКОМ №1

*(з виступу завідуючої кафедри аналітичної хімії
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
проф. Запорожець Ольги Антонівни)*

В жовтні 2015 року українська наукова спільнота святкує 110 років від дня народження видатного українського вченого, талановитого педагога Анатолія Кириловича Бабка, засновника кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Бабко А.К. стоїть серед українських вчених хіміків, поряд із В.О. Кістяківським, А.В.Думанським, А.І.Кіпріановим, Ю.К.Делімарським, імена яких складають гордість української хімічної науки. Академік І.В. Тананаєв у своїх спогадах писав, що, на його думку, Анатолій Кирилович Бабко був і залишається АНАЛІТИКОМ №1.

Свою кар'єру у хімії А.К.Бабко почав, вступивши у 1922 р. на хіміко-технологічний факультет Київського політехнічного інституту, де захопився аналітичною хімією. Його вчителем став видатний вчений і педагог завідувач кафедрою аналітичної хімії Микола Олександрович Тананаєв, якого в свій час (у 1908 р.) на хімічний факультет КПІ запросив Л.А.Писаржевський. В цей час зусиллями Тананаєва М.О. на хімічному факультеті була введена спеціалізація з аналітичної хімії.

На думку друга і колеги, а в майбутньому також академіка І.В.Тананаєва (племінника М.О.Тананаєва), однією із причин захоплення А.К.Бабка аналітичною хімією було те, що лекції М.О.Тананаєва для студентів другого курсу з аналітичної хімії не були, як тоді було прийнято, простими коментарями до практичних занять з якісного і кількісного аналізу, а містили розроблені вченим основи аналітичної хімії як наукової дисципліни. М.О.Тананаєв тоді поставив аналітичну хімію на зовсім інші рейки порівняно із іншими вузами країни. Самих кафедр аналітичної хімії було дуже мало; кількість їх почала зростати, завдяки зокрема створенню М.О.Тананаєвим краплинного (дробного) методу аналізу. Нажаль, ця спеціальність не могла довго проіснувати у програмі інституту технологічного профілю. Втім за півтора десятка років її існування М.О.Тананаєву вдалось підготувати цілу плеяду високопрофесійних хіміків-аналітиків, окрасою яких був А.К.Бабко.

Після закінчення інституту А.К. був залишений викладачем при кафедрі аналітичної хімії, де завдяки М.О. Тананаєву панувала творча атмосфера. В двадцяті-тридцяті роки кафедра аналітичної хімії була найбільшим дослідницьким центром, в якому сформувався як хімік-аналітик А.К. Бабко. Слід зазначити, що А.К.Бабко не йшов у фарватері чиїхось думок у науці, хоч би якими авторитетними вони не вважалися, він до всього ставився з виваженою критикою і, як правило, знаходив свої власні оригінальні рішення. Ось чому, будучи плоть від плоті школи Н.А.Тананаєва, він швидко згодом став на свої власні ноги, намацавши нові шляхи розвитку аналітичної хімії як науки .

У 1934 р Бабко А.К. перейшов на кафедру аналітичної хімії Київського університету, де працював доцентом. З 1937 р він одночасно



М.О. Тананасєв завідувач кафед-
рою аналітичної хімії КПІ (1921-
1938), завідувач кафедрою
Уральського політехнічного
інституту (Свердловськ) (1938-
1959). Основні праці: «Весовой
анализ», «Объемный анализ»,
«Капельный анализ» и
«Теоретические основы анали-
тической химии», «Дробный ана-
лиз», «Бесстружковый метод».



І.В.Тананасєв, академік
АН СРСР, академік РАН,
д.х.н., проф. ІЗНХ АН СРСР,
Москва ,
1922-1934 р.р. – хімічний фа-
культет КПІ,

працював в Інституті загальної та неорганічної хімії АН УРСР. У 1937 р А.К. захистив кандидатську, а в 1940 р - докторську дисертацію "Вивчення процесів комплексоутворення до застосування внутрішньокмплєкських сполук у колориметрії". З 1941 р. і до кінця життя А.К.Бабкоодночасно керував відділом аналітичної хімії Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР. За видатні заслуги в розвитку аналітичної хімії та хімії координаційних сполук Анатолія Кириловича було обрано в 1948 р. членом-кореспондентом, а в 1957 - дійсним членом Академії наук УРСР.

Величезною заслугою Анатолія Кириловича є створення ним Київсь-
кої школи хіміків-аналітиків, до якої ввійшли відомі вчені А.Т. Пилипенко,
І.В. П'ятницький, Б.Й. Набиванець, Ф.Г. Жаровський, М.М. Тананайко,
М.Й. Штокало, В.В. Лукачина, О.П. Рябушко О.П., Л.І. Дубовенко, Н.М. Лу-
ковська, В.В. Сухан В.В., І.О.Калініченко та багато інших.

Важко переоцінити той внесок, що А.К. Бабко зробив у хімію кмпле-
кських сполук – основу сучасної хімії взагалі. А.К. Бабко очолював Наукову
раду з хімії комплексних сполук НАН України, був членом комісії з аналіти-
чної хімії Міжнародного союзу з чистої та прикладної хімії (IUPAC). Особ-
ливе місце у творчій спадщині вченого займає розробка фізико-хімічних
методів дослідження комплексних сполук у розчині: він запропонував ме-
тоди визначення складу та стійкості комплексів, на багатьох системах екс-
периментально підтвердив, сформульовані Б'єррумом принципи ступінча-
стої дисоціації комплексів у розчинах, розробив основні підходи до ви-
вчення та застосування в аналізі різнолігандних комплексів, йому нале-
жать перші спроби встановлення кореляцій між стійкістю комплексів та
основними характеристиками центрального іону та лігандів. Класичні

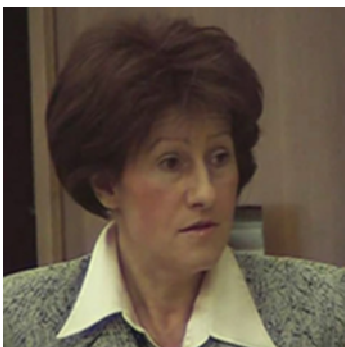
форми фізико-хімічного аналізу виникли у боротьбі з чисто препаративними методами в хімії простих сполук. Загальновідомо, що застосування препаративного методу має суттєві обмеження у випадку існування у розчині у динамічній рівновазі кількох співіснуючих форм елементу. Для таких систем, а також для визначення констант стійкості комплексних сполук метод фізико-хімічного аналізу є, безсумнівно, більш цінним. Сьогодні цей напрямок отримав подальший розвиток у роботах, виконаних під керівництвом зав.кафедрою аналітичної хімії проф. Досліджуються закономірності комплексоутворення не тільки у розчині, а й на межі розділу фаз «іммобілізований ліганд (іонний асоціат)/розчин солі металу». Важливим аспектом залишається застосування сучасних інструментальних методів для дослідження співіснуючих форм металів, зокрема у природних водах. Новий розвиток отримали роботи по дослідженню різнолігандних комплексів, зокрема для визначення аніонів флуоресцентним методом. Кафедра сьогодні забезпечена необхідним для такого роду досліджень високочутливим обладнанням, якого не вистачало у часи А.К.Бабко, а саме сучасні УФ/Вид та ІЧ-Спектрометри, люмінесцентний спектрометр, ПААС і ЕТААС-спектрометри, вольтамперометричне обладнання. Для студентів ОКР Магістр хімії викладаються спецкурси, що включають лекції і лабораторний практикум: Дослідження комплексоутворення сучасними методами, Співіснуючі форми іонів металів у водах. Опубліковано відповідні навчальні посібники.

Під керівництвом А.К.Бабко розроблені основи хемілюмінесцентного методу аналізу, які було викладено у монографії у співавторстві з Л.І.Дубовенко і Н.М.Луковською. Цей напрямок отримав подальший розвиток у роботах його учнів Дубовенко Л.І., Луковської Н.М., Калініченко І.О., А.В.Терлецької та ін. Захищено понад 20 кандидатських дисертацій. Цей метод продовжує активно розвиватись, як на кафедрі аналітичної хімії КНУ (керівник проф. О.А.Запорожець), так і у Відділі аналітичної хімії і радіохімії ІКХіХВ НАНУ (керівники к.х.н. с.н.с. Терлецька А.В. та д.х.н.,с.н.с. Зуй О.В.).

Сьогодні цей напрямок отримує нове життя завдяки винайденню нових хемілюмінесцентних індикаторів, а також застосуванню, так званих твердофазних реагентів, і перенесенню хемілюмінесцентних реакцій на межу розділу фаз «розчин аналіту/іммобілізований на твердій матриці індикатор». Такий підхід сприяв зростанню чутливості і вибірковості методу. Слід зазначити, що першу на теренах СНД докторську дисертацію, яка присвячена застосуванню гетерогенних хемілюмінесцентних реакцій в аналізі захистив Зуй О.В. У співавторстві з акад. НАНУ Гончаруком В.В. він опублікував монографію: Гетерогенно-хемилуминесцентный анализ в определении нанограммовых количеств анионов. – К.: 2013.

Про значення робіт Анатолія Кириловича для оптичних методів аналізу можна коротко сказати таким чином: він перетворив їх із мистецтва у науку. Від прописів методик хіміки-аналітики перейшли до свідомого вибору умов проведення реакцій. На основі виявлених закономірностей, а також нових даних щодо хімізму реакцій було написано монографію (у співавторстві з А.Т. Пилипенко) "Колориметрический анализ" (1951 г.). На відміну від закордонних монографій того часу, всі методики були обґрунтовані фізико-хімічними характеристиками реакцій і хімічними властивостями забарвлених сполук.

Сьогодні спектрометричні методи отримали подальший розвиток не тільки в аспекті цілеспрямованого пошуку та застосування нових органічних реагентів, оптимізації умов вибіркового визначення, а й у розробці комбінованих методів, що включають застосуванням адсорбційно іммобілізованих на твердих матрицях органічних реагентів для вилучення і концентрування аналіту з наступним його спектрометричним детектуванням безпосередньо у фазі концентрату (твердофазна спектрометрія, спектроскопія дифузного відбиття, сорбційно-флуоресцентний метод тощо).



Цей підхід було розроблено в докторській дисертації Запорожець О.А. "Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу"(2003 р.)і розвинено у роботах її учнів. На цю тему за останні 15 років захищено 14 кандидатських дисертацій. Сучасні підходи й методологія спектрофотометричних і флуоресцентних методів, в тому числі комбінованих, викладено в кількох навчальних посібниках у співавторстві з доц. Зінько Л.С.

Ще вчитель А.К.Бабко М.О.Тананаєв наголошував, що „виробництву необхідні **ЕКСПРЕС-МЕТОДИ АНАЛІЗУ!** Першим кроком до їх створення був розроблений Тананаєвим М.О. крапельний метод. Запорожець О.А. та її учнями запропоновано візуальні тест-методи для визначення майже всіх елементів Періодичної системи Д.І. Менделєєва (іонів металів, неметалів, металоїдів), а також низки деяких біологічно активних органічних речовин. В цьому аспекті для збільшення точності результатів скринінг контролю різноманітних об'єктів тест-методами, зберігання отриманих результатів в цифровому форматі ефективною виявилась кольориметрія.

До сфери його наукових інтересів також належали **хроматографія, екстракція, електрохімія**. Ці напрямки, зокрема адсорбційну хроматографію, успішно розвивала його учениця проф. Тананайко М.М. До кола її наукових інтересів належали також методи концентрування і розділення мікроелементів, дослідження та практичне застосування різнолігандних комплексів іміцелярних систем поверхнево-активних речовини фотометричному аналізу. Її учнями було захищено 11 кандидатських дисертацій. Сьогодні на кафедрі аналітичної хімії є 2 сучасних газових хроматографи з мас-спектрометричним і полум'яно-іонізаційним детекторами. Це дає можливість не тільки проводити наукові роботи на сучасному рівні, а й готувати фахівців з хроматографічних методів аналізу. Впродовж кількох років "АПСІ-ХРОМ" (провідна українська компанія, що поставляє для лабораторій високоточне аналітичне обладнання відомих світових виробників, керівник к.х.н. Єсауленко А.М.) було надано кафедрі у безкоштовне користування найсучасніший рідинний хроматограф. За цей період було підготовлено кількадесят фахівців з хроматографії, які успішно працюють, зокрема на фармацевтичних підприємствах України. Викладачами кафедри за останні роки видано кілька навчальних посібників з хроматографічних методів аналізу (автори доц. Лисенко О.М., Сухан В.В., Ракс В.А., Єсауленко А.М.).

Започатковані Анатолієм Кириловичем роботи по використанню екстракційного метода для концентрування мікрокомпонентів були продовжені у роботах І.В.П'ятницького.



Новий поштовх вони отримали завдяки дослідженням В.В. Сухана і його учнів. В цих роботах метод рідин-рідинної екстракції було поєднано не лише з фотометричним, але й з атомно-абсорбційним детектуванням, що забезпечило додаткове підвищення чутливості та вибірковості створюваних комбінованих екстракційних методів аналізу. Цій тематиці було присвячено його докторську дисертацію «Экстракция и применение в анализе разнолигандных комплексов металлов с алифатическими монокарбоновыми кислотами и органическими азотсодержащими основаниями» (1980 р.) та 9 кандидатських дисертацій його

учнів. Було видано підручники: Аналитическая химия серебра. – М., 1975 (у співавт.); Маскирование и демаскирование в аналитической химии. – Л.: 1990 (у співавт.), Основи хроматографічного аналізу: Навчальний посібник. – К., 2002 (у співавт.) та ін.

В останні роки на кафедрі розвивається метод міцелярної екстракції, який дає можливість реалізувати переваги використання в аналізі організованих систем на основі поверхнево-активних речовин, характеризується вищими коефіцієнтами концентрування, більшою екобезпечністю, добре сполучається з багатьма методами детектування, зокрема хроматографією. До того ж міцелярні макрофази мають специфічну спорідненість до біомолекул і фізіологічних середовищ. Дослідження у цьому напрямку проводить група під керівництвом доц. к.х.н. С.А.Куліченка, захищено 5 кандидатських дисертацій. Примітним є впровадження в аналітичну практику не лише традиційних систем на основі неіоногенних ПАВ, але і модифікованих систем на основі іонних поверхнево-активних речовин, здійснення міцелярно-екстракційного вилучення як при нагріванні систем до температури помутніння, так і за кімнатної температури або при охолодженні гідротроп-модифікованих розчинів. Різноманіття запропонованих систем дозволило



запропонувати раціональні міцелярно-екстракційні системи для концентрування органічних речовин різної природи, у першу чергу багатьох біологічно-активних та лікарських речовин, та розробити на цій основі чутливі і вибіркові гібридні методики їх визначення.



З 2008 року під керівництвом доц. к.х.н. М.Ф. Зуй розвивається напрямок рідинної і твердофазної мікроекстракції біологічно активних та токсичних речовин, а також органічних речовин, що використовуються як консерванти і стабілізатори.

Розроблено прості, дешеві та експресні методики дисперсійної мікроекстракції фталатів, а також парабенів і бензофенонів у поєднанні з дериватизацією оцтовим та пропіоновим ангіридаміта ГХ/ПІД детектуванням.

Запропоновано ефективні методики рідинної дисперсійної та твердофазної волоконної мікроекстракції аліфатичних альдегідів C1 – C8 у формі похідних о-(2,3,4,5,6-пентафторгідроксиламіну) у поєднанні з ГХ/ПІД детектуванням. Розроблені методики застосовані при аналізі екологічних, біологічних зразків, фармацевтичних, косметичних продуктів. За результатами наукової роботи опубліковано 13 статей в українських та міжнародних журналах.



Сьогодні на кафедрі аналітичної хімії доц. к.х.н. Тананайко О.Ю. і її учнями розробляються нові матеріали на основі мезоструктурованих SiO_2 плівкових покриттів, що містять іммобілізовані аналітичні реагенти, а також біоліганди з метою створення чутливих елементів оптичних та електрохімічних сенсорів. Цілеспрямована розробка сенсорних матеріалів для визначення неорганічних та органічних сполук різної природи в об'єктах довкілля, харчових, біологічних та парфюмерно-косметичних продуктах здійснюється на основі результатів дослідження комплексоутворюючих, окисно-відновних і каталітичних властивостей композитних SiO_2 покриттів.

З 2007 р. захищено 4 кандидатські дисертації, отримано 4 індивідуальні та один груповий міжнародний науковий грант.

А.К.Бабко відзначав зростаючу роль для прикладної аналітичної хімії робіт, спрямованих на порівняльну оцінку різних методів аналізу. Підкреслював важливість проведення статистичної обробки результатів аналізу з урахуванням складу зразка, вмісту в ньому аналіта, необхідної точності і швидкості отримання результату. Тільки за таких умов, вважав А.К.Бабко, можливий цілеспрямований вибір і впровадження нових методів. Цей напрямок успішно розвивався на кафедрі завдяки роботам доц. к.х.н. Зубенка О.І. Сьогодні задачі хемометрики, сучасної метрології в аналізі, статистичної обробки результатів аналізу активно впроваджує к.х.н. ас. Іщенко М.В.

Протягом майже десяти років А.К.Бабко був відповідальним редактором "Украинского химического журнала". Цей журнал він зробив одним із кращих у тодішньому СРСР, його одним із перших почали перекладати англійською мовою під назвою "The Progress in Chemistry". В 2006 році зусиллями та за ініціативою проф. Зайцева В.М. (на той час зав. кафедрою) був заснований науково-практичний журнал «Методи і об'єкти хімічного аналізу» (МОХА, гол. редактор Зайцев В.М., заст.гол. редактора Антонович В.П. і Запорожець О.А.). Співробітники кафедри н.с. к.х.н. Кобилінська Н.Г. і с.н.с. к.х.н. Линник Р.П. є відповідальними секретарями редакцій наукових журналів МОХА і Вісник Київського університету. Серія Хімія. Ці журнали входять до списку наукових видань України, в яких можуть бути опубліковані результати дисертаційних робіт.

Наукова тематика, якою займався Анатолій Кирилович, не втратила своєї актуальності до цього часу. Відомо, що після смерті Анатолія Кириловича ще протягом багатьох років зростала кількість посилань на його

праці. Сьогодні в Scopus на його роботи є 27 посилань в міжнародних журналах. Це є характерним для результатів досліджень, які набагато випередили епоху. З 1930 р. роботи А.К.Бабко публікувались у таких високореєтингових журналах, як Zeitschrift für Analytische Chemie (1930, 1935 p.p.), Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie (1954 і 1964 p.p.), Pure and Applied Chemistry (1965), Talanta (1968). Сьогодні наукові статті співробітників кафедри аналітичної хімії публікують такі високореєтингові журнали, як JACS (імпаکت-фактор 11,76), Anal.Chem.Acta, Anal.Bioanal.Chem., Talanta, Analyst, Colloids and Surfaces, J. Agric. Food Chem., Intern. J. Environ. Anal. Chem., Electroanalysis, Успехи химии тощо.

Написані ним та за його участю книги і сьогодні не втратили цінність для студентів та хіміків-аналітиків.

Анатолій Кирилович Бабко своєю натхненною працею створив собі нерукотворний пам'ятник – наукову школу хіміків-аналітиків, яка продовжує справу його життя – розвиває аналітичну хімію в Україні, дбайливо зберігаючи започатковані ним традиції.

НАУКОВА ШКОЛА АКАДЕМІКА АНАТОЛІЯ КИРИЛОВИЧА БАБКА: СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ

О.А.Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: ozaporozh@ukr.net*

«Успіх у кожній справі є функцією витраченого часу,
в одного ця функція більш проста, у інших –
більш складна, але завжди – функція витраченої праці»
А.К.Бабко

В жовтні 2015 року українська наукова спільнота святкує 110 років від дня народження видатного українського вченого, талановитого педагога Анатолія Кириловича Бабка, засновника кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Бабко А.К. стоїть серед українських вчених хіміків, поряд із В.О. Кістяківським, А.В. Думанським, А.І. Кіпріановим, Ю.К. Делімарським, імена яких складають гордість української хімічної науки. Академік І.В. Тананаєв у своїх спогадах писав, що важко з кимось порівняти А.К. Бабко серед колег світового значення». На його думку, Анатолій Кирилович Бабко був і залишається «АНАЛІТИКОМ №1». А.К. Бабко був гідним учнем видатного вченого і педагога, завідувача кафедрою аналітичної хімії хіміко-технологічного факультету Київського політехнічного інституту Миколи Олександровича Тананаєва, зусиллями якого у 1922 р. було введено спеціалізацію з аналітичної хімії. В двадцяти-тридцять роки кафедра аналітичної хімії КПІ була найбільшим дослідницьким центром, в якому сформувався як хімік-аналітик А.К. Бабко. Слід зазначити, що А.К. Бабко не йшов у фарватері чиїхось думок у науці, хоч би якими авторитетними вони не вважалися, він до всього ставився з виваженою критикою і, як правило, знаходив власні оригінальні рішення. Ось чому, на думку І.В. Тананаєва, будучи плоть від плоті школи М.О. Тананаєва, він швидко став на свої власні ноги, намацавши нові шляхи розвитку аналітичної хімії як науки. В 1934 р. А.К. Бабко перейшов на кафедру аналітичної хімії Київського університету, де працював доцентом. З 1937 р він одночасно працював в Інституті загальної та неорганічної хімії АН УРСР (з 1941 р і до кінця життя керував відділом аналітичної хімії). В 1937 р. А.К.Бабко захистив кандидатську дисертацію, а в 1940 р – докторську. За видатні заслуги в розвитку аналітичної хімії та хімії координаційних сполук Анатолія Кириловича було обрано в 1948 р. член-кореспондентом, а в 1957 – дійсним членом Академії наук Української РСР. Величезною заслугою Анатолія Кириловича є створення Київської школи хіміків-аналітиків. А.К. Бабко поряд із В.О.Кістяківським зробив величезний внесок у хімію комплексних сполук – основу сучасної хімії взагалі. Особливе місце у творчій спадщині вченого займає розробка фізико-хімічних методів дослідження комплексних сполук в розчині: він запропонував методи визначення складу та стійкості комплексів, одночасно із Б'єррумом сформулював принцип ступінчастої дисоціації комплексів у розчинах, розробив основні підходи до вивчення та застосування в аналізі різнолігандних комплексів, йому належать перші спроби встановлення кореляцій між стійкістю комплексів до дисоціації та основними характеристиками центрального іону та лігандів. А.К. Бабко очолював Наукову раду з хімії комплексних сполук НАН

України, був членом комісії з аналітичної хімії Міжнародного союзу з чистої та прикладної хімії (IUPAC).

Про значення робіт Анатолія Кириловича для фотометричних методів аналізу можна коротко сказати таким чином: він перетворив їх із мистецтва у науку. Від прописів методик хіміки-аналітики перейшли до свідомого вибору умов проведення реакцій. До сфери його наукових інтересів належали флуоресцентний метод аналізу, екстракція, хроматографія, статистичні методи в аналізі. Під його керівництвом розроблені основи хемілюмінесцентного методу аналізу. Наукова тематика, якою займався Анатолій Кирилович, не втратила своєї актуальності до цього часу і є основою наукових досліджень співробітників кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. З наведеної нижче таблиці видно, що нове життя отримали екстракційні, оптичні, електрохімічні, хроматографічні, хемілюмінесцентні, статистичні а також і експрес- методи.

Наукові напрямки кафедри аналітичної хімії	
започатковані А.К.Бабко	розвиваються сьогодні
Комплексоутворення у розчині	Імобілізовані на твердих матрицях комплекси та іонні асоціати
	Імобілізовані на ППУ і кремнеземах гетеропо- лікислоти
	Співіснуючі форми іонів металів
	Різнолігандні комплекси за участі високозаряд- них елементів
	Ліганд-лігандна взаємодія
Фотометрія	Твердофазна спектрофотометрія
Люмінесценція	Твердофазна флуоресценція
Хемілюмінесценція	Гетерогенна хемілюмінесценція
Рідинна екстракція	Міцелярна екстракція.
	Організовані наносистеми на основі міцеляр- них фаз
	Мікроекстракція
Електрохімія	Плівкові покриття для електрохімічних сенсорів
Хроматографія: іонообмінна і тонкошарова	Газова і рідинна хроматографія
Еспрес-методи	Візуальні тест-методи, кольорометрія
Статистичні методи в аналізі	Хемометрика

Співробітниками кафедри підготовлено 10-ки підручників, навчальних посібників, монографій. Щороку зі стін хімічного факультету виходять 20-25 фахівців-аналітиків (рівень бакалавра) і 18-20 фахівців (рівень магістра хімії), 1-2 захищають кандидатські дисертації за спеціальністю - аналітична хімія. Не рукотворним пам'ятником А.К.Бабко є створена ним наукова школа хіміків-аналітиків, яка сьогодні жива і інтенсивно розвивається.

ХІМІЯ ГЕТЕРОПОЛІКОМПЛЕКСІВ У НАУКОВІЙ ДІЯЛЬНОСТІ АКАДЕМІКА А.К. БАБКА

О. М. Трохименко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: trohimenko@univ.kiev.ua*

Хімія гетерополікомплексів (ГПК) – великі розділи неорганічної (з 1826 р.) і аналітичної (з 1848 р.) хімії, що сприяли успішному розвитку фотометричних методів визначення насамперед різних форм Si, Ge, P і As, низки перехідних металів, а також окисників і відновників тощо. Серед аналітиків, що інтенсивно вивчали хімію ГПК у розчинах, був і видатний український вчений академік Анатолій Кирилович Бабко (1905–1969 р.р.). Так, згідно [1] з 1930 по 1970 р. р. вийшло з друку біля 40 оригінальних і оглядових статей, а також кілька монографій, у яких тією чи іншою мірою розглядалися питання хімії ГПК.

Більшість робіт академіка з хімії ГПК стосувалися виявлення оптимальних умов їх утворення і відновлення, встановлення складу ГПК у водних і водно-органічних розчинах. Зокрема, запропоновано фотометричні методи визначення кремнію і фосфору з однієї наважки в об'єктах металургійного виробництва, а також арсену у вигляді молібдоарсенату у складі чорних металів.

Не втратили певного інтересу роботи академіка А. К. Бабка з утворення іонних асоціатів ГПК з органічними барвниками [1]. Ці роботи також завжди поєднувалися з галузями їхнього практичного аналітичного застосування.

Ученим опубліковано піонерські, як для свого часу, роботи, у яких вперше у світовій літературі описано комплекси складу 1:1 аніонів ГПК з такими елементами, як Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, наприклад, публікації [2, 3]. Ці та інші роботи вченого цитувалися у хімічній науковій літературі до початку 90-х років двадцятого століття. Утворення комплексів ГПК з перехідними металами було покладено в основу надійних спектрофотометричних методик визначення згаданих елементів, однак лише в 70-і – 80-і роки минулого століття була надійно встановлена природа та дійсна стехіометрія і структура таких комплексів. Більшість із них виявилася комплексами складу 1:1 моновакантних похідних структур Кеггіна ($[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ чи $[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$) та Доусона ($[\text{P}_2\text{Mo}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ чи $[\text{As}_2\text{Mo}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$), а також їхніми вольфрам-умісними аналогами, що проявляють властивості пентадентатних лігандів, зі згаданими та іншими елементами.

1. Пилипенко А. Т., П'ятницький І. В., Міхельсон Н. З. Анатолій Кирилович Бабко. Біобібліографія. Київ, "Наукова думка", 1969 р., 69 с.
2. Babko A.K. Ternary complexes in analytical chemistry // *Talanta*. 1968, 15(8). P. 721–733 (Review Article).
3. Babko A.K. Triple (mixed) complexes in photometric analysis // *Pure and Applied Chemistry*. 1965, 10(4). P. 557–566.

ПРО АКАДЕМІКА АНАТОЛІЯ КИРИЛОВИЧА БАБКА В ЕЛЕКТРОННИХ ДЖЕРЕЛАХ ІНФОРМАЦІЇ

О. М. Трохименко, О. А. Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: trohimenko@univ.kiev.ua*

Хоча з дня смерті хіміка-аналітика академіка Анатолія Кириловича Бабка минуло вже більше 45-ти років, тобто майже 25 років до появи те-нет Інтернет, його ім'я ввійшло в електронні засоби інформації. На сьогоднішній день в електронних джерелах опубліковано певну кількість цікавих документів про видатного вченого України. Посилання на Бабка А. К. можна знайти не лише на сайтах низки організацій і вищих навчальних закладів, з якими він був пов'язаний науковою діяльністю (наприклад, президія Національної академії наук, Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАНУ, Національний технічний університет "Київський політехнічний інститут", Київський національний університет імені Тараса Шевченка), але й електронних енциклопедіях, словниках тощо. Цікаво, що scopus.com цитує лише німецькомовні публікації академіка Бабка А. К. (Biochemistry, Genetics and Molecular Biology; Chemistry. Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR):

1. Babko A. K., Dubovenko L. I. Verbesserung der Empfindlichkeit der katalytischen Chemilumineszenzreaktion auf Kupfer // Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie. – 1964. – 200(6). – P. 428–434.
2. Babko, A. K. Über Reduktorbüretten // Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie. – 1954. – 143(3). – P. 198–199.
3. Babko A. K. Die Löslichkeit von Niederschlägen in Säuren // Zeitschrift für Analytische Chemie. – 1935. – 103(5-6). – P. 190–196.
4. Tananaeff N. A., Babko A. K. Die maßanalytische Bestimmung der Kieselsäure in Silicaten // Zeitschrift für Analytische Chemie. – 1930. – 82(4-5). – P. 145–150.

Всесвітньовідомі на свій час англomовні публікації в журналах, які наразі мають $IF > 3$, зокрема: Babko A. K. Ternary complexes in analytical chemistry // Talanta. 1968, 15(8). P. 721–733 (Review Article); Babko A. K. Triple (mixed) complexes in photometric analysis // Pure and Applied Chemistry. 1965, 10(4). P. 557–566, на жаль не увійшли в базу scopus.com.

Наявними є посилання на наукового керівника і його вплив на формування особистості вченого в автобіографіях і спогадах провідних хіміків-аналітиків України і СРСР (зокрема, академіка А. Т. Пилипенка).

Наведемо цитату з публікації головного редактора журналу "Журнал аналитической химии" Ю. О. Золотова "Достижения аналитической химии в России и СССР" // Журнал аналитической химии. 2004, 59(2). С. 117 (зміст і сторінка редактора є в електронному вигляді на сайті журналу): "Советские ученые многое сделали в области спектрофотометрии в видимой и УФ областях спектра, особенно в части исследования химических процессов в растворах (А. К. Бабко, И. П. Комарь, В. А. Назаренко и многие другие) и определения ионов металлов".

РОЗВИТОК ПІДХОДІВ ДО МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАГ В РОБОТАХ ХАРКІВСЬКОЇ ШКОЛИ ХІМІКІВ-АНАЛІТИКІВ

Ю.В. Холін

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
майдан Свободи, 4, Харків 61022; e-mail: kholin@karazin.ua*

В 2015 році виповнюється 115 років від дня народження професора М.П. Комаря, 110 років від дня народження академіка А.К. Бабка та 100 років від дня народження професора В.М. Толмачова.

Починаючи з 50-х років ХХ сторіччя, завдяки роботам М.П. Комаря, Л.П. Адамовича та інших хіміків-аналітиків у Харківському університеті інтенсивно просувалося дослідження рівноваг комплексоутворення в розчинах. Підходи до вивчення та моделювання рівноваг, що розвивалися в київській та харківській хіміко-аналітичних школах, у деяких суттєвих аспектах відрізнялися. Ці відмінності ставали предметом гарячих дискусій.

М.П. Комарь, його колеги та учні побудували досить строгий методичний підхід до вивчення рівноваг у водних розчинах, екстракційних та іонообмінних системах. Цей підхід вимагав визначення низки параметрів рівноважних процесів і був втілений при дослідженні багатьох систем, що являлися інтересом для аналітичної хімії.

М.П. Комарь, О.А. Бугаєвський чималу увагу приділяли математично-розрахунковим аспектам, що стало основою для розробки піонерських для свого часу методів і програм розрахунку рівноважного складу та констант рівноваг комплексоутворення в складних системах.

В.М. Толмачов під науковим керівництвом М.П. Комаря в 1950 році захистив кандидатську дисертацію «Дослідження деяких комплексних сполук кобальту, що мають значення в колориметрії», а в 1964 році захистив докторську дисертацію «Спектрофотометричне дослідження реакцій комплексоутворення у розчинах». З 1960 року під керівництвом В.М. Толмачова розпочалися систематичні дослідження комплексів іонів металів із високомолекулярними сполуками. Специфіка об'єктів дослідження викликала потребу в розробці засобів урахування різних полімерних ефектів, що впливали на реакції утворення високомолекулярних координаційних сполук.

У подальшому зроблені узагальнення та розвинуті підходи були перенесені на дослідження процесів на поверхні органо-мінеральних матеріалів, що являють інтерес, зокрема, і для хімічного аналізу.

Нові та вдосконалені
аналітичні індикаторні системи
для розділення, концентрування та
детектування речовин

Novel and advanced
analytical indicator systems for
separation, pre-concentration and
detection of analytes

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ ПРИ ПОМОЩИ КИСЛОТНО- ОСНОВНЫХ И СОЛЬВАТОХРОМНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Н. О. Мchedlov-Петросян, Н. Н. Камнева, В. В. Ткаченко

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

Применение кислотно-основных и сольватохромных индикаторов для изучения лиофильных коллоидных систем – мицелл ПАВ, прямых и обратных микроэмульсий, липосом фосфолипидов и т.п. широко практикуется в последние десятилетия. В то же время, гораздо меньше работ посвящено соответствующим исследованиям поверхности частиц дисперсной фазы в лиофобных системах.

В связи с необходимостью количественно характеризовать многочисленные типы синтезируемых в настоящее время наночастиц представляется важным выяснить особенности применения этих реагентов в лиофобных системах – дисперсиях металлов, их оксидов и т.п. Настоящее сообщение посвящено одной из популярных наноуглеродных систем: гидрозолю наноалмазов.

Исследование проводилось с препаратами гидрозолей с положительно заряженными частицами, изготовленными в Институте NanoCarbon Research, Япония, из детонационных наноалмазов путем диспергирования ультразвуком и любезно переданными нам профессором Э. Озавой.

Главной и типичной для изучения гидрофобных (термодинамически неустойчивых) систем проблемой является выбор электролитов для варьирования pH, которые бы не вызывали коагуляции. В качестве кислотно-основных индикаторов использованы сульфоталеиновые красители и метилфлуоресцеин; специально проведенное исследование коагуляции [1] показало возможность использования растворов HCl с концентрациями от 10^{-3} до 10^{-4} моль/л. Расчет электрических потенциалов поверхности проводился по стандартной формуле $\psi = 59,16(pK_a^i - pK_a^{app})$. Показатели кажущихся констант ионизации, pK_a^{app} , определялись спектрофотометрически, а значения pK_a^i были приравнены значениям в воде, поскольку спектры сольватохромных индикаторов метилоранжа и бетаина Райхардта показали, в противоположность мицеллам катионных ПАВ, сильную гидратированность поверхности наночастиц в области локализации красителей.

Найденные таким образом значения ψ составили от +111 до +176 мВ и соответствуют, вероятно, внутренней поверхности Гельмгольца, заметно превышая значения электрокинетического потенциала этих же наночастиц. Обсуждена возможность применения полученных значений для интерпретации агрегативной устойчивости в терминах теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека.

Данный подход может быть использован при исследовании поверхности сорбентов, применяемых в аналитической практике.

1. Mchedlov-Petrossyan N.O., Kamneva N.N., Marynin A.I., Kryshtal A.P., Ōsawa E. Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. Vol. 17. P. 16186–16203.

РОЗРОБКА АНАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ МОНІТОРИНГУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ

В. А. Копілевич

Національний університет біоресурсів і природокористування України

Основними біогеохімічними об'єктами, що визначають якість середовища існування людини, нині треба вважати водні джерела (системи), повітря, ґрунти, техногенні відходи. Більше мільярда жителів нашої планети живуть в умовах постійного дефіциту питної води і з кожним роком дефіцит чистої води збільшується і перетворюється на проблему політичну: вода, так само як нафта після другої світової війни, стає в центрі уваги бізнесменів, політиків, людей. Тому надійний контроль якості води – це забезпечення якості життя.

Мета роботи – розробити систему моніторингу важких металів, токсичних і біогенних елементів в біогеохімічних об'єктах довкілля, що складається з комплексної аналітичної системи вимірювання концентрації іонів методами інверсійної хронопотенціометрії, імпульсної інверсійної хронопотенціометрії та іонометрії і методик виконання вимірювань вмісту у водних розчинах: Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, As, Co, Ni, Mn, Fe, Cr, I, Se, K, Na, Ca, Mg ...

Ми в своїй розробці виходили із чисельних надбань наукової школи полярографічного аналізу біогеохімічних об'єктів професора Скобця Є. М. (1956 – 1979 рр.), а далі професора Карнаухова О.І. (1980-2005 рр.). Практичним результатом цих досліджень було створення кафедрою разом із Інститутом кібернетики аналізатора хронопотенціометричного аналізу М-ХА 1000-5, розрахованого на визначення концентрації Sn, Pb, Cu, Zn.

Оскільки лімітуючими показниками якості і фізіологічної повноцінності води є щонайменше 15–25 хімічних елементів виникла потреба у розробці системи їх визначення. Наукова розробка системи моніторингу важких металів і токсичних елементів у водних розчинах представлена як сукупність наступних складових:

- вдосконалення методу інверсійної хронопотенціометрії за ознакою вимірювання мікроконцентрацій іонів з негативним і позитивним потенціалом інверсії та розробка вимірювального модулю імпульсної інверсійної хронопотенціометрії;
- розробка методики і програмного забезпечення роботи модулю імпульсної інверсійної хронопотенціометрії;
- дослідження для розробки блоку іонометричних вимірювань методом хронопотенціометрії та програми і порядку роботи оператора при іонометричних вимірюваннях;
- розробка методик виконання вимірювань концентрації хімічних інгредієнтів у водних розчинах;
- створення дослідно-промислових зразків аналізатора і атестація методик виконання вимірювань до нього.

Ключовим моментом розробки було програмне забезпечення апаратно-програмного інформаційного комплексу, що складається із програмного забезпечення контролера та програмного забезпечення аналізатора. ПЗ аналізатора взаємодіє з ПЗК за допомогою команд і це є суттю мето-

дики роботи оператора.

В дослідженнях по встановленню умов використання електричної схеми аналізатора ІХП для виконання іонометричних вимірювань показано, що для d-елементів вимірювання за допомогою іоноселективних електродів дозволяє значно підвищити верхню межу концентрацій вимірювання, що важливо у випадку аналізу забруднених, стічних вод. Вимірювання концентрації s-елементів відбувається з більшою точністю, де, наприклад, розраховано відносну похибку встановлення концентрації розчину KCl 0,005 M на рівні 3%.

За результатами комплексних хіміко-аналітичних досліджень і ІТ програмування розроблено новий вид апаратно-програмного інформаційного комплексу, що поєднує методи імпульсної інверсійної хронопотенціометрії та хроноіонометрії для виконання аналітичних вимірювань широкого спектру хімічних інгредієнтів з концентрацією від 0,0001 до 2 мг/дм³.

Розроблено способи вимірювання концентрації Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, As, Ni, Co, Mn, Se, Fe, Cr, I, K у водних розчинах методом імпульсної інверсійної хронопотенціометрії та хроноіонометрії, захищених 15 патентами на винаходи, і проведено державну атестацію методик виконання вимірювань відповідних хімічних елементів.

Розроблено технічну документацію і створено 3 дослідно-промислові зразки апаратно-програмного комплексу для моніторингу важких металів та токсичних елементів у водних розчинах.

РОЗПІЗНАВАННЯ В ОРГАНІЗОВАНИХ АНАЛІТИЧНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ПАР

С.А. Куліченко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: skulichenko@ukr.net*

В останні роки в методах аналізу широко застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР). Вони знайшли себе безпосередньо як аналітичні реагенти, допоміжні компоненти аналітичних систем та утворювачі середовищ для проведення аналітичних реакцій. Раціональне використання ПАР забезпечує підвищення чутливості, а в ряді випадків, і вибіркової аналітичних методик. Переваги використання ПАР реалізовано у методах молекулярної та атомно-абсорбційної спектроскопії, титриметрії, електрохімічних та хроматографічних методах аналізу. У методах розділення певні успіхи реалізовано при екстракційному концентруванні мікрокомпонентів, зокрема методом міцелярної екстракції. Разом з цим організовані середовища на основі ПАР розглядаються як супрамолекулярні системи з притаманною функцією розпізнавання субстрату і потенційною здатністю до прояву ефектів «гість-хазяїн».

З метою виявлення ефектів вибіркового зв'язування субстратів в організованих аналітичних системах на основі ПАР у роботі наведено результати досліджень рівноваг асоціації у двокомпонентних системах «кислотний реагент – катіонна або неіонна ПАР», «основний реагент – аніонна або неіонна ПАР», «іонна ПАР – неіонна ПАР», трикомпонентних системах «кислотний реагент – катіонна ПАР – неіонна ПАР», чотирикомпонентній системі «іон металу – кислотний реагент – катіонна ПАР – неіонна ПАР» у водних розчинах; дані дослідження кислотно-основних властивостей органічних протолітів різної природи, будови та гідрофобності у міцелярних, емульсійних та мікроемульсійних середовищах; результати вивчення кількісних характеристик розподілу лікарських речовин та органічних аналітичних реагентів у класичних й гідротроп-індукованих міцелярно-екстракційних системах на основі іонних та неіонних ПАР. Як чинник гідрофобності субстратів використано коефіцієнт розподілу в системі «вода-октанол», а параметр будови – індекс молекулярного зв'язування першого порядку.

Встановлено підсилення стійкості асоціатів іонних ПАР з протиіонами органічних аналітичних реагентів помірної гідрофобності у водних розчинах; диференціюючу дію неіонних ПАР на стійкість та оптичні властивості асоціатів органічних реагентів з протиіонами ПАР у залежності від їх гідрофобності; диференціюючу дію організованих середовищ на протолітичні властивості аліфатичних кислот та органічних основ у залежності від їх гідрофобності; наявність максимумів на залежностях коефіцієнтів розподілу органічних сполук іонної та неіонної природи від параметрів їх гідрофобності та будови у міцелярно-екстракційних системах різних типів. Зазначені явища інтерпретуються у роботі як прояв ефекту «гість – хазяїн» і підсилення зв'язування при гідрофобній відповідності рецептора і субстрату, підсиленою електростатичними взаємодіями в системі.

КАТІОННІ ТА ПСЕВДОЦВІТТЕРІОННІ РЕАГЕНТИ В СЕНСОРНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

Я.І. Студеняк

*ДВНЗ «Ужгородський Національний Університет»,
88000, Ужгород, вул. Фединця, 53/1; e-mail: studenyak_ya@mail.ru*

Катіонні та аніонні органічні реагенти знаходять широке поширення в інструментальних та класичних методах хімічного аналізу. Проте можливість їх використання в хімічних сенсорах і тест-методах аналізу ще недостатньо з'ясовані. Чільне місце серед таких речовин посідають інтенсивно-забарвлені сполуки – органічні барвники різних класів та різного заряду. Значно менше досліджень та практичних моментів пов'язано із барвниками, молекула яких електронейтральна, але які володіють значним та здатним до змін дипольним моментом аж до утворення цвіттер-іонів, що наприклад, проявляється у їх сольватохромії (мероціанінові, мезоіонні, внутрішньоіонні, тощо). В доповіді обговорюються питання їх стійкості, протолітичні, екстракційні, сольватохромні властивості та використання як індикаторних засобів у лінійно-кольориметричних і титриметричних методах аналізу.

Не втратили своєї привабливості і катіонні стирилові та карбоціанінові барвники, на основі яких розроблено кінетично-потенціометричні та фотометричні методи визначення аніонних форм речовин.

Обговорюються питання розробки на основі згаданих барвників та інших реагентів потенціометричних сенсорів, візуально-інструментально-сенсорних титриметричних методик, їх аналітичних можливостей, впливу різних факторів, кінетичних аспектів, перспектив розвитку та особливостей.

ЦЕТИЛПІРИДИНІЙ ХЛОРИД У ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ ПРОСТИХ ТА КОМПЛЕКСНИХ АНІОННИХ ФОРМ

О.І. Фізер, Я.І. Студеняк

*ДВНЗ «Ужгородський Національний Університет»,
88000, Ужгород, вул. Фединця, 53/1;*

e-mail: oksanapaley@mail.ru

Сучасний розвиток аналітичної хімії в основному пов'язаний зі створенням та вдосконаленням інструментальних методів аналізу, і тільки обмежене число робіт стосується розробки та оптимізації класичних хімічних методів, зазвичай це тест-методів.

Цікавими, проте мало реалізованими на практиці, є група титриметричних методів, які ґрунтуються на реакціях «іонної асоціації – осадження», особливо тих, що стосуються визначення аніонних форм речовин шляхом титрування органічними катіонами [1, 2]. Звичайно, успішне проведення титриметричних визначень в значній мірі залежить від способу встановлення точки еквівалентності, і для згаданих методів універсальним є потенціометричний із титрант-селективним електродом.

В даній роботі проведено дослідження титриметричних реакцій іонної асоціації-осадження з використанням як титранту розчинів цетилпіридиній хлориду (ЦП) при потенціометричній реєстрації кривої титрування за допомогою розроблених пластифікованих мембранних іон-селективних електродів (ICE) ($\Delta E/\Delta pC = 58 \pm 1 \text{ мВ/рС}$, $C_{\min} = n \times 10^{-6} \text{ М}$).

В ході досліджень з'ясовано, що розроблені ICE проявляють відгук не тільки щодо катіонів ЦП, а також і до деяких аніонних форм, котрі у вільній формі майже відсутні при наявності у розчинах надлишку ЦП, це призводить до значного зростання стрибка титрування у системах за їх участю (до 500 мВ для 10^{-3} М розчинів аналіту). З'ясовано вплив низки факторів на потенціометричне титрування органічних та неорганічних аніонів, а саме: концентраційні, кінетичні, природа заряд іонів та стехіометрія, рН, об'ємні співвідношення, межі кількісного визначення, відтворюваність, правильність, конструкційні особливості комірок, тощо. Детально розглядаються питання способу встановлення точки еквівалентності та селективності таких методів. Отримано розширений ряд селективності титрування аніонів розчинами ЦП, першу частину якого можна зобразити у вигляді: дипікриламінат > тетрафенілборат > гексадецилсульфонат > $[\text{TlBr}_4]^-$ > $[\text{AuCl}_4]^-$ > $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ > додецилсульфат > $[\text{TiCl}_4]^-$ > I_3^- > $[\text{TaF}_6]^-$ > пікрат > MnO_4^- > $[\text{ReO}_4]^-$ > IO_4^- > $[\text{BF}_4]^-$ > р-третбутилбензенсульфонат > ClO_4^- > дисульфінат > синій > SCN^- > $\text{I}^- \approx$ мезитилсульфонат $\approx$ саліцилат > Br^- .

Можливості методу демонструються прикладами визначення аніонних СПАР, фосфатів у формі фосформолібдату, галогенідних комплексних аніонів платинових (Pt, Pd, Ir) та інших елементів, в тому числі при їх сумісній присутності в розчинах з концентрацією від 10^{-3} до 10^{-5} моль/л.

1. Walter Selig, Fresenius Z Anal Chem, 1982, 312, P. 419–427.
2. K. Vytr'as, Talanta, 1998. 46, P. 1619–1622.

СТРУКТУРОВАНІ ДЕТЕРГЕНТИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЇ МЕМБРАННИХ БІЛКІВ

В.С. Старова, О.А. Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: starova-v@ukr.net*

Вилучення мембранних білків дещо ускладнено через наявність у їх будові гідрофобних доменів, що обумовлюють високу спорідненість до ліпідної мембрани та низьку розчинність у воді. Для солюбілізації гідрофобних макромолекул білків перспективними вбачаються детергенти, що характеризуються низькими значеннями критичної концентрації агрегації та високою здатністю до лізису клітин, вилучення біологічно-активних субстратів, а також можливістю легкого сполучення з подальшими методами розділення та визначення. При цьому важливими є збереження білку в нативному стані та стабілізація його біологічної активності. Розробка детергентів, які б задовольняли всім переліченим вимогам, досі залишається актуальною проблемою [1,2].

В роботі дослідили можливість використання як структурованих детергентів для вилучення мембранних білків та стабілізації їхньої біологічної активності в екстракті аніонних кислотно-індукованих мицелярних фаз додецилсульфату натрію, модифікованих четвертинними амонійними солями катіонних каліксаренів та незаряджених супрамолекулярних ансамблів на основі фосфоровмісних дендримерів з термінальними β-дикетонатними групами, синтезованих та наданих нам авторами [3-5] відповідно. Охарактеризовано агрегаційні властивості даних систем та їхню солюбілізаційну активність стосовно органічних субстратів різного заряду і гідрофобності. На прикладі ряду модельних білків (овальбуміну, бичачого сироваткового альбуміну, гемоглобіну, казеїну та желатину) показана здатність мицелярних фаз на основі аніонного ПАР та дендримерів до солюбілізації біологічно-активних речовин різної ліпофільності. З іншого боку, показано, що мицелярні агрегати на основі катіонних каліксаренів вибірково вилучають ліпофільні білки, що було покладено в основу вискоєфективних екстракційних методик вилучення та детектування мікрокілків білків різної природи.

Спектроскопічними методами доведено збереження ступеню дисперсності розчинів овальбуміну у мицелярних розчинах аніонної ПАР, дендримерів та каліксаренів, а також відсутність висолуючої дії даних детергентів. Водночас підвищення каталітичної активності гемопротеїнів після їхньої солюбілізації свідчить на користь стабілізації нативної природи білку в таких організованих системах.

1. Mary Johnson. *перевод: К. Якимчук*. Материалы и методы, 2013, 3, С. 163.
2. Rima Matar-Merheb, Moez Rhimi, Antoine Leydier et al. Plos One, 2011, 6 (3).
3. Kulichenko S. A., Starova V.S. Chem. Paper, 2010, 64 (1), P. 98-105.
4. R.V. Rodik, A.S. Anthony, V.I. Kalchenko, Y. Mély, A.S. Klymchenko. New. J. Chem., 2015, 39, P. 1654-1664.
5. Keller M., Ianchuk M., Ladeira S., Caminade A.-M., Majoral J.-P. et al. Eur. J. Org. Chem, 2012, 5, P. 1056-1062.

ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ, ОКСАЛАТУ, ТАРТРАТУ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ, ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТАХ І ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ

Паустовська А.С., Запорожець О.А., Зінько Л.С.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Л. Толстого, 12; e-mail: anastassin89@gmail.com*

Флуориди, оксалати і тартрати широко застосовуються у харчовій та фармацевтичній промисловостях. Так, флуориди використовують як харчові добавки до молока, солі, води, а також вводять до складу біологічно-активних добавок та засобів догляду за ротовою порожниною. Крім того, флуориди та оксалати акумулюються у рослинній сировині (листі чайних рослин, шпинату, щавлю тощо) і потрапляють до організму людини з їжею. Тартрати широко застосовують у харчовій промисловості як згущувачі, емульгатори, регулятори кислотності, а також консерванти при виробництві консервів, джему, желе, соків і різних кондитерських виробів. Крім того, тартрати і оксалати входять до складу фармацевтичних препаратів як протиіони до діючих речовин – органічних катіонів. Оскільки неорганічні аніони на відміну від органічних катіонів не зазнають біоперетворень в організмі людини, перспективними є методики визначення діючої речовини у біорідинах за аніоном. Такий підхід дозволяє досліджувати у тому числі й фармакокінетику препаратів. Тому розробка методик визначення флуоридів, оксалатів і тартратів є актуальною аналітичною проблемою.

Комбіновані спектроскопічні методи широко застосовуються в аналітичній хімії флуориду, оксалату і тартрату, оскільки при відносно невисокій вартості елементовизначення вони характеризуються високою точністю. Для визначення аніонів такими методами використовують конкурентні реакції за участі O,N – вмісних органічних реагентів, а також більш чутливі реакції утворення різнолігандних комплексів (РЛК). Однак, чутливості та вибіркової відомості відомих методик не достатньо для надійного контролю вмісту мікрокілокостей аніонів у складних об'єктах.

Метою даної роботи була розробка чутливих, вибіркокових та простих у застосуванні, у тому числі й поза межами аналітичної лабораторії, методик визначення аніонів флуориду, оксалату та тартрату. При цьому застосовано два підходи: 1) пошук нових аналітичних форм для визначення аніонів у розчині; 2) концентрування кращих аналітичних форм на поверхні органо-мінеральних аніонообмінників на основі високодисперсних кремнеземів з подальшим детектуванням аналітичного відгуку у твердій фазі.

Для спектроскопічного визначення флуориду та оксалату широко застосовують індикаторні системи на основі Zr(IV), що утворює з досліджуваними аніонами комплекси високої стійкості. Як нові аналітичні форми для визначення флуориду, оксалату і тартрату використали комплекси Zr(IV) з Арсеназо I/ Морином.

В основу розробки методики непрямого спектрофотометричного визначення F⁻ покладено явище руйнування у присутності флуориду комплексу Zr(IV) з Арсеназо I найпростішої стехіометрії, що супроводжується зменшенням аналітичного відгуку у спектрі поглинання комплексу.

В основу розробки прямих методик флуоресцентного визначення F⁻ та оксалату покладено явище збільшення квантового виходу флуоресценції внаслідок утворення різнолігандного комплексу (Zr-Морин-F/оксалат) при

введенні до комплексу Zr(IV) з Морином найпростішої стехіометрії флуориду/оксалату.

В основу розробки непрямой методики флуоресцентного визначення тартрату покладено явище гасіння флуоресценції у максимумі випромінювання комплексу Zr(IV) з Морином найпростішої стехіометрії через руйнування індикаторного комплексу в присутності визначуваного аніону.

В основу розробки прямої флуоресцентної методики визначення діючої речовини у складі фармпрепаратів нафтидрофурил гідрооксалату та есциталопрам оксалату покладено явище сенсibiliзації люмінесценції РЛК Zr(IV)-Морин-оксалат, через утворення іонних асоціатів.

Спектроскопічними методами досліджено природу взаємодії в досліджуваних системах. Оптимізовано умови утворення різнолігандних комплексів Zr(IV)-Морин-F/оксалат. Встановлено склад домінуючих у розчині за оптимальних умов визначення комплексів та розраховані їх константи співпропорціонування. Запропоновані ймовірні схеми реакцій.

Вивчено можливість сорбційного концентрування комплексу Zr(IV) з Арсеназо I (Арс), що бере участь у конкурентних реакціях за участю F^- (Zr-Арс), а також різнолігандних комплексів Zr-Морин-F та La(III) і Ce(III) з Алізаринкомплексом (АК) і F^- (La/Ce-АК-F). Для сорбції використовували мезопоруватий силікагель (СГ1) та непоруватий аеросил (СГ2), модифіковані четвертинними амонієвими солями (ЧАС). Показано, що при закріпленні аніонних комплексів на поверхнях аніонообмінників утворюються інтенсивно забарвлені/флуоресціюючі іонні асоціати. Вивчена можливість їх застосування як аналітичних форм для сорбційно-спектроскопічного та тест-визначення F^- .

При використанні іонних асоціатів СГ1-ЧАС-Zr-Арс та СГ1-ЧАС-La-АК-F досягли підвищення чутливості визначення F^- порівняно з методиками у розчині. Однак, контрастність таких гетерофазних реакцій виявилась незадовільною, а діапазон визначуваних концентрацій та робочий діапазон кольорових тест-шкал – завузькими. При концентруванні різнолігандного комплексу Ce-АК-F на поверхні СГ2-ЧАС отримали іонний асоціат СГ2-ЧАС-Ce-АК-F, використання якого як аналітичної форми дозволило розширити діапазон визначуваних концентрацій при незначних втратах у чутливості та розробити кольорову тест-шкалу для визначення F^- .

Показано, що різнолігандний комплекс Zr-Морин-F вилучається поверхнею СГ1-ЧАС, а утворений на поверхні іонний асоціат має флуоресцентні властивості. Однак, довготривалість пробопідготовки та складність зйомки аналітичного відгуку обмежують застосування таких зразків в аналітичній хімії.

Оптимізовано умови концентрування досліджуваних комплексів на поверхнях органо-мінеральних аніонообмінників. Показано, що при вдалому поєднанні концентрування зі спектроскопічним детектуванням безпосередньо у фазі концентрату покращуються метрологічні характеристики визначення та відкривається можливість тест-визначення на місці відбору проби.

Детально вивчено заважаючий вплив сторонніх іонів, що взаємодіють з компонентами індикаторних систем, та запропоновано способи його усунення.

Розроблені методики вдало застосовано для визначення флуориду у поверхневих та столових водах, йодовано-фторованій солі, чайних напоях, біологічно-активних добавках, зубній пасті та ополіскувачі, слині; тартрату в бутильованих водах та цукровому сиропі; оксалату у екстракті шпинату та сечі; оксалатвмісних лікарських речовин у складі фармацевтичних препаратів. Метрологічні характеристики методик перевірено із застосуванням стандартних методів.

УГОЛЬНО-ПАСТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАЛИКСАРЕНАМИ И ЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИНПОЦЕТИНА

В.В. Варченко, К.Н. Беликов

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина;
пр. Ленина, 60, Харьков, Украина
e-mail: varchenko@isc.kharkov.com, belikov@isc.kharkov.com*

Угольно-пастовые электроды обладают рядом уникальных свойств. Они характеризуются низкими фоновыми токами и высокими предельными анодными потенциалами. Для повышения чувствительности и селективности анализа применяют разнообразные способы модифицирования этих электродов.

В работе изучено электрохимическое окисление биологически активного соединения винпоцетина на угольно-пастовых электродах. Установлено влияние модификаторов на электрохимические свойства угольно-пастовых электродов. Исследованы следующие способы модифицирования электродов: осаждение частиц серебра на поверхность, введение в пасту каликсаренов и метаванадата аммония.

Установлено, что на немодифицированных угольно-пастовых электродах винпоцетин необратимо окисляется при потенциале 1,2 В с переносом одного электрона, скорость окисления определяется диффузией электроактивных частиц к поверхности электрода.

С использованием данных циклической вольтамперометрии и программы DigiElch выполнено моделирование процессов, протекающих при окислении винпоцетина с участием ионов серебра. Доказан СЕС-механизм окисления (химическая, электрохимическая, химическая стадии).

Осаждение частиц серебра на поверхность электрода проводили из раствора, одновременно содержащего винпоцетин и ионы серебра, при потенциале -0,2 В. Было показано, что при этом потенциале винпоцетин также накапливается на поверхности электрода. Совместное накопление винпоцетина и серебра позволяет значительно увеличить аналитический сигнал винпоцетина.

Введение в пасту электрода п-трет-бутилкаликс[6]арена приводит к значительному уменьшению фонового тока. При этом величина фарадеевского тока практически не меняется. Установлено, что данный эффект наблюдается вследствие частичного блокирования поверхности электрода молекулами каликсарена.

Добавлением в пасту метаванадата аммония (медиатора электронного переноса) удалось добиться дополнительного повышения чувствительности определения винпоцетина. Кроме того, наблюдался сдвиг сигнала в сторону более низких потенциалов. Оптимальные содержания метаванадата аммония и п-трет-бутилкаликс[6]арена в пасте электрода составили 4 и 6% масс. соответственно. Оцененные при оптимальных условиях измерения пределы обнаружения винпоцетина (по 3 σ -критерию) составили: для немодифицированных угольно-пастовых электродов – $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л; для электродов, модифицированных частицами серебра в присутствии избытка ионов серебра – $3 \cdot 10^{-8}$ моль/л; для электродов, содержащих метаванадат аммония и п-трет-бутилкаликс[6]арен – $5 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ І СОЛЬВАТОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ 4-ГІДРОКСІСТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ ТА ЇХ АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Ю.П. Жукова, Я.І. Студеняк

*ДВНЗ „Ужгородський національний університет”,
88000, Ужгород, вул. О.Фединця 53/1; e-mail: yulyazhukova@i.ua*

Завдяки чутливості спектрів поглинання (флуоресценції) щодо дії деяких чинників (кислотності середовища, природи розчинника, температури та ін.) мероціанінові барвники привертають значну увагу спеціалістів різних галузей науки і техніки.

Із числа 4-гідроксістирилових барвників (ГСБ) – найбільша увага присвячена мероціаніну Брукера - 1-метил-4-[(оксоциклогексادیєніліден) етиліден]-1,4-дигідропіридину, і значно менша - іншим представникам, особливо, що стосується їх аналітичного використання. З'ясуванню причин цього та розвитку нових напрямків аналітичного застосування згаданих барвників присвячена наша робота.

В ході досліджень було синтезовано і вивчено кислотно-основні, сольватохромні та екстракційні властивості 4-гідроксістирилових барвників - похідних 1,3,3-триметил-3Н-індолію, бензтіазолу, 4-піридину, 2- і 4-хіноліну.

Встановлено, що залежно від кислотності середовища ці барвники можуть існувати у катіонній та мероціаніновій формах, які здатні зворотно переходити одна в одну. В свою чергу мероціанінові форми відрізняються за стійкістю забарвлення в часі, причому, стійкість до гідроксилювання визначається природою гетероциклічного фрагменту, зростаючи зі збільшенням його електронодонорності.

Реакція депротонування катіонних форм барвників супроводжується відщепленням одного протону (pK_a лежить в межах 6,5-9,1) та значним bathochromним зміщенням максимумів світлопоглинання близько 100 нм, а також майже двократним зростанням молярних коефіцієнтів світлопоглинання.

Значення сольватохромних зміщень ($\Delta\lambda_{max}$) мероціанінових форм при переході від води до ДМСО, в найбільшій мірі залежать від природи гетероциклічного фрагменту, і зростають від 15 нм для метоксістирил-індолєнового до 154 нм для диметилстирил - етилхінолінового барвника.

Деякі представники ГСБ використано для розробки простих та екологічно-привабливих („зелених”) методик визначення кислотного числа харчових і технічних продуктів (олії, оливи, біодизель, тваринні жири, тощо).

Застосування згаданих індикаторних систем дозволяє проводити титриметричне визначення вільних кислот в індивідуальних органічних розчинниках та їх сумішах у т.ч. забарвлених технічних продуктах із $S_r=0,002-0,01$ ($n=5$, $P=0,95$). Розроблені методики характеризуються простотою, експресністю, високою контрастністю переходу забарвлення (жовте-зелене (голубе)) та правильністю.

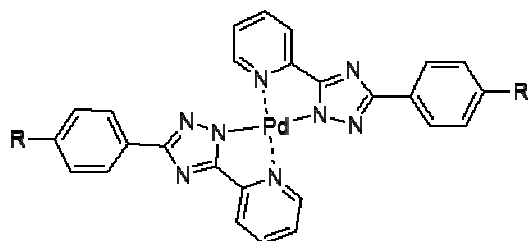
ПОХІДНІ 3-(2- ПІРИДИЛ)-5-ФЕНІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛУ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ Pd(II)

Шапошник А.В., Захарченко Б.В., Старова В.С.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: starova@ukr.net*

Координаційні сполуки Pd(II) з гетероциклічними лігандами проявляють фармакологічну, зокрема протипухлинну активність та характеризуються пониженою токсичністю порівняно з лікарськими препаратами на основі комплексів платини. Перспективність використання таких комплексів у медичній практиці обумовлює актуальність розробки нових високочутливих, селективних та експресних гібридних методик визначення мікрокількостей Pd(II) у біологічних рідинах. З нашої точки зору раціональною альтернативою існуючим аналітичним реагентам та екстрагентам для визначення і вилучення паладію виступають азотовмісні гетероциклічні ліганди на основі 1,2,4-триазолу, що здатні утворювати стійкі координаційно-насичені комплекси планарної будови з іоном Pd(II) та мають високі значення молярного коефіцієнту поглинання, квантового виходу і гідрофобності. Тому, метою роботи було з'ясувати можливість використання нових лігандів на основі похідних 1,2,4-триазолу як аналітичних реагентів для визначення Pd(II).

Для дослідження було обрано хелатуючі ліганди – 3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазоли з замісниками різної природи розташованими в пара положенні до триазолу у фенільному циклі. Ці сполуки характеризуються високими люмінесцентними властивостями, гідрофобністю ($\log P \geq 3$) та утворюють з іонами паладію плоско-квадратні комплекси наступної будови:



де R:

-NO₂, -OCH₃, -OH, NH₂, -H, -F, -Cl, -CN

Встановлено, що інтенсивність флуоресценції розчину ліганду у диметилсульфоксиді зменшуються при зменшенні величини константи Гамета замісника в фенільному циклі. Аналогічні зміни спостерігаються і для спектрів поглинання даних триазолів. Комплексоутворення 3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазолів з іонами Pd (II) призводить до зменшення флуоресценції, і вплив замісників на спектральні характеристики даних комплексів проявляється мало. Однак, введення флуору в фенільний цикл призводить до значного батохромного зсуву (≈ 220 нм) спектру флуоресценції його комплексу з Pd (II) відносно максимуму смуги випромінювання реагенту. Контрастність даної реакції, а також низька розчинність комплексу паладію із 3-(2-піридил)-5-флуоро-феніл-1,2,4-триазолом обумовлює перспективність використання даного ліганду як твердофазного флуоресцентного реагенту в практиці аналізу.

ТВЕРДОФАЗНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КРЕАТИНІНУ МЕТОДОМ SIA-LOV

Ю.В.Мех^{1,2}, А.Б.Вишнікін¹, Р. Chocholouš², Н. Sklenářová², Р. Solich²

¹Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна 72; 49010 м. Дніпропетровськ, vishnikin@hotmail.com

²Фармацевтичний факультет, Карлів університет, м. Градець Кралоуве, Чеська Республіка e-mail: meh.yulia@mail.ru

Креатинін є одним з найбільш важливих клінічних біомаркерів, що вказують на функцію нирок, концентрація якого може бути менше або більше в залежності від індивідуальних особливостей пацієнта, таких як вік, стать, харчовий раціон, а також стан здоров'я. За цієї причини, вимірювання рівня креатиніну в біологічних зразках, і зокрема в сечі, де знаходиться більша його частина, має важливе значення в клінічних дослідженнях. Крім того, креатинін присутній також у поті, жовчі та шлунково-кишковій рідині.

Велике значення для контролю креатиніну мають автоматизовані методики, зокрема методом послідовного інжекційного аналізу зі спектрофотометричною детекцією. Більшість із них використовують широко розповсюджений метод Джаффе, який ґрунтується на реакції креатиніну з пікриновою кислотою у лужному середовищі. Тим не менш, відомо, що такі процедури часто дають сильно завищені результати через те, що багато речовин здатні реагувати з лужно-пікратним реагентом. Це зумовлює пошук нових методів, вільних від побічного впливу компонентів матриці зразка.

Нами розроблено новий метод визначення креатиніну в сечі, пристосований для клінічного моніторингу ниркової функції. Метод базується на повністю автоматизованій процедурі твердо-фазної екстракції (SPE), що дозволяє сконцентрувати креатинін та відділити його від матриці біологічного зразка.

Для розробки автоматизованої SPE процедури було скомбіновано пристрій SIA (Sequential Injection Analysis) - LOV (Lab-On-Valve) та мікроколону із сорбентом. Були досліджені сорбенти різної природи. Кількісна сорбція і десорбція креатиніну спостерігалася при використанні сорбенту катіонообмінного типу, а саме Discovery DSC-SCX. Цей сорбент є стійким в широкому інтервалі кислотності, що зробило можливим гнучкий підбір рН сорбції та елювання. Було встановлено оптимальні умови для всіх стадій SPE, а саме: стадії сорбції, промивання та десорбції аналіту. Повна сорбція креатиніну спостерігалася при рН 2–3, де креатинін (рКа 4.84) існує у вигляді катіонної форми. У якості оптимального було вибрано рН 2.4, при якому мінімізувалася сорбція нітрогенвмісних органічних сполук, які спричиняють найбільший заважаючий вплив в даній методиці. Десорбція проводилася розчином аміаку при рН 11.85. Було встановлено, що у запропонованих умовах типові для сечі кількості амінокислот не спричиняють побічного впливу, що робить можливим пряме, швидке, повністю автоматизоване визначення креатиніну за власним поглинанням в УФ області спектру. УФ-детектування було проведене при довжині хвилі 235 нм з коригуванням оптичної густини при 280 нм, де креатинін не поглинає. Запропонований спосіб характеризується низькими витратами зразка (50 мкл) та реагентів, високою точністю та низькою межею виявлення. Градувальний графік є лінійним у діапазоні 1–9 мг/мл. $A = 0.0328 \times c - 0.0169$, $R^2 = 0.9996$. Розроблений метод був застосований для аналізу клінічних зразків сечі. Правильність визначення було доказано порівнянням отриманих результатів зі стандартною методикою Джаффе.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ НА НОСИТЕЛЕ TRITON X-100 ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОРИСТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

М.В. Милюкин¹, М.В. Горбань¹, М.М. Скринник²

¹Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины,
03680, Киев, бульвар Академика Вернадского, 42;
e-mail: m_milyukin@mail.ru, mmgorban@gmail.com

²Публичное акционерное общество "Фармак",
г. Киев, 04080, ул. Фрунзе, 63, e-mail: max.skrynnyk@gmail.com

Проведен эксперимент на модельной системе по концентрированию хлорорганических пестицидов (ХОП), полихлорированных бифенилов (ПХБ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на носителе Triton X-100 сорбентами – амберлитами XAD, полисорбом-1 (Polysorb-1) и Poros C₁₈ в экстремальных условиях процесса: высокой скорости пропуска раствора ($v=6,4$ см³/мин), высоких исходных концентрациях носителя и органических токсикантов на носителе (0,1281 мкг/см³ смеси ХОП, ПХБ и ПАУ / 4,0 мг/см³ носителя Triton X-100) при определенном объеме сорбента ($V=17,0$ см³) в кислой среде.

В результате изучения сорбции получены следующие параметры, находящиеся в интервалах: время, через которое наблюдается начало проскока исследуемых соединений – t_0 (3–47 мин); время, которое соответствует достижению 10 %-ного уровня максимального значения сорбционной емкости – t_x (5–59 мин); значения динамической сорбционной емкости – A_{dsc} при t_x (7–90 мг/см³); значения сорбционной емкости – A_{sc} при t_n (100 мин) (16–149 мг/см³); скорости процесса сорбции на первоначальном участке при t_x (2–23).

Установлены ряды зависимостей динамической сорбционной емкости, расчетной и экспериментальной сорбционной емкости через $t_n=100$ мин, которые могут быть использованы для интенсификации процесса концентрирования органических токсикантов из природных вод, содержащих повышенные концентрации ПАВ.

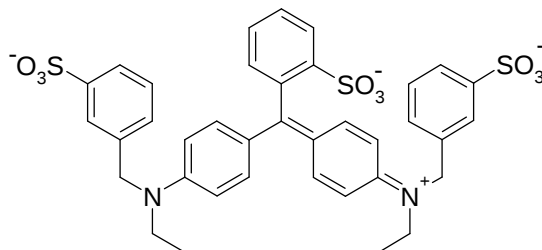
Из сорбционной емкости следует, что равновесные процессы наиболее быстро протекают на сорбентах Poros C₁₈, Polysorb-1 (16, 46 мг/см³), медленнее – на XAD-4, XAD-1180, XAD-2010 (93, 88, 86 мг/см³), практически одинаковое промежуточное положение занимают XAD-7, XAD-2, XAD-16 (129, 98, 95 мг/см³) и самое медленное протекание процесса наблюдается на XAD-2000 (149 мг/см³).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ БРИЛЛИАНТОВОГО ГОЛУБОГО МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ

Е.В. Бевзюк, А.Н. Чеботарёв, Н.В. Чумак

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2; e-mail: alexch@ukr.net

Краситель бриллиантовый голубой (**БГ**) широко используется в пищевой промышленности для окрашивания безалкогольных напитков, желе, кондитерских изделий, консервированных фруктов/овощей и др. Однако кислотно-основные свойства БГ в растворах изучены недостаточно полно, что в определенной степени затрудняет описание процессов его взаимодействия с компонентами химических систем.



Исходя из выше изложенного, цель данной работы состоит в изучении протолитических равновесий и определении констант ионизации (**pK**) БГ в водных растворах цветометрическим методом.

Перспективность цветометрии при изучении кислотно-основных свойств и установлении соответствующих величин **pK** красителей заключается в использовании координат цвета равноконтрастной системы CIELAB, которые несут информацию об интегральном распределении светопоглощения химической системы в широком диапазоне длин волн при различной кислотности и природы среды, а также, что очень существенно, в отходе от оперирования исходными и равновесными концентрациями ионно-молекулярных форм красителя. Учет различных составных частей цвета позволяет проследить тонкие различия близких по спектральным свойствам атомных группировок красителей при определении **pK** и позволяет избежать погрешности, связанной с неправильным выбором измеряемых участков спектра поглощения органического реагента. К тому же, в зависимости от сложности и полноты цветовой гаммы изучаемого красителя возможен выбор цветометрической функции в зависимости от ее вклада в результирующий цвет системы.

По результатам проведенных спектрофотометрических исследований и соответствующих расчетов построены кривые зависимостей цветометрической функции удельного различия цвета (**SCD**) от **pH** среды. Нахождением абсциссы каждого максимума получены значения **pH**, численно равные величинам **pK** БГ в растворе. Правильность полученных результатов проверяли методами спектрофотометрии и потенциометрического титрования.

В результате данной работы определены константы ионизации пищевого красителя E133 бриллиантового голубого, отсутствующие в литературе.

ВОЗМОЖНОСТИ ОРГАНИЗОВАННОЙ СИСТЕМЫ ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛ – ПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ПРИ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ

Е.М. Рахлицкая, А.Н. Чеботарёв, А.О. Маянская

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Украина,
e-mail: alexch@ukr.net*

Определение аминокислот является важной аналитической задачей как при определении качества пищевой продукции, так и в клиническом анализе. При этом существует проблема одновременного определения аминокислот в сложных объектах биологического происхождения, которая в настоящее время решается в направлении разработки комбинированных методик определения, включающих предварительное концентрирование и разделение аминокислот с последующим их количественным определением. Распространенными методами определения аминокислот является обращено-фазовая и катионообменная ВЭЖХ, электрофоретические методы, а также сорбционно-спектроскопические методики прямого детектирования в фазе сорбента. Идея сочетания преимуществ экстракционного и сорбционного процессов для тонкого разделения веществ с близкими свойствами в последнее время воплощается в методах твердофазной и мембранной экстракции, обращено-фазовой и экстракционной хроматографии, которые представляют собой частные случаи распределения вещества между гидрофильной и гидрофобной фазами. В перечисленных методах в качестве гидрофобной фазы используют органокремнеземы, импрегнированные органическими веществами полярного характера. Нами для концентрирования и разделения аминокислот при их совместном присутствии предложена организованная система (**ОС**) диметилхлорсиланаэросил (**ДМХСА**) – полярный растворитель (**ПР**).

В статических условиях изучены сорбционные способности и проведен сравнительный анализ основных параметров сорбции для гидратированного аэросила А-300 и его гидрофобного аналога – ДМХСА, предварительно гидрофилизированного органическими растворителями полярного характера (этанол, ацетон, диметилсульфоксид), по отношению к водным растворам аминокислот, различающихся гидрофобностью радикала и значением изоэлектрической точки: аланин ($pI=6,00$), глицин ($pI=5,97$), лизин ($pI=9,60$). Установлено, что слой растворителя-гидрофилизатора принимает активное участие в экстракционно-сорбционных процессах на поверхности ДМХСА, а гидрофильно-липофильный баланс растворителя определяет степень сорбции аминокислот. Сравнительный анализ S - pH зависимостей (S – степень сорбции) и изотерм сорбции указанных аминокислот с использованием ОС (ДМХСА – ПР) показал, что основными факторами их извлечения являются значение изоэлектрической точки аминокислот и гидрофобность радикала, которые и определяют возможность их разделения.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ SO_2 – АМИН – ТРОПЕОЛИН ООО – H_2O

Р.Е. Хома^{1,2}, Д.В. Снигур^{1,2}, А.А. Эннан², А.Н. Чеботарёв¹, А.С. Койчева

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН и НАН Украины, 65082, Одесса, ул. Преображенская, 3
e-mail: rek@onu.edu.ua, alexch@ukr.net, eskvar@ukr.net

Для разработки специфических методов определения момента «срабатывания» поглотительной емкости хемосорбентов оксида серы (IV) представляют интерес различные кислотно-основные индикаторы. В данной работе изучено поведение азоиндикатора тропеолина ООО, интервал перехода окраски которого лежит в диапазоне pH 7,4-8,9.

Проведен комплекс исследований систем типа " SO_2 – Ам – тропеолин ООО – H_2O " (Ам - гексаметилентетрамин (ГМТА), моноэтанолламин (МЭА) и полиэтиленполиамин (ПЭПА)). Кислотно-основные равновесия в растворах изучены методом цветометрии с использованием цветометрических функций (ЦФ) удельного (SCD) и полного цветового различия (ΔE_{76}).

По результатам выполненных исследований и соответствующих расчетов построены кривые зависимостей цветометрических функций от pH среды. Нахождением абсциссы каждого максимума получены соответствующие значения pH, численно равные величинам рК тропеолина ООО в растворах. Установлено, что значения рК_{ОН} тропеолина ООО для всех исследованных систем совпадают с таковыми для водных растворов (рК_{ОН} = 8,5±0,1). Это согласуется с первыми максимумами на дифференциальных pH метрических кривых титрования SO_2 водных растворов Ам, обусловленными кислотно-основным равновесием «сульфит - гидросульфит». В системе с МЭА, наблюдается второй интенсивный максимум при pH 4, который совпадает с вторым максимумом на дифференциальной pH метрической кривой титрования (при соотношении компонентов SO_2 : Ам = 1.0 : 1.0). В системах на основе ПЭПА зафиксировать рК, отвечающую за протонирование азо-группы не удастся, так как образование «ониевых» гидросульфита и пиросульфита для ПЭПА не происходит. При использовании ГМТА рК_{N=N-} = 1,5±0,2, что близко к водному раствору тропеолина ООО (рК_{N=N-} = 2,0±0,2). Также на кривой ЦФ=f(pH) появляется максимум при pH 4÷5, что вероятно связано с образованием аминотансульфоокислоты. Полное цветовое различие в момент «срабатывания» pH≈4 достигает 50 ед., что является достаточным для восприятия глазом человека без явных нарушений зрительного ощущения.

Таким образом, на основании проведенных исследований кислотно-основных равновесий в системах " SO_2 – Ам – тропеолин ООО – H_2O " показано, что наиболее воспринимаемый среднестатистическим человеком переход окраски в момент «срабатывания» хемосорбента наблюдается при использовании МЭА.

АМІНОПОХІДНІ РОДАМІНІВ ЯК ХЕМОСЕНСори ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ ТА ОКИСНИКІВ

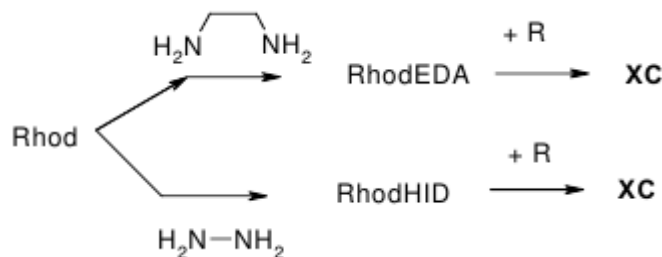
Кормош Ж.¹, Боркова С.^{1,2}, Супрунович С.¹, Сливка Н.¹,
Корольчук С.¹, Савчук Т.¹

¹ Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43000 Луцьк, Україна

² Ківерцівський медичний коледж, м. Ківерці
kormosh@eenu.edu.ua; zholt-1971@yandex.ru

Хемосенсиори використовуються не тільки як засоби для ідентифікації аналіту методом молекулярного розпізнавання, але також може бути використані як структурний елемент для створення молекулярно-чутливих пристроїв. Протягом останніх десятиліть, хімічне зондування, який поєднує в собі визначення функціонального фрагменту з оптичним перетворенням сигналу, отримав велику увагу як ефективний аналітичний метод для визначення конкретного виду іонів (речовини). Сенсиори на основі метал-іон індукованих змін флуоресценції (кольору), як видається, є особливо привабливими через простоту та низькі межі виявлення флуоресценції. Завдяки високій селективності та простоті прямого візуального чи інструментального детектування, особливо з можливістю регулювання хімічної природи (введенням специфічних функціонально-аналітичних груп) такі речовини можуть бути використані для виявлення та визначення відповідних форм іонів металів.

На основі родаміну С та родаміну 6Ж згідно схеми синтезовано та ідентифіковано сполуки, які є потенційними хемосенсиорами.



де Rhod – родамін С або родамін 6Ж; R – саліциловий альдегід, ванілін, бензальдегід, гліоксаль, алілізотіоціанат, фенолізотіоціанат, дикетони та ін. Методом спектрофотометрії та спектрофлюориметрії досліджено взаємодію одержаних сполук з катіонами Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} та ін. Оптимізовані умови утворення та досліджений склад одержаних комплексів. Встановлено, що варіюванням замісника R (функціонально-аналітичної групи) вдається регулювати селективність взаємодії одержаних сенсориів.

ПОХІДНІ 3-АРИЛПРОПЕНІЛІДЕН-1H-ІЗОІНДОЛ-3-АМІНУ – НОВІ РАТІОМЕТРИЧНІ ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ЗОНДИ

А.Я. Чемний, Р.П. Линник, А.І. Кисіль, О.А. Запорожець, З.В. Войтенко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: linnik_ros@univ.kiev.ua*

Серед відомих гетероциклічних систем ізоіндол вважається однією з найбільш реакційноздатних. Притаманна для цієї системи ароматичність і здатність вступати у реакцію Дільса-Альдера, створюють широкі можливості для отримання нових сполук з цікавими властивостями, використання яких у аналітичній практиці зумовлює необхідність їхнього всебічного вивчення. Відомо, що похідні бензоізоіндолів та ізоіндолів здатні до флуоресценції у видимій ділянці спектра, що робить їх перспективними для використання як флуоресцентних зондів у біохімічних дослідженнях, фармакології, аналізі об'єктів довкілля тощо [1]. Мета даної роботи полягала у дослідженні флуоресцентних властивостей похідних 3-арилпропеніліден-1H-ізоіндол-3-аміну (1-[3-хлор-3-феніл-2-пропеніліден]-1H-ізоіндол-3-аміну (I), 1-[3-(4-бромфеніл)-3-хлор-2-пропеніліден]-1H-ізоіндол-3-аміну (II) і 1-[3-хлор-3-(4-нітрофеніл)-2-пропеніліден]-1H-ізоіндол-3-аміну (III)), в присутності кислот, лугів, H₂O, деяких біомолекул.

Досліджено флуоресцентні властивості сполук в апротонних і протоннодонорних розчинниках різної полярності (C₇H₈, CHCl₃, C₂H₅OH, CH₃CN, ДМСО, H₂O). Встановлено, що інтегральна інтенсивність флуоресценції похідних 3-арилпропеніліден-1H-ізоіндол-3-аміну зменшується зі збільшенням діелектричної проникності розчинника. На підставі отриманих даних запропоновано методику визначення вмісту мікрокількостей води в ацетонітрилі з використанням сполуки III як флуоресцентного індикатора. Межа виявлення H₂O становить 0,16%, діапазон лінійності градуовального графіка зберігається в інтервалі 0,16–3,0% H₂O. Флуоресцентні властивості досліджуваних сполук залежать від кислотності розчину. Протонування реагенту III супроводжується гіпсохромним зсувом максимуму у спектрі поглинання та зростанням квантового виходу флуоресценції. Зростання інтенсивності флуоресценції розчину III спостерігається також у присутності трипсину і рибонуклеази-1. Збільшення концентрації ферментів у ацетонітрильному розчині III спостерігається супроводжується батохромним зсувом максимуму смуги у спектрі флуоресценції. Останнє може бути використане для створення флуоресцентних зондів, чутливих до згаданих ферментів і дослідження біохімічних процесів за їх участю.

Ковтуненко В.А., Войтенко З.В. Успехи химии, 1994, 63, 1064–1086.

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ КОМПЛЕКСА ПЛЮМБУМ(II) С 1,5-ДИФЕНИЛКАРБАЗОНОМ АНИОНИТАМИ АВ-17-8 И ГРАНИОН AWA-G1

Е.М. Гузенко, А.Н. Чеботарёв, К.В. Николаенко

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская 2; e-mail: guzenkodom@yandex.ua*

При мониторинге водных объектов окружающей среды актуальной проблемой является разработка простых, чувствительных и экспрессных методик анализа вод различных категорий на содержание тяжёлых металлов, проявляющих токсичное воздействие на живые организмы. Одним из высокотоксичных поллютантов, требующих строгого контроля в природных и промышленных сточных водах является плюмбум(II), для спектрофотометрического определения которого используют различные органические реагенты (ОР). Чаще всего ОР позволяют получить окрашенные комплексные соединения (КС) с последующим использованием их химико-аналитических характеристик для новых твёрдофазно-спектрофотометрических методик определения веществ. Рядом преимуществ из известных тест-устройств обладают индикаторные трубки (ИТ), основным конструкционным и чувствительным элементом которых является слой твёрдого носителя на котором сорбируется из раствора определяемый компонент в динамическом режиме. Учитывая последнее, особый интерес вызывают исследования в области динамики и кинетики процессов, протекающих в такой гетерогенной системе.

В настоящей работе в качестве ОР для определения плюмбу(II) использован 1,5-дифенилкарбазон (ДФКон), который при pH 6,5 образует красно-фиолетовый комплекс – дифенилкарбазонат плюмбу(II) (ДФКон-Pb(II)). В качестве сорбентов указанного КС использовали сильноосновный анионит АВ-17-8 и слабоосновный анионит Гранион AWA-G1. При изучении динамики и кинетики сорбции в колонку помещали ионит с фиксированной массой и диаметром зёрен сорбента. Через колонку пропускали водные растворы, содержащие, предварительно полученный по известной методике комплекс ДФКон-Pb(II), с определённой концентрацией по плюмбу(II). Остаточную концентрацию плюмбу(II) в растворе контролировали фотометрически.

В указанных условиях получены выходные кривые сорбции с несколькими небольшими плато, что свидетельствует об изменении пространственного расположения адсорбированного КС относительно поверхности носителя по мере насыщения поверхности сорбента. По полученным зависимостям построены изотермы сорбции, а также рассчитаны коэффициенты скорости процесса сорбции, что позволило оценить особенности формирования адсорбционных слоёв на анионитах АВ-17-8 и Гранион AWA-G1.

Полученная информация позволила предложить конструкционные параметры ИТ для извлечения плюмбу(II) в виде его комплекса с ДФКон сильно- и слабоосновными анионитами, что может быть положено в основу разработки твёрдофазно-спектрофотометрической тест-методики.

FEATURES OF INTERACTION BETWEEN 1,3- DIKETONE PHOSPHORUS-CONTAINING DENDRIMERS AND PROTEINS

O.V. Kulynych, V.S.Starova, O.A. Zaporozhets

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01033, Lva Tolstogo str. 12 , Kyiv, Ukraine; e-mail: kulinich01@mail.ru*

Phosphorus-containing dendrimers with terminal β -diketone groups are a new class of materials with unique molecular structures, which causes their capacity to self-aggregation and interaction with organic substances by the “host-guest” mechanism. These properties also make dendrimers suitable for application as nano-carriers for transmembrane transfer of the large biologically active substances, such as nucleic acids and even peptides. So, it is important to establish the main features of interactions between dendrimers and various amino acids that allow to predict the proteins solubilization efficiency by dendrimer aggregates [1,2].

The values of critical concentration of aggregation were established for series of phosphorus-containing dendrimers with terminal β -diketones groups using fluorescence spectroscopy. Experimental data confirmed that fluorescent properties and capacity to self-aggregation of these substances increase with generation. That's why phosphorus-containing dendrimers with terminal β -diketones groups of the fourth generation (Gd4) was chosen for further studies. The diameter of dendrimer's molecules is lower than 6 nm, when the size of Gd4 aggregates reaches approximately 134 nm. It is known, that aggregates particles whose diameter is less than 200 nm are considered to be optimal for their circulation in vessels of the living organism [3].

Using the amino acids with various level of hydrophobicity (histidine, phenylalanine, tyrosine, 4-amino-3-phenylbutanoic acid, 1-amino-4-phenyl cyclohexanecarboxylic acid, S-(triphenylmethyl)-cysteine) as model compounds the capability of dendrimer to interact with both lipophilic and lipophobic organic substrates was shown. The same effect was observed at interaction of dendrimer aggregates and proteins molecules. Thus, Gd4 has similar ability to solubilize of different proteins, such as: ovalbumin ($M_r = 4.3 \cdot 10^4$ g/mol), bovine serum albumin ($M_r = 6.7 \cdot 10^4$ g/mol) and gelatin ($M_r = 30 \cdot 10^4$ g/mol). At that, the scattering factor of protein solution in acetone increases after addition of Gd4 due to extraction of protein molecules into dendrimer aggregates that provide the perspectives of application of such dendrimers as nano-carriers for target delivery of large biologically active substrates.

1. U. Boas. Chem. Soc, 2004, 33, P. 43-63.
2. Barbara Klajnert, Lidia Stanislawska. Biochimica. Acta, 2003, 1648, P. 115 – 126.
3. S. Stolnik, L. Illum, S. S. Davis. Drug Delivery Rev, 1995, 16, P. 195–214.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ТРОПИСЕТРОНА НА УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

В.В. Варченко, К.Н. Беликов

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина;
пр. Ленина, 60, Харьков, Украина
e-mail: varchenko@isc.kharkov.com, belikov@isc.kharkov.com*

Угольно-пастовые электроды достаточно широко используются для вольтамперометрического анализа. Они обладают превосходными электрохимическими свойствами – низкими фоновыми токами и высокими предельными анодными потенциалами. Такие электроды легко модифицировать, меняя таким образом их свойства в нужном направлении. Одним из способов модифицирования угольно-пастовых электродов является внутреннее модифицирование, при котором модифицирующие группы размещаются на частицах угольного порошка или на связующей жидкости. Этого достигают, например, путем обработки электрода при высоких анодных потенциалах. Такая обработка приводит к появлению различных кислородсодержащих групп, например: $-\text{C}-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{OH}_2^+$, $-\text{C}=\text{OH}^+$, в результате чего изменяются свойства поверхности.

В данной работе изучено электрохимическое окисление биологически активного соединения трописетрона на немодифицированных угольно-пастовых электродах и электродах после электрохимической обработки.

С использованием циклической вольтамперометрии установлено, что трописетрон необратимо окисляется на немодифицированных электродах при потенциале около 1 В с переносом одного электрона. Угловым коэффициентом зависимости $\lg I$ от $\lg v$ близок к 0.5, следовательно, лимитирующей стадией процесса окисления трописетрона является диффузия. С увеличением pH от 3 до 10 наблюдалось уменьшение потенциала пика и увеличение высоты пика. Небольшое уменьшение высоты при pH 10 происходило вследствие сильного уширения сигнала и искажения его формы.

Процесс окисления трописетрона исследовали также с помощью дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Установлены оптимальные аппаратные параметры измерений: амплитуда импульса – 0.06 В, длительность импульса – 0.005 с, скорость развертки – 0.01 В/с. Показано, что трописетрон может накапливаться на угольно-пастовых электродах, оптимальный потенциал накопления составил -0.8 В, а время – 40 с. В случае использования дифференциального импульсного режима наибольшее значение силы тока окисления трописетрона наблюдалось при pH 10.

Модифицирование электрода проводили непосредственно перед измерениями в ячейке, содержащей исследуемое соединение. Оптимальная длительность обработки составила 120 с при потенциале 1.5 В, при этом сигнал окисления трописетрона увеличивался в 3-4 раза.

Были оценены метрологические характеристики определения трописетрона в модельных растворах. При использовании немодифицированного электрода предел обнаружения трописетрона составил $4 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а диапазон линейности – от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; для электрода после внутренней обработки предел обнаружения – $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а диапазон линейности – от $1 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Наблюдаемое расширение диапазона линейности при измерениях на модифицированном электроде, возможно, происходит вследствие очищения поверхности электрода от адсорбированных продуктов реакций при его электрохимической обработке.

ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТ-ІОНІВ У ПІДЗЕМНИХ ВОДАХ

О. М. Трохименко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; trohimenko@univ.kiev.ua*

У деяких геофізичних дослідженнях підземних вод одним з індикаторів є ортофосфат-іон. У зразках природних вод вміст $P(V)$ є низьким ($0,05 - 0,5 \text{ мг/дм}^3$). Методика аналітичного контролю вмісту індикатора мусить задовольняти низці вимог: висока чутливість, простота виконання, експресність, висока продуктивність, відносна дешевизна і доступність обладнання. Цим вимогам відповідає метод фотометрії.

Мета роботи – модифікація методики фотометричного визначення ортофосфату у вигляді молібдофосфатної гетерополікислоти, відновленої аскорбіною кислотою у присутності калій-стибій-тартрату для виконання індикаторних досліджень підземних вод у геофізиці.

У роботі узагальнено методики фотометричного визначення фосфору(V), що опубліковано за останні 15 років. Головною формою визначення $P(V)$ є гетерополікислоти (ГПК): молібдофосфатна (РМо) і кілька змішаних ГПК, що містять $V(V)$, $Bi(III)$ чи $Sb(III)$, як третій компонент. Перевагу надають відновленим формам ГПК – не заважає надлишок молібдату. Як відновник використовують, переважно, аскорбінову кислоту (попереджує відновлення надлишку молібдату) і хлорид олова(II) (швидка кінетика відновлення). Склад продуктів відновлення, зазвичай, не встановлюється. Пишуть, що визначають фосфор(V) у вигляді молібдофосфатної сині, хоча до розчину вводять і сіль $Sb(III)$, інші автори вважають, що утворюється і відновлюється змішана ГПК за участю $Sb(III)$ чи $Bi(III)$. Припускається також, що $Sb(III)$ є каталізатором і прискорює утворення забарвленої сполуки. Використання $Sb(III)$ у складі молібдатного реагенту підвищує чутливість визначення і зменшує залежність світлопоглинання від температури розчинів. Отже, однозначного уявлення про роль $Sb(III)$ у згаданій реакції немає.

Для зниження межі виявлення фосфату використовують кілька методичних прийомів: 1) екстракція кисневмісними розчинниками або твердофазна екстракція HPO_4^{2-} чи ГПК; 2) утворення іонних асоціатів ГПК з основними барвниками, що екстрагують або флотують органічними розчинниками чи сорбують на нафталіні в момент його кристалізації; 3) руйнування ГПК і фотометричне визначення молібдену з органічними реагентами (коефіцієнт помноження складає 11–12).

Модифікована методика фотометричного визначення ортофосфату у вигляді ГПК, відновленої аскорбіною кислотою у присутності калій-стибій-тартрату, дозволяє визначати $0,1 - 1,1 \text{ мг/дм}^3$ ортофосфат-іонів у природних водах. Методику перевірено при аналізі модельного розчину, близького за складом до супутніх вод нафтових родовищ. Перевагою розробленої методики порівняно з атестованою є вища експресність і менші витрати хімічних реактивів. Методика може знайти застосування в деяких індикаторних дослідженнях при проведенні геологорозвідувальних розробок.

МЕТОДИ ПРОБОПІДГОТОВКИ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ЗАГАЛЬНОГО ЙОДУ В ЗРАЗКАХ З ОРГАНІЧНОЮ МАТРИЦЕЮ

О. М. Трохименко, В. В. Сухан

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; trohimenko@univ.kiev.ua*

Деякі сучасні атомно-спектрометричні методи аналізу дозволяють прямо визначати неорганічні складові в зразках з органічною матрицею без попередньої обробки зразків. Однак, більшість спектральних аналітичних методів ґрунтуються на введенні в прилад зразків у рідкому стані, що потребує їх розчинення перед аналізом з утворенням істинних чи неістинних розчинів або вилучати з них аналіти в розчин. Це сприяло розробці різноманітних методів попередньої обробки проб.

Методи пробопідготовки поділяють на сухі лужні (з наступною екстракцією з сухого залишку аналітів) і вологі. Вологу пробопідготовку поділяють на кислотну і лужну. Вологу обробку зразків здійснюють за кімнатної температури, з нагріванням або з інтенсифікацією процесів розчинення проб (вилучення аналітів у розчин з проб) акустичним чи електромагнітним полями.

Методи пробопідготовки з використанням кислот традиційно є більш розповсюдженими. Проте пробопідготовка в лужному середовищі також досить широко використовується в аналітичній практиці. Пробопідготовку в лужному середовищі здійснюють із застосуванням сильних основ (гідроксиди лужних металів) і водних розчинів слабших основ – амоніаку, гідроксиду тетраметиламонію і водорозчинних третинних амінів.

Метою роботи є узагальнення даних літератури з методів пробопідготовки при визначенні загального йоду в зразках з органічною матрицею з вуглеводневою, білковою та жировою основами.

Високотемпературну лужну пробопідготовку зразків у сушильних шафах та у муфельних печах у відкритих чи закритих порцелянових тиглях (усі форми йоду переходять у йодид) здійснюють з використанням ZnSO_4 та K_2CO_3 або KOH , а не відповідних сполук натрію, оскільки KI є менш летким при температурах $>400^\circ\text{C}$ порівняно з NaI . Після охолодження йодид вилучають із сухого залишку водою, а осад відкидають.

При пробопідготовці у сумішах сірчаної кислоти з кислотами-окисниками (HNO_3 , HClO_4) або у сумішах кислот-окисників (у тому числі у присутності метаванадату) усі форми йоду перетворюються на йодат. Однак агресивне середовище важко поєднується з умовами наступного визначення. При вологій пробопідготовці у лужному середовищі у присутності персульфату амонію без повної мінералізації проб також усі форми йоду перетворюються на йодат.

При вологій пробопідготовці у лужному середовищі у присутності сильних лугів чи слабших основ (амоніак, гідроксид тетраметиламонію, водорозчинні третинні аміни) без повної мінералізації проб усі форми йоду перетворюються на йодид.

Обговорюються переваги та недоліки кожного зі згаданих методів пробопідготовки.

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОСУЛЬФАТУ ОКИСНЕННЯМ ЙОГО ЙОДОМ У ПРИСУТНОСТІ ФОРМАЛЬДЕГІДУ

А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець

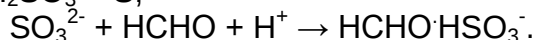
*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: annatrohimenko@ukr.net*

Визначення тіосульфату є актуальним при аналізі сумішей полііонів після їх контрольованого постадійного перетворення у тіосульфат. Для визначення тіосульфату відомі гравіметричні, титриметричні, спектроскопічні, електрохімічні та хроматографічні методи аналізу. Відомими є методи визначення тіосульфату, що ґрунтуються на його попередньому окисненні молекулярним йодом до тетратіонату з наступним визначенням утвореного йодиду іон-селективним електродом або надлишку йоду у формі трийодиду спектрофотометрично чи у формі молекулярного йоду твердофазно-спектрофотометрично на поверхні пінополіуретану (ППУ).

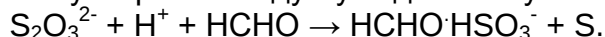
Метою даної роботи є розробка йодометричної методики визначення $S_2O_3^{2-}$ шляхом окиснення його молекулярним йодом у присутності формальдегіду до сульфату з наступною сорбцією і детектуванням надлишку йоду на поверхні ППУ.

У ділильну лійку на 50 см³ вносили 10,0 см³ розчину тіосульфату певної концентрації і додавали необхідну кількість сірчаної кислоти, формальдегіду і йоду (загальний об'єм розчину становив 15,0 см³). Суміш струшували для окиснення тіосульфату, а для сорбції надлишку йоду суміш пропускали крізь шар ППУ і вимірювали аналітичний сигнал (канал В) за допомогою портативного кольориметра COLORIMETER C1001 (Харківський національний університет радіоелектроніки).

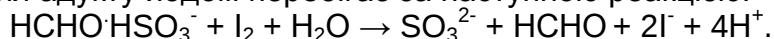
Методика ґрунтується на здатності тіосульфату розкладатися на сульфат і вільну сірку в сильноокислому середовищі та здатності сульфату взаємодіяти з формальдегідом з утворенням формальдегідгідрогенсульфіту: $S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3 + S$;



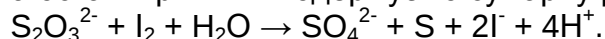
Тому передбачено, що в сильноокислому середовищі тіосульфат реагує з формальдегідом з утворенням адукту згідно наступного рівняння:



Окиснення адукту йодом перебігає за наступною реакцією:



Об'єднавши два останні рівняння одержуємо сумарну рівновагу:



Для встановлення оптимальних умов перебігу редокс-реакції вивчено залежність аналітичного сигналу від концентрації компонентів реакції, формальдегіду, а також кислотності середовища і температури. На основі отриманих результатів, подальші дослідження проводили при концентрації сірчаної кислоти 0,15 моль/дм³, йоду $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, формальдегіду 6,2%. Лінійна залежність між аналітичним сигналом у фазі сорбенту і концентрацією $S_2O_3^{2-}$ у розчині зберігається в інтервалі концентрації (0,1÷3,8) мг/дм³, межа виявлення за 3σ-критерієм становить 0,03 мг/дм³.

ІОН-СЕЛЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МОЛІБДЕНУ (VI) У МІНЕРАЛІЗАТАХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

К. В. Маторіна

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
50, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72; e-mail: matorinae@pochta.ru*

Для визначення Молібдену в об'єктах зі складною матрицею використовують наступні методи: каталітична та атомно-абсорбційна спектрофотометрія; спектрометрія та мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою; інверсійна, адсорбційно-каталітична та імпульсно-анодна вольтамперометрія; осцилографічний потенціометричний каталітичний кінетичний метод; рідинна хроматографія; рідинно-рідинна екстракція; нейтронно-активаційний аналіз. Усі наведені методики у більшості випадків відрізняються багатостадійністю експерименту, потребують складного та дорогого апаратурного оформлення, застосування високотоксичних реагентів, характеризуються низькою межею визначення, але мають невеликий інтервал лінійності.

Скрінінг ЕАР показав, що найліпші хіміко-аналітичні властивості характерні для потрійного металополімерного комплексу (ПМПК): бромпірогалловий червоний (БПЧ) – полівінілпіролідон (ПВПД) – Мо (VI). Потрібні металополімерні комплекси на основі ПВПД є аналогами широко використовуваних іонних рідин. ПМПК характеризуються високою розчинністю у пластифікаторі дибутилфталаті та здатністю імплантуватися у структурні вакансії, що утворенні поівінілхлоридом та пластифікатором, це дозволяє їх використовувати як ЕАР сенсорних матеріалів.

Сконструйовані мембранний та твердоконтактний молібдат-селективні електроди з ЕАР на основі ПМПК: БПЧ – ПВПД – Мо(VI), електродно-аналітичні характеристики яких повністю задовільняють вимоги, що висувуються до потенціометричних сенсорів при аналізі складних об'єктів, зокрема рослинного походження. Результати є відтворюваними, інтервал лінійності достатньо широкий $1 \cdot (10^{-1} - 10^{-7})$ моль/л, що дозволяє використовувати запропоновані електроди при аналізі об'єктів різної природи. Рівноважний потенціал встановлюється протягом 1–2 хвилин, що характеризує експресність пропонуємої методики, це є суттєвою перевагою при використанні електроду у серійному рутинному аналізі. Нахил електродної функції (27 - 29 мВ/рС) близький до теоретичного для двозарядного аніону, у вигляді якого існує Мо (VI) при рН 5,0–7,0 у розчині (MoO_4^{2-} – аніон). Для адекватного функціонування мембранного електроду є необхідним попереднє кондиціювання у розчині визначуваного іону. Поверхня плівкового електроду на основі ПМПК насичується молібдат-аніонами протягом 48 годин. Час життя мембранного та твердоконтактного молібдатного сенсору складає 12 та 14 місяців, відповідно (за умов зберігання мембрани в ексикаторі). Відтворюваність результатів погіршується після 20 вимірів одним й тим самим електродом, цьому можна запобігти, замінивши мембрану на нову. Твердотільний сенсор характеризується підвищеною стійкістю сигналу при зберіганні та використанні.

Розраховані коефіцієнти селективності до неорганічних та органічних компонентів лежать у межах $1 \cdot (10^{-3} - 10^{-2})$, що підтверджує можливість використання запропонованого електроду при 100- та 1000-кратних надлишках супутніх іонів. Визначенню вмісту Мо (VI) не заважає складна матриця об'єкту, що показано на прикладі реальних об'єктів – мінералізатах зразків харчових продуктів рослинного походження. В цілому, селективність розробленої прямої потенціометричної методики вища, ніж ряду відомих.

Розроблена методика є чутливою, мінімальна визначувана концентрація Мо (VI) у розчині 8 мкг/л. Відомі методики мають нижчу межу виявлення тільки за умов використання дорогого апаратурного оформлення, що не завжди є економічно доцільним. Запропонована пряма потенціометрична методика є простою у виконанні.

Отримані експериментальні дані (табл. 1) підтверджують правильність результатів визначення Мо (VI) у мінералізатах харчових продуктів рослинного походження методом прямої потенціометрії та відсутність систематичної похибки. Відносне стандартне відхилення розробленої потенціометричної методики з ЕАР на основі ПМПК не перевищує 0,061.

Для кількісного визначення Мо (VI) у мінералізатах харчових продуктів рослинного походження використано альтернативну спектрофотометричну методику. Відтворюваність методик оцінювали за допомогою критерію Кохрена як відношення максимальної дисперсії до суми дисперсій. Отримані значення критерію Кохрена: $G_{\text{експ1}} = 0,506$; $G_{\text{експ2}} = 0,667$ зіставляли з табличним значенням ($G_{\text{табл}} = 0,871$). Оскільки $G_{\text{експ}} < G_{\text{табл}}$, тоді відтворюваність потенціометричної та спектрофотометричної методик однакова.

Таблиця 1. Результати визначення вмісту Мо (VI) у зразках мінералізацій харчових продуктів рослинного походження методом добавок ($P=0,95$; $n=7$)

Зразок	Потенціометрія				Спектрофото- метрія (альтернативний метод)		Літератур- ні дані [39] m, мкг
	Тип електроду						
	мембранний		твердотільний				
	Знайдено m±Δ, мкг	S _r	Знайдено m±Δ, мкг	S _r	Знайдено m±Δ, мкг	S _r	
Яблуко	6,01±0,67	0,045	5,99±0,91	0,061	6,24±0,84	0,054	5,98
Капуста	5,44±0,78	0,058	4,45±0,47	0,042	5,28±0,81	0,062	35,98
Банан	5,95±0,83	0,056	6,05±0,83	0,055	6,48±0,82	0,051	11,98
Картопля	5,11±0,75	0,059	6,00±0,89	0,059	6,21±0,86	0,056	6,00

Розроблена методика прямого потенціометричного визначення вмісту життєвоважливого мікроелементу – молібдену, у вигляді молібдату-аніону, апробована на зразках харчових продуктів рослинного походження. Розроблена методика є достатньо чутливою, селективною, експресною, простою у виконанні, правильною, дає відтворювані результати.

Kethani Devi C., Gopala Krisna D., Chandrasekhar K., Research J. of Pharm., Biol. And Chem Sciences, 2010, 1, P. 808-825.

ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕХНОЛОГІЙ ЗЕЛЕНОЇ ХІМІЇ

Лавра В.М.¹, Базель Я.Р.^{1,2}

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, Ужгород,
вул. Підгірна, 46; vasilinalavra@mail.ru

²P.J. Šafárik University, 04001, Košice, Moyzesova, 11, Slovakia

Децилсульфат натрію (ДС) – синтетична поверхнево-активна речовина аніонної природи. Речовини даного класу є компонентами практично всіх миючих та дезінфікуючих засобів, шампунів, зубних паст. Окрім того, вони є відомими забрудниками навколишнього середовища, передусім водних ресурсів. Тому існує потреба у розробці нових, високочутливих та селективних методик контролю за вмістом даних речовин у різноманітних об'єктах.

Нами було розроблено нову методику визначення ДС з використанням технологій зеленої хімії. У роботі використано поєднання мікроекстракційної техніки зі спектрофотометричним визначенням, яка дозволяє концентрувати ДС у вигляді йонного асоціату (ІА) у малих об'ємах органічної фази з наступним спектрофотометруванням мікроекстрактів (100-500 мкл) у спеціальних мікрокуветах. В якості реагента використано барвник астрафлосин FF (АФ), що характеризується високою інтенсивністю забарвлення в широких межах зміни кислотності середовища. Вивчено вплив ряду факторів на ефективність вилучення йонного асоціату ДС з АФ. Оптимальне значення рН лежить у широких межах, так як ІА ДС з АФ вилучається до органічної фази практично повністю у межах рН 3-10. Досліджено ряд екстрагентів для вилучення ІА ДС з АФ, серед яких як традиційні екстрагенти: бензен, толуен, хлороформ, ізоамілацетат та інші, так і їх суміші. Найбільш ефективними виявились суміші тетрачлоретану з дихлоретаном чи хлороформом. Молярне співвідношення ДС і барвника в екстрагованих ІА було встановлено різними спектрофотометричними методами (ізомолярної серії, Асмуса, зсуву рівноваг) і становить 1:1. Пропонована технологія дозволяє проводити 10-100 кратне екстракційне концентрування ДС. Встановлені важливіші метрологічні параметри методики визначення – концентраційний інтервал та рівняння градувальної залежності, межі виявлення та визначення ДС, коефіцієнти селективності щодо різних супутніх речовин. Розроблена нова методика визначення ДС у стічних водах та пральних порошках.

Поєднання мікроекстракційної техніки зі спектрофотометричним визначення є ефективним з аналітичної точки зору, окрім того характеризується мінімальним екологічним навантаженням на навколишнє середовище, що відповідає вимогам «зеленої хімії».

СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ НІОБІЮ НА ІММОБІЛІЗОВАНОМУ ЧАС СИЛІКАГЕЛІ

В.В. Верба, Н.В. Батрак, О.А. Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: w_werba@ukr.net*

Ніобій можна розглядати як потенційний забруднювач навколишнього середовища. Надходження Ніобію у довкілля можливе за рахунок стічних вод металургійних і машинобудівних виробництв. За санітарно-токсикологічними показниками його ГДК у воді складає 0,01 мг/л. Одним з найбільш поширених методів визначення Ніобію залишається простий у виконанні фотометричний тіоціанатний метод, однак він недостатньо чутливий.

Силікагелі з іммобілізованими високомолекулярними четвертинними амонієвими солями (ЧАС) успішно застосовуються для вилучення, концентрування і визначення аніонних комплексів металів, зокрема тіоціанатів Бісмуту, Молібдену, Кобальту. Ніобій також утворює забарвлені у жовтий колір тіоціанатні комплекси.

В даній роботі було вивчено взаємодію Ніобію у формі тіоціанатного комплексу з іммобілізованою на силікагелі ЧАС – хлоридом тринонілоктадециламонію (ТНОДА), з метою подальшої розробки комбінованих спектроскопічних методик його визначення.

Сорбцію Ніобію досліджували за оптимальних умов утворення комплексу з тіоціанат-іонами у розчині. Встановлено, що сорбційне вилучення за цих умов відбувається впродовж 1 хв, при цьому сорбенти забарвлюються в інтенсивно-жовтий колір.

Тіоціанатний комплекс Ніобію $\text{NbO}(\text{SCN})_4^-$ утворюється в розчині 2N хлоридної кислоти, але за цих умов відбувається часткова десорбція ЧАС з поверхні кремнезему, що ускладнює встановлення рівноважної концентрації у розчині за власним забарвленням комплексу. З метою контролю залишкової концентрації Ніобію було застосовано одну з найбільш контрастних та чутливих методик його визначення з арсеназо І.

Загалом, отримані попередні результати свідчать про перспективність застосування вказаного сорбенту для вилучення та концентрування Ніобію, а також можуть бути покладені в основу розробки візуальної тест-шкали для напівкількісної оцінки вмісту даного металу у воді.

КОНЦЕНТРУВАННЯ Sc(III) НА Na-ФОРМИ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Х.Б. Шабалкіна¹, В.О. Василечко^{1,2}, Г.В. Грищук¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6; e-mail: hr_shabalkina@ukr.net

²Львівська комерційна академія,
79011, Львів, вул. Самчука, 9; e-mail: vasylechko@ukr.net

Sc – метал XXI століття. За властивостями Скандій схожий на РЗЕ і такі метали, як Fe(III), Mn(II), Mg, Zr, Al. Ця особливість сильно ускладнює виявлення та кількісне визначення цього металу. Одним зі способів вирішення цієї проблеми є пошук ефективних селективних сорбентів. Закарпатський цеоліт має ряд переваг порівняно з іншими сорбентами, а саме дешевизна, стійкість до агресивних середовищ, механічна міцність та ін. Досліджено можливість застосування закарпатського клиноптилоліту як сорбенту іонів Sc(III) у методі твердофазової екстракції.

Вивчено сорбцію іонів Sc(III) на Na-формі клиноптилоліту в розчинах різної кислотності. Потрібне значення pH розчинів солі Sc(III) створювали, додаючи розведені розчини NaOH або HNO₃. Максимальне значення сорбційної ємності досягається при pH 8,0. В розчинах такої кислотності, за низьких концентрацій, Sc(III) перебуває практично лише у формі нейтрального аквагідроксокомплексу [Sc(OH)₃(H₂O)₃] [1]. Сорбційна ємність Na-форми клиноптилоліту стосовно іонів Sc(III) становить ~ 10 мг/г_{сорб.}, що практично в два рази перевищує дане значення для природної [2] та H-форми [3] цього цеоліту.

З метою стабілізації pH та іонної сили розчину досліджено можливість використання буферних розчинів під час концентрування іонів Sc(III) на Na-формі клиноптилоліту. Були апробовані фосфатна, універсальна та боратна буферна суміш. Одержані результати засвідчують, що найкращим виявився боратний буферний розчин.

Вивчено залежність сорбції від концентрації іонів Sc(III) на Na-формі клиноптилоліту. Експеримент проводили у динамічних умовах. При збільшенні концентрації сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Sc(III) зменшується. Різна адсорбційна здатність цеоліту стосовно низьких і високих концентрацій Sc(III) пов'язана з утворенням поліядерних аквагідрокскомплексів при високих концентраціях.

1. Baes C.F., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. JohnWiley & Sons: New York; London; Toronto, 1976.
2. Василечко В., Корпало Х., Грищук Г. Сорбція Sc(III) на закарпатському клиноптилоліті. Вісник Львівського Університету. Сер.: Хімічна, 2014, 55-Ч.1, С. 266-270.
3. Vasylechko V., Korpalo Ch., Gryshchouk G. Acid modified clinoptilolite – effective sorbent of Sc(III) from aqueous solutions. Solid State Phenomena, 2015, 230, P. 8-13.

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ ТИМОЛОВОГО СИНЕГО И БРОМТИМОЛОВОГО СИНЕГО В РАСТВОРАХ

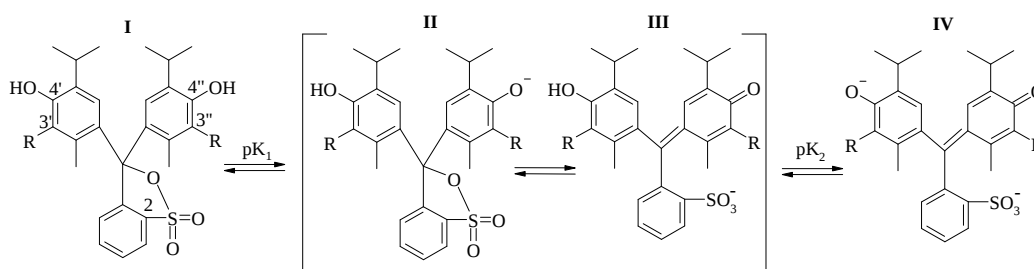
Д.В. Снигур, А.Н. Чеботарёв

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2; e-mail: alexch@ukr.net

При изучении кислотно-основных равновесий в растворах красителей приоритет принадлежит потенциометрии и спектрофотометрии, однако они не всегда дают целостную информацию о химической системе. Альтернативным методом является цветометрия, позволяющая фиксировать тонкие различия в спектральных характеристиках равновесных форм красителей. Объектами исследования выбраны тимоловый синий (ТС) и бромтимоловый синий (БТС). Необходимо отметить, что не все их функциональные группы достоверно охарактеризованы величинами констант ионизации (pK). Цель работы – изучение кислотно-основных равновесий и определении pK ТС и БТС в водных растворах методом цветометрии с использованием цветометрических функций (ЦФ) удельного (SCD) и полного цветового различия (ΔE_{76}).

По результатам проведенных спектрофотометрических исследований и соответствующих расчетов построены кривые зависимостей цветометрических функций SCD и ΔE_{76} от pH среды. Нахождением абсциссы каждого максимума получены соответствующие значения pH, численно равные величинам pK ТС и БТС в растворе. Установлено, что значения pK , рассчитанные с использованием функции ΔE_{76} коррелируют с полученными на основании функции SCD. Это указывает на принципиальную возможность использования последней для исследования протолитических равновесий в растворах красителей без необходимости оперирования равновесными концентрациями соответствующих ионно-молекулярных форм.

На основании полученных результатов предложена вероятная схема диссоциации функциональных групп ТС и БТС в водном растворе:



R = H – тимоловый синий, R = Br – бромтимоловый синий

В кислой среде ТС и БТС существуют в лактонной форме I. Ионизация OH-группы в положении 4'' приводит к образованию анионной формы II, находящейся в равновесии с таутомером III. Для ТС и БТС, как типичных трифенилметановых красителей, стабильность кето-формы III выше, чем енольной формы II. При дальнейшем повышении pH происходит диссоциация гидроксильной группы в положении 4' и образование анионной формы IV.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЦИТРАТУ В СОКАХ ТА ВИНАХ ВІЗУАЛЬНИМ ТЕСТ МЕТОДОМ

О.О. Трофімчук¹, Н.І. Смик¹, О.А. Запорожець¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: nsmyk@chem.univ.kiev.ua

Органолептичні властивості, стабільність та мікробіологічний склад фруктових соків та вин значною мірою залежать від вмісту та співвідношення в них ряду низькомолекулярних органічних кислот. Зокрема цитратна кислота може потрапляти до напоїв безпосередньо з фруктів або додаватися виробником як харчова добавка Е 330-333 з метою поліпшення смаку, регулювання кислотності та подовження терміну їх зберігання. Тому, визначення вмісту цитратів важливе як для з'ясування ступеня свіжості, так і для встановлення факту фальсифікації соків та вин. Ускладнює задачу наявність у зразку схожих за властивостями компонентів, зокрема аскорбінової кислоти. Традиційно для контролю вмісту цитрату в органічних метриях застосовують спектроскопічні, кінетичні та хроматографічні методи. Кожен з них має обмеження по чутливості, вибірковості, високій собівартості або тривалості аналізу. Останнім часом для спрощення та здешевлення аналізу успішно використовуються комбіновані сорбційно-спектроскопічні методи на основі іммобілізованих аналітичних реагентів [1, 2].

В представленій роботі для визначення цитратів було обрано сорбційно-спектрофотометричний варіант методу знебарвлення, а як індикаторну систему – купрум(II) тіазолілазонафтолат (CuTAN), нековалентно закріплений на поверхні силікагелю (СГ). Було оптимізовано умови іммобілізації комплексу із співвідношенням компонентів 1:1 та отримано новий сорбент (CuTAN-СГ) з вмістом 5 мкмоль CuTAN на поверхні 1 г СГ. Було встановлено, що при взаємодії з розчином цитрату адсорбований комплекс руйнується, Cu(II) переходить у розчин внаслідок утворення безбарвної комплексної сполуки. Встановлено, що взаємодія протікає кількісно за умов: рН 5,5, час контакту фаз - 10 хв. При цьому аналітичний сигнал (оптична густина в максимумі світлопоглинання твердофазного реагента, λ 580 нм) лінійно зменшується зі збільшенням вмісту цитрату в розчині, градувальний графік лінійний в межах концентрації аналіту від 0,01 до 40 мкмоль/л, межа виявлення становить 19 мкг/л.

При взаємодії з цитратом забарвлення модифікованого сорбенту змінюється з фіалкового (CuTAN) на блідо рожеве (TAN), що було покладено в основу розробки кольорової шкали для візуального тест-визначення цитрату. Межа виявлення становить 16 мкг/л. Співмірні кількості аскорбінової кислоти не заважають визначенню цитрату, оскільки за оптимальних умов ступінь відновлення Cu(II) з CuTAN-СГ аскорбіновою кислотою не перевищує 10%.

1. Запорожець О., Гавер О., Сухан В., Успехи химии, 1997, 66 (7), С. 702–712.
2. Polischuk K., Konovalenko A., Zaporozhets O., Abstracts VIIth Scientific International conference in chemistry "Kyiv-Toulouse". – Kyiv, 2013. – p. 108.

3-[6-АМІНО-5-(1,3-БЕНЗОТІАЗОЛ-2-ІЛ)-2-(МЕТИЛДІАМІНО)ПІРИМІДИН-4-ІЛ]-1-ПРОПАНОЛ – НОВИЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ РЕАГЕНТ НА ПАЛАДІЙ(II)

Н. П. Скремінська, О. Б. Воловенко, Д. С. Мілохов,
Т. Є. Кеда, О. В. Хиля, О. А. Запорожець, Ю. М. Воловенко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: ovolovento@ukr.net*

Проблема підвищення чутливості і вибіркової визначення платинових металів (ПМ), зокрема паладію(II), з використанням гібридних сорбційно-спектроскопічних методів, що поєднують попереднє концентрування з подальшим детектуванням у фазі концентрату спектральними методами, повністю не вирішується через вплив на аналітичний сигнал таких елементів, як ферум, купрум та інших супутніх металів, які часто присутні в об'єктах, що містять ПМ. Інший підхід передбачає відокремлення аналіту від матричних компонентів проби сорбентом вибіркової дії з наступною десорбцією мінімальним об'ємом елюенту і детектуванням високочутливими методами. Ця техніка широко використовується з мас-спектрометрією з індуктивно-зв'язаною плазмою, атомно-абсорбційною спектроскопією з електротермічною або полуменевою атомізацією. Однак застосування їх для рутинного аналізу обмежене високою вартістю обладнання та обслуговування, використанням додаткових витратних матеріалів, залученням висококваліфікованого персоналу, попереднім концентруванням аналіту. Відомо, що люмінесцентний метод не поступається за чутливістю та вибірковою, однак є більш доступним та простішим в плані виконання експерименту. Серед сучасних джерел літератури зустрічаються лише поодинокі публікації щодо визначення ПМ прямим люмінесцентним методом. Органічні реагенти, що використовуються для люмінесцентного визначення ПМ, здебільшого неселективні, тому пошук нових високочутливих і вибірових реагентів для елювання та визначення, зокрема паладію(II), в фазі елюента є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Серед синтезованих нами нових похідних 1-*N*-алкіл-6-амінопіримідинів - 3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-2-(метилдіаміно)-піримідин-4-іл]-1-пропанол характеризується високим квантовим виходом люмінесценції в органічних розчинниках, а завдяки наявності донорних атомів нітрогену проявляє спорідненість до іонів паладію(II). Реагент характеризується стійкістю у солянокислих розчинах, що є обов'язковою передумовою для його використання як реагента для визначення платинових металів. Дослідження взаємодії реагенту з Pd(II) проводили спектроскопічними методами, зокрема, УФ/Вид спектrophотометрії, люмінесценції та ЯМР. Було встановлено оптимальні умови комплексоутворення та розраховано константу стійкості комплексної сполуки найпростішого складу. Показано перспективність застосування реагенту, як чутливого люмінесцентного зонду для визначення мікрокількостей Pd(II).

ПОХІДНІ 7-ГІДРОКСИКУМАРИНУ – НОВІ ФЛУОРЕСЦЕНТНІ РЕАГЕНТИ

Р.П. Линник, В.С. Москвіна, Ю.І. Шепелева, О.С. Юшкевич,
О.А. Запорожець, В.П. Хиля

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: linnik_ros@univ.kiev.ua*

Кумарини – природні фенольні гетероциклічні сполуки, похідні цис-ортогідроксикоричної кислоти, що входять до складу багатьох рослин. Важливою властивістю сполук цього класу є здатність до флуоресценції у блакитній і фіолетовій ділянках спектру. Одні з кращих оптичних характеристик мають похідні 7-гідроксикумаринів, для яких притаманні висока фотостабільність і низька токсичність.

Флуоресцентні властивості 7-гідроксикумаринів залежать від кислотності середовища, що робить їх перспективними для створення рН-чутливих флуоресцентних зондів для біохімічних, медичних досліджень, а також для моніторингу багатьох екологічних, геохімічних і промислових процесів. Кислотність є важливим параметром багатьох метаболічних процесів, ключовою ознакою дії ферментів, індикатором функціонування клітин організму. На відміну від рН-електродів, флуоресцентні зонди дають можливість отримати інформацію про розподіл рН у клітині, а їхнє використання не пов'язане з ризиком руйнування органел чи клітинних мембран.

Іншим важливим аспектом, що визначає перспективність застосування 7-гідроксикумаринів у аналітичній хімії, є чутливість сполук цього класу до мікрооточення. Гетарилзаміщені 7-гідроксикумарини належать до органічних сполук, для яких характерне явище сольватохромії, що робить їх перспективними для контролю вмісту води у різноманітних матеріалах, зокрема рідинах, що не містять у своєму складі домішок H_2O , або ж вміст вологи для яких чітко регламентований – гідравлічні рідини, органічні розчинники, паливно-мастильні матеріали тощо. Альтернативою найпоширенішим методам визначення вмісту води (титриметричний метод К. Фішера, хроматографічні, спектроскопічні й вольтамперометричні методики) може бути флуоресцентний метод, що ґрунтується на використанні індикаторів, чутливих до вмісту води у органічному розчиннику.

Мета роботи полягала у дослідженні хіміко-аналітичних властивостей похідних 7-гідроксикумарину, що містять замісники у бензольному циклі – 6-ізоксазоліл-4-метилумбеліферону (I), 6-піразоліл-8-метил-4-феніл-умбелі-ферону (II), 6-піразоліл-4-метилумбеліферону (III) та 6-ізоксазоліл-8-метил-4-фенілумбеліферону (IV) з метою створення на їх основі зондів для визначення рН і вмісту H_2O в органічних розчинниках флуоресцентним методом.

Вивчено флуоресцентні властивості досліджуваних сполук в апротонних і протонодонорних розчинниках різної полярності (C_2H_5OH , CH_3CN , $DMCO$, H_2O). Встановлено, що для I вища інтенсивність флуоресценції спостерігалася у випадку протонодонорних розчинників (C_2H_5OH , H_2O). У випадку сполуки II інтенсивність свічення водного розчину майже у 2,5 рази перевищувала інтенсивність ацетонітрильного, проте найвища інтенсив-

вність флуоресценції спостерігалась для етанольного розчину. У середовищі протонодонорних розчинників спостерігається зростання інтенсивності свічення III зі збільшенням діелектричної проникності. Інтенсивність флуоресценції етанольного розчину IV перевищує інтенсивність свічення водного розчину більше, ніж у 2 рази. В усіх випадках для водних розчинів характерна вища інтенсивність флуоресценції порівняно з розчинами у ацетонітрилі, що вказує на можливість використання похідних 7-гідроксикумарину як флуоресцентних індикаторів для визначення вмісту води в ацетонітрилі.

Вплив рН на флуоресцентні властивості досліджуваних сполук вивчали у водному розчині в діапазоні рН 1–12. Зміна рН середовища значно впливає на спектри збудження і флуоресценції сполук I і II. Характер змін, що спостерігаються при цьому у спектрах збудження, вказує на можливість існування у розчині кількох форм індикаторів з різними флуоресцентними властивостями. У випадку I зміна рН у діапазоні 1–5 супроводжується поступовим зростанням інтенсивності смуги при 336 нм і появою смуги при 375 нм, інтенсивність якої істотно зростає у лужному середовищі. Схожий характер змін спостерігається і у спектрах збудження II. Отримані результати було використано для встановлення кількісних характеристик протолітичних рівноваг за участю досліджуваних сполук, а також для розробки методики визначення рН флуоресцентним методом.

Збільшення вмісту води в ацетонітрилі обумовлює зростання інтенсивності свічення флуоресцентних індикаторів III і IV. При цьому у спектрах флуоресценції III помітний невеликий Стоксів зсув максимуму, тоді як у спектрах збудження він відсутній. Навпаки, для сполуки IV у спектрах флуоресценції спостерігається лише зростання інтенсивності свічення зі збільшенням вмісту води, а у спектрах збудження помітний невеликий гіпсохромний зсув. Отримані результати покладено в основу методик визначення вмісту H_2O в ацетонітрилі з межею виявлення відповідно 1,8 та 2,4%. Градувальні графіки лінійні у діапазоні 1,8–40 та 2,4–15% H_2O . Досліджено вплив іонів деяких металів, оцтової кислоти, етанолу й ізопропанолу на результати визначення води в ацетонітрилі. Метрологічні характеристики методики перевірено методом "введено-знайдено" при визначенні мікрокількостей води в ацетонітрилі різної кваліфікації.

Гібридні, комбіновані та
хроматографічні методи аналізу

Hybrid, combined and
chromatographic methods of analysis

НОВІ ПІДХОДИ У КОНЦЕНТРУВАННІ ТА ВИЗНАЧЕННІ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

В.А. Ракс, В.О. Турчин*, В.М. Зайцев, А.П. Гринько*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

**ДП «Науковий токсикологічний центр ім. Л.І. Медведя» МОЗ України,
Київ, Україна*

Представники хлорфеноксикарбонових кислот широко застосовуються в сільському господарстві як гербіциди для знищення дводольних бур'янів на посівах зернових культур. Так, в Україні на основі 2,4-дихлорфеноксистої кислоти (2,4-Д) та її похідних солей та ефірів зареєстровано близько 50 гербіцидних препаратів. Високі витрати препаратів на основі 2,4-Д на сільськогосподарських угіддях зернових є реальною загрозою забруднення навколишнього середовища залишками хімікатів. Найчастіше для їх визначення застосовують газову хроматографію з електрон-захоплюючим та мас-спектрометричним детекторами, високоефективну рідинну хроматографію з ультрафіолетовим детектором та капілярний електрофорез. Найефективнішим методом пробопідготовки у хроматографії 2,4-Д є твердофазна екстракція з використанням силікагелів з привитими октильними та октадецильними групами, карбонвмісних носіїв та іонообмінників. Однак селективність лишається актуальним питанням при концентруванні 2,4-Д та очищенні/підготовці проби до хроматографування. З метою покращення селективності вилучення 2,4-Д ми запропонували кремнезем з закріпленими групами поліоксиетильованого ізооктилфенолу $\text{SiO}_2\text{-TX}$. Мета роботи полягала у розробці сорбційно-хроматографічної методики визначення 2,4-Д у воді у присутності інших представників групи феноксикарбонових кислот.

Вилучення 2,4-Д проводили за наявності катіонно поверхнево-активних речовин: цетилпіридинію хлориду, тетрадецилпіридинію броміду, додецилпіридинію хлориду, децилпіридинію броміду, цетилтриметиламоній броміду (ЦТМАБ).

Встановлено, що ступінь вилучення, коефіцієнт розподілу при коефіцієнті концентрування 50 в динамічному режимі сорбції досягають максимальних значень 94% і 880 мл/г відповідно ($m(\text{SiO}_2\text{-TX}) = 0,2$ г, колонка $d = 10$ мм, $h = 10$ мм, $u = 1,5$ мл/хв, $\text{pH} = 8,80$, $C(\text{ЦТМАБ}) = 3,6 \cdot 10^{-4}$ М). Сорбційна ємність $\text{SiO}_2\text{-TX}$ за 2,4-Д становить 0,41 мг/г. Даний метод має патент України на корисну модель [1]. «Спосіб визначення 2,4-дихлорфеноксистої кислоти у водних розчинах» дозволяє вилучати 2,4-Д на рівні 0,07 мг/л [2] у присутності неорганічних та органічних солей. Вилученню 2,4-Д у вигляді іонного асоціату з ЦТМАБ з концентрацією 0,4 мкг/мл не заважають 10 кратні надлишки іонів Zn^{2+} , Cu^{2+} та 100 кратні надлишки Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} .

1. Пат. 52180, МРК(2009) B01D 15/08 A01N 37/10. Спосіб визначення 2,4-дихлорфеноксистої кислоти у водних розчинах. Зайцев В.М., Турчин В.О., Халаф В.А., Гождзінський С.М. (UA). – № 2004010686; Заявл. 30.01.04; Опубл. 16.08.04. Бюл. № 8.-5.11 Р.
2. V. A. Khalaf, V. O. Turchin, A. P. Grin'ko, V. N. Zaitsev. Solid-Phase Extraction Preconcentration of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid on Silica with Immobilized Polyethoxylated Isooctylphenol Groups. *J. Anal. Chem.*, 2009, 64, 110–115 (doi: 10.1134/S1061934809020038).

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИЦЕЛЛЯРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗ В НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д.В. Едаменко^{1,2}, Л.П. Логинова

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
пл. Свободы 4, г. Харьков, 61077 Украина;

²НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, просп. Ленина,
60, г. Харьков, 61001 Украина; dashyta.81@mail.ru

Мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко используются в методах разделения как альтернатива токсичным, летучим, легковоспламеняющимся органическим растворителям. Мицеллярные растворы ПАВ успешно применяются в качестве подвижных фаз (ПФ) для тонкослойной хроматографии (ТСХ), как правило, в обращенно-фазовом варианте последней [1-3]. Данная работа посвящена возможностям и особенностям применения мицеллярных растворов ПАВ в качестве ПФ в нормальнофазовой ТСХ, когда используются наиболее распространенные пластинки на основе силикагеля.

Растворы ПАВ трех зарядных типов (анионный додецилсульфат натрия, катионный цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) и неионогенный Твин-80) испытаны в качестве ПФ и извлекающих реагентов для разделения, обнаружения и определения 4 групп веществ: (1) эфиров п-гидроксibenзойной кислоты (парабенов) в косметических средствах; (2) микотоксинов зеараленона, Т-2 токсина, Т-2 тетраола, НТ-2 токсина в зерне; (3) пуриновых оснований кофеина, теofilлина и теобромина и (4) допинг-препаратов спиронолактона, пропранолола, эфедрина в биологических жидкостях.

Хроматографирование проводили на пластинах Sorbfil-254. Исследовано влияние факторов состава ПФ (тип и концентрация ПАВ, тип и количество модификатора, кислотность) на характеристики удерживания, размер и форму хроматографических зон разделяемых веществ. Наиболее подходящими для создания ПФ оказались растворы Твин-80 – как индивидуальные (разделение пуриновых оснований), так и с добавками спиртов-модификаторов 1-бутанола (разделение допинг-препаратов) или 1-пентанола (разделение парабенов), а также в смеси с катионным ПАВ цетилпиридиний хлоридом (разделение микотоксинов). Последовательность хроматографических зон является нетипичной для силикагеля и отвечает обращеннофазовому варианту разделения: удерживание веществ усиливается при увеличении их гидрофобности, что особенно наглядно показало разделение группы парабенов с закономерно изменяющейся гидрофобностью. Такой характер хроматографического разделения объясняется гидрофобизацией поверхности силикагеля вследствие адсорбции мономеров ПАВ из ПФ.

Обнаружена особенность применения мицеллярных ПФ на силикагеле по сравнению с аналогичными ПФ на неполярных и малополярных стационарных фазах, а именно: характеристики разделения веществ на силикагеле практически не зависят от концентрации ПАВ в ПФ. Для объ-

яснения этого факта исследовано явление множественности фронтов растворителя при восходящем элюировании с мицеллярной ПФ на пластинках с силикагелем. Вблизи линии видимого фронта растворителя на пластинках под УФ-облучением фиксируется второй фронт. Третий фронт - фронт мицеллярной псевдофазы — обнаруживали с помощью индикатора эритрозина, связываемого мицеллами ПАВ. Установлено, что мицеллярная псевдофаза ПАВ при восходящем элюировании существенно отстает от видимого фронта; длина ее пробега не достигает и половины длины пробега водной фракции ПФ. Хроматографические зоны практически всех разделяемых веществ находились выше границы третьего фронта. Отсюда следует, что разделяемые вещества некоторое время переносятся водным раствором ПАВ, не содержащим мицелл, и концентрация последних не влияет на удерживание веществ.

Таким образом, при восходящем элюировании с мицеллярными ПФ на силикагеле механизм распределения веществ меняется в процессе элюирования – от трехфазного распределения (водная часть ПФ - мицеллы ПАВ ПФ - стационарная фаза) к двухфазному (водный раствор мономеров ПАВ – стационарная фаза). Обнаруженная особенность существенно затрудняет моделирование процессов разделения веществ при использовании растворов ПАВ как ПФ для ТСХ на силикагеле в режиме восходящего элюирования

Мицеллярные ПФ выбранного состава сопоставлены с традиционными ПФ для ТСХ на силикагеле (смесями органических растворителей) на примерах разделения, обнаружения и определения парабенов в косметической продукции, микотоксинов в зерне, пуриновых оснований и допинг-препаратов в биологических жидкостях. Во всех случаях применение мицеллярных ПФ позволяет существенно сократить время анализа за счет: (1) уменьшения времени непосредственного разделения, (2) сокращения пробоподготовки, когда аналиты извлекаются непосредственно раствором ПАВ и (3) отказа от предварительного насыщения хроматографической камеры парами мицеллярной ПФ; насыщение не влияет на характеристики хроматограмм в силу низкой летучести водных растворов ПАВ. Еще одно преимущество мицеллярных ПФ наблюдалось в случае микотоксинов [4,5]; при использовании мицеллярной ПФ повышается чувствительность биоавтографического обнаружения и определения Т-2 и НТ-2 токсинов по сравнению с классическим вариантом.

1. *Armstrong D., Terril R.*, Anal. Chem. 1979, 51, P. 2160-2163.
2. *Штыков С.* ЖРХО им. Д.И. Менделеева, 2003, 1, С. 119-126.
3. *Сумина Е., Штыков С., Тюрина Н.*, ЖАХ, 2003, 58, С. 808-818.
4. Патент на корисну модель. 26008 Украина, МПК (2006) G01N 30/94 A23K 1/00 Спосіб визначення Трихотеценових мікотоксинів та зеараленону в зерні / **Єдаменко Д.В.**, Логінова Л.П., Пугач О.І.; заявник та патентовласник Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна. – № u200705384; заявл. 16.05.2007; опублік. 27.08.2007, Бюл. № 13.
5. Патент на корисну модель. Україна, МПК (2006) A23K 1/00 A23K 1/16 G01N 33/02 Спосіб визначення Т-2 токсину, НТ-2 токсину та зеараленону в зерні / Пугач О.І., **Єдаменко Д.В.**, Труфанов О.В., Логінова Л.П.; заявник та патентовласник Інститут птахівництва Української академії аграрних наук. – № a200705830; заявл. 25.05.2007; опублік. 10.06.2008, Бюл. №11.

ЭКСТРАКЦИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХ- ФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

М.В. Яны, Т.Н. Симонова

*Донецкий национальный университет,
21021, Винница, ул. 600-летия, 21; e-mail: mariya.yany@gmail.com*

Использование недорогих и в значительной степени нетоксичных галогенид- и тиоцианат-ионов в качестве комплексообразующих реагентов дает возможность разрабатывать простые и эффективные методики экстракционного разделения и концентрирования металлов. В литературе описана экстракция галогенидных комплексов висмута в двухфазных водных системах (ДВС) на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ), однако она не была использована для аналитических целей.

Известно, что поведение ионов металлов в ДВС зависит как от характеристик ДВС (структура экстрагента, природа высаливателя, кислотность), так и от характеристик экстрагируемого соединения (устойчивость комплекса, размер, заряд, энергия гидратации и т.д.). С целью оптимизации экстракционной системы в условиях образования разнозарядных комплексов в водной фазе исследована экстракция галогенидов и тиоцианатов висмута водорастворимыми экстрагентами. В качестве эффективного водорастворимого экстрагента комплексов висмута предложен изопропиловый спирт (ИПС). В роли высаливателя использовали сульфат аммония. Кислотность регулировали раствором серной кислоты во избежание введения дополнительного аниона в систему. Установлено, что эффективность извлечения галогенидных комплексов висмута водорастворимыми экстрагентами (ПЭГ, ИПС) в ряду $[\text{BiI}_4]^- > [\text{BiBr}_4]^- > [\text{BiCl}_4]^-$ соответствует устойчивости указанных соединений и коррелирует с характеристиками экстрагируемых комплексов: энергией гидратации, ионным радиусом, величиной заряда на центральном атоме, плотностью заряда комплекса. На основании полученной зависимости коэффициента распределения галогенидных комплексов висмута от величины заряда на центральном атоме обоснован выбор тиоцианат-иона для эффективного извлечения висмута в ДВС.

Установлено, что водорастворимыми экстрагентами более полно извлекаются однозарядные галогенидные комплексы висмута по сравнению с высокозарядными. Содержание воды в составе оболочки однозарядных комплексов обеспечивает им в большей степени сродство с фазой ПЭГ (до 80 % воды) по сравнению с фазой ИПС (до 45 % воды). Также образующийся однозарядный комплекс $[\text{BiH}_2\text{I}_4]^-$ дополнительно оказывает деструктурирующее воздействие на воду солевой фазы, и для эффективного извлечения не обязательно формирование координационно-насыщенного комплекса. В большей степени это проявляется в случае наиболее поляризованного йодид-иона, обладающего наибольшим радиусом и наименьшим абсолютным значением энергии гидратации, что объясняет более полное извлечение комплекса $[\text{BiI}_4]^-$ ($R = 100 \%$) по сравнению с $[\text{BiBr}_4]^-$ ($R = 95 \%$) и $[\text{BiCl}_4]^-$ ($R = 35 \%$). При этом максималь-

ное извлечение наблюдается при более низкой концентрации лиганда. Для эффективного извлечения менее устойчивого тиоцианатного комплекса требуется более значительный избыток лиганда в системе, при котором формируется уже не только $[\text{Bi}(\text{SCN})_4]^-$, но и $[\text{Bi}(\text{SCN})_5]^{2-}$, $[\text{Bi}(\text{SCN})_6]^{3-}$. В этих условиях ПЭГ извлекает висмут в виде трехзарядного комплекса ($R = 99\text{--}100\%$), а при экстракции ИПС извлекается только однозарядный комплекс ($R = 75\%$).

Экстракционную систему ИПС – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – KI использовали для разработки методики экстракционно-спектрофотометрического определения висмута. Условия извлечения: $c(\text{KI}) = 0,03\text{--}0,1\text{ M}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5\text{--}2\text{ M}$, $c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2,7\text{--}3,2\text{ M}$, время экстракции 2 мин, $V_{\text{в.ф.}}:V_{\text{о.ф.}} = 3:1$. Установлен состав экстрагируемого соединения $\text{Kt}[\text{BiI}_4] \cdot y\text{R}$ (где $\text{Kt} - \text{K}^+$, NH_4^+ , H^+ , $\text{R} - \text{ИПС}$), рассчитана константа экстракции: $K_{\text{ex}} = (3,2 \pm 0,8) \cdot 10^8$. Уравнение градуировочной зависимости: $A = 0,026 \cdot c + 0,001$, диапазон линейности наблюдается в интервале концентраций $1\text{--}20\text{ мг/дм}^3$. Правильность методики проверяли методом "введено-найдено" на модельном растворе, содержащем Fe(III), Al(III), Ni(II), Co(II), Cr(III) и др. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,03.

Для разработки более чувствительной, селективной методики исследовали возможность извлечения комплекса висмута с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) водорастворимыми экстрагентами. Установлено, что комплекс висмута(III) с ПАР практически полностью извлекается ($R = 96\text{--}100\%$) ИПС, ПЭГ в присутствии сульфата аммония. Оптимизированы условия извлечения: $c(\text{ПАР}) = 0,5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, pH 8, время экстракции 1 мин, $V_{\text{в.ф.}}:V_{\text{о.ф.}} = 3:1$. Методами спектрофотометрии, сдвига равновесий, химического анализа показано вхождение двух анионов ПАР в состав комплекса, образующегося при экстракции висмута в ДВС. Рассчитана константа равновесия реакции экстракции $K_{\text{ex}} = (0,46 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$. В оптимальных условиях экстракции Bi(III) можно отделить от элементов, образующих высокозарядные сульфатные комплексы (Sc, Ce, Hf, PЗЭ, Ca, Mg и др.). Cu(II), Sb(III), Fe(III), Ce(IV), Zr(VI) не влияют на фотометрическое определение комплекса висмута(III) с ПАР. Для устранения мешающего влияния Al(III) в систему вводили фторид-ионы.

На основании проведенных исследований разработана гибридная методика экстракционно-спектрофотометрического определения висмута в промышленных, сточных водах. Градуировочная зависимость имеет вид $A = 0,0192 \cdot c + 0,002$. Прямолинейная зависимость наблюдается в диапазоне концентраций $0,1\text{--}50\text{ мг/дм}^3$. Правильность методики проверяли методом "введено-найдено". Относительное стандартное отклонение не превышает 0,02. Время определения составляет 15 минут. Предложенные методики определения висмута отличаются эффективностью, простотой, применением малоопасных, доступных экстрагентов.

ГХ/ПІД ВИЗНАЧЕННЯ РЯДУ ПАРАБЕНІВ ПІСЛЯ ДЕРИВАТИЗАЦІЇ ОЦТОВИМ ТА ПРОПІОНОВИМ АНГІДРИДАМИ ТА ДИСПЕРСІЙНОЇ МІКРОЕКСТРАКЦІЇ

А.В.Нікіфорова, О.Руденко, В.М. Левчик, М.Ф. Зуй

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: V_levchuk@univ.kiev.ua

Парабени – естери п-гідроксибензойної кислоти завдяки своїм антимікробним властивостям знайшли широке застосування в якості консервантів при виробництві фармацевтичних препаратів та косметичних виробів. При використанні та споживанні цієї продукції вони потрапляють в довкілля та організм людини, де вміст сполук становить декілька міліграмів, мікрограмів на кг і менше. Оскільки парабени мають токсичну дію на ендокринну, репродуктивну системи, і навіть можуть призводити до онкозахворювань, контроль за їх вмістом в різній продукції, екологічних та біологічних зразках є необхідним і важливим при виробництві, а також при еко- та біомоніторингу.

Для визначення малих кількостей парабенів необхідно застосовувати сучасні високоефективні методи пробопідготовки, що можна поєднати з високочутливими та селективними методами детектування. Одним з таких методів є рідинна мікроекстракція (МЕ), що має суттєві переваги перед класичною екстракцією у використанні малих кількостей зразків та органічних розчинників, у простоті, швидкості, дешевизні, характеризується високими ступенями вилучення, коефіцієнтами концентрування та розподілу, можливістю поєднання з хроматографічними методами аналізу.

Була досліджена дисперсійна мікроекстракція метил-, етил-, пропіл- та бутилпарабенів та одночасної їх дериватизації оцтовим, а також пропіоновим ангідридами у водному розчині. Встановлено, що ацилювання етерів п-гідроксибензойної кислоти відбувається найбільш повно при 50 - 100 - кратному мольному надлишку оцтового та пропіонового ангідридів, великий надлишок дериватизуючого реагенту додавати недоцільно, оскільки це може змінити рН середовища і вплинути на повноту перетворення етерів. Доведено, що вилучення ацильованих парабенів необхідно проводити сумішшю хлороформ - ацетонітрил (1:10) при рН 8,5 - 9,0 впродовж 2 - 5 хв., ступені вилучення дериватів при цьому становлять 90 – 99 %. В роботі були пораховані коефіцієнти концентрування K та розподілу D , їх величини становлять 200 – 280 для K та 1000 – 2000 для D . Були розроблені методики дисперсійної мікроекстракції ряду парабенів з одночасним ацилюванням оцтовим, а також пропіоновим ангідридами та наступним ГХ/ПІД визначенням та проаналізовані модельні розчини, зразки природної води, фармацевтичні препарати на вміст парабенів. Обидві методики характеризуються широким інтервалом лінійності (0,05 – 5,0 мг/дм³) та низькими межами виявлення за 3s- критерієм (0,02 мг/дм³) при $S_r \leq 5,0$.

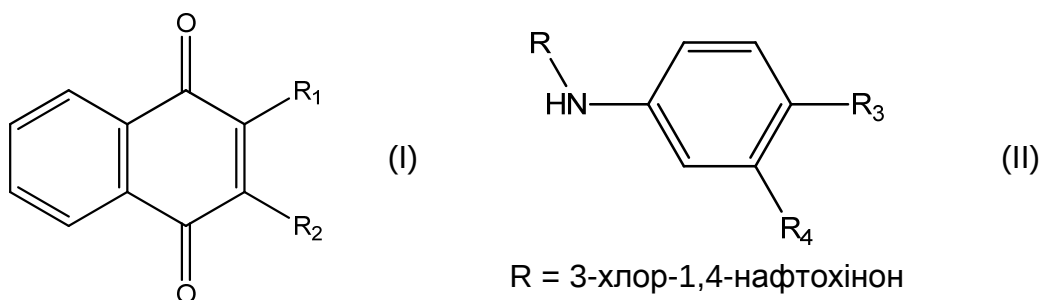
АНАЛІЗ ПОХІДНИХ 1,4-НАФТОХІНОНУ МЕТОДАМИ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

О.Я. Смірнова, Й.Й. Ятчишин, І.П. Полюжин

Національний університет «Львівська політехніка»,
79013, Львів, вул. Степана Бандери, 12; e-mail: igor_polyuzhyn@ukr.net

Похідні 1,4-нафтохінону мають ряд корисних властивостей, зумовлених наявністю в структурі хіноїдного фрагменту та певних замісників в другому та третьому положеннях. Вони можуть використовуватися як біологічно активні сполуки (протигрибкові, бактерицидні), як антиоксиданти та світлостабілізатори, а також антигістамінні препарати та хелатоутворюючі засоби для транспортування мікроелементів.

В даній роботі представлено параметри утримування та розділення деяких похідних 1,4-нафтохінону в умовах рідинної хроматографії з метою розробки методик аналізу цих речовин методами ОФ ВЕРХ (RP HPLC) та прямофазової тонкошарової хроматографії (ТШХ). В роботах [1-3] об'єктами дослідження були амінопохідні 3-хлор-1,4-нафтохінону структур (I), де $R_2 = Cl$ і R_1 = фрагменти амінокислот, заміщених анілінів, морфоліну, піперидину, піперазіну та інших структур.



Оскільки наявність в молекулі карбоксильної групи суттєво впливає на утримування речовини в умовах ВЕРХ, тому відповідно до замісників речовини поділено на дві групи: 1) похідні без карбоксильних груп; 2) амінокислотні похідні. Для визначення оптимальної рухомої фази на основі загальноприйнятих критеріїв ефективності хроматографічної системи здійснено порівняння розділення амінопохідних 3-хлор-1,4-нафтохінону обернено-фазовою ВЕРХ з метанольним та ацетонитрільним елюентами. Зроблено спробу узагальнити вплив вмісту органічного модифікатора на утримування в умовах ВЕРХ для дослідженого ряду похідних 3-хлор-1,4-нафтохінону.

Вказані сполуки розділяли також методами ТШХ з бінарними елюентами, основу яких складав бензол і елюаційну здатність яких підсилювали, використовуючи такі полярні компоненти, як хлороформ, ацетон, ацетотрітрил, пропан-2-ол та метанол при концентрації в межах від 2,5 до 10 % об. Для ТШХ використовували пластинки *Silufol* (виробник Kavalier, Czechoslovakia) з широкопористим силікагом *Silpearl* (згідно Pitra). Оскільки досліджені речовини були інтенсивно забарвлені, тому проявляючих реагентів не застосовували. Хроматограми після сушіння на повітрі сканували з допомогою планшетного сканера. Для обробки цифрових зображень у растровому форматі BMP використовували просту комп'ютерну

програму Densitan [4]. Концентрація розчинів досліджуваних речовин в диметилсульфоксиді (ДМСО) була – 2-5 мг/см³, а об'єм розчину, який наносився на стартову лінію, складав 1 мкл. Сканування проводили з роздільною здатністю 600 точок на дюйм. Відстань від стартової лінії (L , мм) обчислювали за формулою $L = (N-1) \times DL$, де N - кількість точок виміру з допомогою програми Densitan. За відносним утримуванням $R_f = L/L_0$ ($L_0=120$ мм) розраховували параметр R_M (Bate-Smith - Westal) за формулою (1). Узагальнення результатів ТШХ проводили за рівнянням (2), яке запропоновано Сочевінським (Soczewinski) і ґрунтується на концепції конкуренції між молекулами речовини-солюту і молекулами розчинника (S) рухомої фази за активні центри на поверхні адсорбенту (нерухомої фази), де X_s - мольна частка полярного компонента розчинника в бінарній суміші розчинників і c та n - це константи.

$$R_M = \lg \left[\frac{1}{R_f} - 1 \right] \quad (1) \quad R_M = c - n \cdot \lg(X_s) \quad (2)$$

Для ряду з семи речовин структури (II), де R_3 та R_4 є наступними:

R_3	H	CH ₃	OCH ₃	Cl	H	CH ₃	H
R_4	H	H	H	H	F	NO ₂	орто-COOH

показано, що величини n та c змінюються залежно від замісників в фенільному фрагменті молекули похідних 1,4-нафтохінону. Для всіх досліджених елюентів величина нахилу в рівнянні (2) мало залежить від підсилюючого складника елюента і зростає від 0,5-0,6 до 1,0-1,2 при зміні замісника в ряду: $-\text{CH}_3 < -\text{H} < -\text{OCH}_3 < -\text{F} < -\text{Cl} < -\text{NO}_2$, $-\text{CH}_3 < -\text{COOH}$. Від'ємна величина відтинку – c в рівнянні (2) помітно залежить від підсилюючого складника елюента і зростає від 0,48-0,88 до 0,83-1,24 в ряду: ацетонітрил < хлороформ < метанол < ацетон < пропан-2-ол. Показано існування лінійної залежності між величиною n та площею, яку займає молекула речовини на поверхні силікагелю в термінах теорії Снайдера [5]. Отримані залежності можуть бути використані для розробки методик аналізу похідних 1,4-нафтохінону в умовах рідинної хроматографії.

1. Смірнова О.Я., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й., Мусянович Р.Я. - Узагальнення впливу складу елюента на утримування похідних 1,4-нафтохінону в умовах обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії. - Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2005. - № 529. - С.19-25.
2. Smirnova O.Ya., Polyuzhyn I.P., Musyanovich R.Ya. - Comparison for Separation of Amino Derivatives of 3-Chloro-1,4-Naphtoquinone by RP-HPLC with Methanol and Acetonitrile Eluent. - International conference "Analytical Chemistry and Chemical Analysis - AC&CA-2005" devoted to 100 anniversary of Anatoly Babko. - Kyiv, Ukraine, September 12-18, 2005. (Book of Abstracts). - 480 p. - P.286
3. Смірнова О.Я., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й., Губрій З.В., Клеп В.З. - Обернено-фазова рідинна хроматографія 2-(4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутилфеніл)-3-N-(1,2,3-бензтріазоліл)-1,4-нафтохінону та початкових і проміжних сполук його синтезу. - Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2001. - № 426. - С.6-11.
4. <http://www.medved.kiev.ua/chromat/chromat.html>.
5. Snyder L.R. Role of the Solvent in Liquid-Solid Chromatography - A Review. - Analytical Chemistry, Vol. 46, No.11, 1974. - P.1384-1393.

ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФАТУ В ОБ'ЄКТАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Г.С. Сумарокова, Л.С. Зінько, Р.П. Линник, О.А. Запорожець

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: sumarokova_90@mail.ru*

Поряд із вдосконаленням аналітичного обладнання інтенсивного розвитку набуває розробка тест-систем, а також методик, що можуть забезпечити високу чутливість аналізу. Медичні лабораторії та моніторинг забруднення об'єктів навколишнього середовища виступають на сьогоднішній день основними замовниками таких досліджень.

Вміст фосфатів у природних водах визначає їх трофічний статус. У біологічних рідинах перевищення або зниження даного показника свідчить про цілу низку захворювань. Альтернативою класичним методам визначення фосфору виступають твердофазно-спектрофотометричні (ТСФ) та сорбційно-хемілюмінесцентні методики.

Використання молібдотибієвофосфатної гетерополікислоти, іммобілізованої на поверхню модифікованого кремнезему, як аналітичної форми для визначення фосфору характеризується рядом переваг: проста процедура отримання, експресність аналізу, доступність обладнання.

На модельних розчинах була показана можливість контролю рівня фосфору у морських водах. Більшість макро- та мікрокомпонентів, а також високий сольовий фон, не заважають визначенню. Діапазон концентрацій тест-шкали становить 0,32-8,2 мкмольР/л. При цьому середня концентрація розчинених фосфатів у морських водах є рівною 3,2 мкмольР/л [1]. Розроблений метод також можна застосовувати для аналізу морських солей та вод акваріумів.

Використання сорбційно-хемілюмінесцентної методики може бути запропонована у випадку аналізу морських вод з низьким вмістом фосфору [2]. При цьому чутливість методу знаходить на рівні 0,12 мкмольР/л.

Застосування розробленої методики для визначення фосфору у сироватці крові показує задовільну правильність та відтворюваність методики.

Таким чином, розроблений підхід можна застосовувати для аналізу об'єктів різної природи. Перевагою тест-системи є можливість проведення напівкількісного визначення на місці відбору проби. ТСФ та сорбційно-хемілюмінесцентні методики показують гарну чутливість у випадку кількісного визначення фосфору у об'єктах різної природи.

1. Б.Й. Набиванець. Аналітична хімія природного середовища, К: Либідь, 1996, 304с.

2. А.В. Пархоменко, М. В. Кирикова, Морський екологічний журнал, 2004, (III), 2, с. 54-71.

ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДІВ КОНТРОЛЮ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ФОСФІНУ ПІСЛЯ ФУМІГАЦІЇ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ ПРОДУКЦІЇ ПРИ ЗБЕРІГАННІ ТА ТРАНСПОРТУВАННІ

А.П.Гринько, І.П.Павленко, М.Г.Фокіна, О.О.Данильченко

*ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І.Медведя МОЗ України»
03680, Київ, вул. Героїв Оборони, 8; e-mail: gar@medved.kiev.ua*

Фумігація (газація) — ефективний метод боротьби зшкідливими організмами, який застосовується для обробки як харчових продуктів і сировини (зерно, крупа, борошно, тютюн, фрукти, овочі) в сховищах при зберіганні та транспортуванні, так і нехарчових матеріалів (фумігація деревини і пиломатеріалів, опудал тварин, хутра, вовни, паперові архіви, предмети старовини, меблі, тощо).

В Україні використовують фуміганти на основі 2 діючих речовин, що виділяють газ фосфін: фосфід алюмінію та магнію.

Фосфін (PH_3) — безбарвний, отруйний газ зі специфічним запахом гнилої риби. Погано розчиняється у воді, доберозчинний в бензолі, діетиловому ефірі, сірковуглеці. Газ при 20 °C в 1,18 разів важче повітря.

Незважаючи на те, що фосфін відноситься до речовин першого класу небезпечності, він широко застосовується для фумігації продукції, адже фосфін має високу токсичність проти усіх стадій шкідників, слабо адсорбується продукцією, легко дегазується. Після фумігації продукти повинні зберегти свій зовнішній вигляд, запах, смак та незмінний склад, а головне — бути безпечними для працюючих та споживачів.

Тому по закінченні строків проведення дегазації, в першу чергу, перевіряють повітря у зерносховищах та контейнерах для транспортування на відповідність гігієнічним нормативам та проводять аналіз продукції на вміст залишкових кількостей фосфіну.

Проведена порівняльна оцінка існуючих методів визначення PH_3 та вибір оптимальної методики для кількісного вимірювання фосфіну в повітрі та сільськогосподарській сировині.

Існують декілька методів визначення фосфіну в повітрі та сільськогосподарській продукції: газохроматографічний, фотометричний та лінійно-колористичний.

Оцінка проводилась по таким критеріям: чутливість методу (повинен задовольняти гігієнічні нормативи); безпечність (фосфін — газ 1 класу небезпеки); експресність; вартість аналізу.

Газохроматографічний метод — це високочутливий метод, але небезпечний (необхідно використовувати в якості стандарту фосфін) та потребує дорогого обладнання й певного часу.

Фотометричний метод малочутливий, не завжди дозволяє контролювати гігієнічний норматив.

Лінійно-колористичний метод ґрунтується на використанні індикаторних трубок, заповнених імпрегнованим сорбентом. Цей експрес-метод має ряд переваг: безпечність; мінімальні терміни проведення аналізу; отри-

мання результатів безпосередньо на об'єкті дослідження; висока чутливість методу; не потребує стаціонарного обладнання; низька вартість аналізу.

Індикаторні трубки призначені для кількісного аналізу речовин в повітрі, воді та ґрунті.

Метою даної роботи є розробка методики визначення масової частки фосфіну в сільськогосподарській продукції з використанням лінійно-колористичного методу.

Вивільнення фосфіну з продукції (зерно хлібних злаків, зернобобових та олійних культур) відбувалось за допомогою підкисленого середовища. Кількісне вимірювання PH_3 проводилось з використанням індикаторних трубок різних виробників.

Результати досліджень показали, що чутливість методу залежить від хімічної природи реактиву, яким імпрегновано сорбент в індикаторній трубці. Встановлено, що використання трубок Drager та Gastec забезпечує максимальну чутливість (0,001 мг/кг) при мінімальній похибці вимірювань (менше 5 %).

Розроблений метод було апробовано при проведенні передреєстраційних випробувань в Україні препаратів на основі фосфідів Al та Mg для санітарно-хімічної та токсикологічної оцінки та регламентації фумігантів.

ПАРАМЕТРИ РОЗЧИННОСТІ ХАНСЕНА У ДИСПЕРСІЙНІЙ РІДИННІЙ МІКРОЕКСТРАКЦІЇ ФТАЛАТІВ

І.Б. Захарків, М.Ф. Зуй

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: igorokos@ukr.net*

На сьогоднішній день відомо декілька теорій розчинності. Найбільш відомою та широкоживаною є теорія розчинності Хансена, яка є удосконаленим варіантом теорії розчинності Гільдебранда. Хансен розклав параметр розчинності Гільдебранда (значення, що вказує на відносну сольватуючу поведінку розчинника, і є густиною енергії когезії, що розраховується з теплоти випаровування) на 3 параметри, що відповідають за різні типи взаємодії: дисперсійну δ_D , дипольну δ_P та водневу δ_H . За допомогою цих параметрів розчинності Хансена можна кількісно порахувати параметр R_A , який відповідає за сольватуючу поведінку розчинника (екстрагуючу здатність) по відношенню до дослідженої речовини, і є значенням «міри подібності» однієї речовини до іншої. Це може допомогти передбачити і зробити висновок щодо ефективності вилучення певної речовини тим чи іншим розчинником. Чим меншим є значення параметра R_A , тим більшою є «міра подібності» однієї речовини до іншої. Параметр R_A розраховується за формулою:

$$R_A = \sqrt{4 \cdot (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2}$$

Параметри розчинності Хансена були застосовані для обґрунтування результатів, отриманих при розробці методики дисперсійної рідинної мікроекстракції (ДРМЕ) для вилучення і концентрування фталатів. Принцип ДРМЕ полягає в тому, що до водного розчину додається суміш диспергуючого і екстракційного розчинників, при цьому утворюється емульсія, яку далі центрифугують. У результаті цього утворюється капля екстракту, яку використовують для аналізу. Особливістю ДРМЕ є різке збільшення поверхні масообміну при диспергуванні екстракційного розчинника на мікрочастинки за рахунок диспергатора, в результаті чого міжфазна рівновага встановлюється доволі швидко.

Оптимізовано наступні параметри ДРМЕ: тип екстракційного та диспергуючого розчинників, їх об'єми, вміст висолювача. На кожній стадії оптимізації досліджено склад екстракційної фази, що утворюється. По отриманому об'ємному вмісту диспергатора та екстрагента розраховано параметри розчинності Хансена для екстракційних фаз, з яких далі розраховано R_A по відношенню до фталатів. Проведено паралелі між R_A та отриманими значеннями ступенів вилучення фталатів. Також встановлено зв'язок між вмістом диспергатора у екстракційній фазі і «мірою подібності» по відношенню до екстрагенту, а також по відношенню до води. Теоретично обґрунтовано вибір диспергуючої суміші з ацетонітрилу та хлороформу в якості оптимальної для вилучення фталатів. В оптимізованих умовах ДРМЕ проведено кореляцію між логарифмом коефіцієнту розподілу фталатів та їх «подібністю» до екстракційної фази.

СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ АНТИБІОТИКІВ НА МАТРИЦЯХ ІЗ АЛКІЛЬНИМИ ТА АЛКІЛПОЛІЕТИЛЕНОКСИДНИМИ ГРУПАМИ

Т.В. Сіколенко, О.М. Іванова^{1,2} С.О. Алексєєв¹,

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська 64; e-mail: alekseev@univ.kiev.ua

²Науково-виробничий центр «ХЕМА»,
03179, Київ, вул. Уборевича 23; e-mail: nauka@hema.com.ua

На сьогодні антибіотики набули широкого використання не тільки у медичній, але й у харчовій галузі, тваринництві тощо. Їх надмірне застосування може спричиняти накопичення антибіотиків в організмі тварин та, а в результаті цього, до їх потрапляння у продукти харчування. Для запобігання розвитку резистентності до дії антибіотиків та появи алергічних реакцій необхідно контролювати їх мікродошки у продуктах. Високий рівень чутливості розроблених методик може бути забезпечено шляхом попереднього сорбційного концентрування аналітів.

В даній роботі досліджено ефективність використання для цієї мети адсорбентів на основі кремнезему (ХМК) із ковалентно-закріпленими алкільними (C18) групами та алкільполіетиленоксидними групами різної гідрофобності. Октадецильні групи закріплювали на поверхні кремнезему в одну стадію, за реакцією силанізування, а алкільполіетиленоксидні групи – за реакцією між відповідними неіоногенними ПАВ, зокрема, Нонідетом Р40, та кремнеземом, функціоналізованим епоксидними групами. Проходження реакцій на поверхні кремнеземів контролювали методами ІЧ-спектроскопії, температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії та термогравіметричним методом.

Сорбційні властивості синтезованих ХМК досліджували по відношенню до окситетрацикліну (ОЦТ) та левоміцетину (ЛМ). Для всіх досліджених ХМК оптимальні значення рН сорбції становлять 4,0 – 5,5 для ЛМ та 3,0 – 4,0 для ЦТ. Спорідненість ОЦТ до ХМК зростає із підвищенням гідрофобності сорбенту.

Сорбційну ємність кремнеземів, модифікованих октадецильними групами, та фрагментами Нонідет Р40, по відношенню до левоміцетину досліджували у динамічних умовах. Для цього через колонку (1х7 см), заповнену ХМК (0,5 г), пропускали розчин левоміцетину ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Залишкову концентрацію досліджуваної речовини у відібраних порціях елюату визначали імуноферментним (ІФА) методом. Максимальна сорбційна складала 3,5 мкмоль/г для сорбенту з октадецильними групами та 3,8 мкмоль/г для сорбентів з фрагментами нонідету. Ці значення є достатніми для використання запропонованих адсорбентів з метою пробопідготовки перед ІФА-визначенням антибіотиків.

На основі використання досліджених у роботі сорбентів розроблено методику пробопідготовки, що дозволяє проводити одночасне концентрування окситетрацикліну та левоміцетину зі зразків меду та їх подальше ІФА визначення.

ВИЗНАЧЕННЯ НЕОНІКОТИНОЇДНИХ ІНСЕКТИЦИДІВ У ПИТНІЙ ВОДІ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Г.В. Зварич, А.П.Гринько, В.С.Михайлов

ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної
безпеки імені академіка Л.І.Медведя МОЗ України,
03680, Київ, вул. Героїв Оборони, 6; e-mail: gala@medved.kiev.ua

Неонікотиніоїдні інсектициди, такі як тіаметоксам, клотіанідин, імідаклоприд, ацетаміприд та тіаклоприд, широко застосовуються в інтегрованій системі захисту рослин на фоні розвитку резистентності до фосфорганічних, піретроїдних інсектицидів у шкідників сільськогосподарської продукції. Завдяки високій розчинності у воді та відносній персистентності у довкіллі, широке застосування інсектицидів даного класу може призвести до їх накопичення в навколишньому середовищі, незважаючи на низькі норми витрат. В Україні встановлені гігієнічні нормативи для цих діючих речовин в сільськогосподарській продукції та об'єктах довкілля і розроблені відповідні аналітичні методи визначення залишкових кількостей неонікотиніоїдів. В зв'язку з необхідністю гармонізації українського законодавства з законодавством Євросоюзу, виникла необхідність розробки методики визначення вказаних речовин у воді, на рівні 0,1 мкг/л для індивідуальної сполуки та 0,5 мкг/л для суми діючих речовин.

Метою даної роботи є вивчення умов твердофазної екстракції та кількісного визначення неонікотиніоїдів у питній воді.

Для вирішення даної мети були вивчені різні методи та умови екстракції неонікотиніоїдів з води (екстракція рідина-рідина, твердофазна екстракція), підібрані умови градієнтного елюювання аналітів методом обернено-фазової ВЕРХ, встановлені максимуми світлопоглинання інсектицидів, які добре погоджуються з літературними даними. Лінійність відгуку детектора визначалась для тіаметоксаму при 255 нм, клотіанідину та імідаклоприду при 270 нм, ацетаміприду та тіаклоприду при 245 нм у чистому розчиннику та у матриці в діапазоні від 0,1 до 1,0 мкг/л. Результати валідації методики наведені у таблиці.

Аналіт	t _{утр} , хв	Лінійність			Правильність R, %	Точність RSD _r , %
		Масштабний коефіцієнт	Вільний член	R ²		
тіаметоксам	3,68	96353,6	-90,3	0,99991	78,1	7,1
клотіанідин	4,91	114063,0	1133,3	0,99996	87,4	6,9
імідаклоприд	5,44	141991,0	1237,9	0,99993	93,0	7,1
ацетаміприд	6,37	155373,0	1431,8	0,99990	87,4	6,5
тіаклоприд	8,62	130873,2	-334,6	0,99988	90,1	7,2

Методика апробована на реальних типах питної води (центрального водопостачання, артезіанська, колодязна) та дозволяє контролювати встановлений гігієнічний норматив згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 вмісту неонікотиніоїдних інсектицидів у питній воді в Україні.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ВЭЖХ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ ТСХ В АНАЛИЗЕ ГЕРБИЦИДОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

В.С. Михайлов

*ГП «Научный центр превентивной токсикологии, пищевой и химической безопасности имени академика Л.И.Медведя Министерства здравоохранения Украины»,
03680, Киев, ул. Героев Оборона, 6; e-mail: mix@medved.kiev.ua*

Одним из направлений интенсификации сельскохозяйственного производства является применение современных средств защиты растений, которые должны быть обеспечены соответствующими методами контроля в продуктах питания и окружающей среде, в частности, в воздухе рабочей зоны. В Украине на посевах подсолнечника зарегистрирован новый доксодовый гербицид производное N-фенилфталимида – флумиоксазин.

С целью контроля содержания флумиоксазина в воздухе рабочей зоны при применении гербицидов на его основе была проведена сравнительная оценка двух хроматографических методов: высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и инструментальной тонкослойной хроматографии (ИТСХ). ВЭЖХ предполагает применение дорогостоящего оборудования, достаточно больших объемов высококачественных растворителей и длительного последовательного хроматографического анализа проб, в то время как ИТСХ позволяет уменьшить расход растворителей, ускорить процесс анализа за счет возможности проведения параллельных измерений от 1 до 15 проб, что важно при анализе большого количества проб.

Для решения поставленной задачи были изучены различные способы и условия концентрирования флумиоксазина из воздуха (фильтры, сорбенты, различные скорости и время отбора проб), изучены возможности использования в качестве элюентов растворителей различной химической природы, подобраны оптимальные условия анализа методами обращено-фазовой ВЭЖХ и ИТСХ.

В результате выбраны оптимальные условия анализа:

- Концентрирование проб воздуха рабочей зоны на фильтры «синяя лента», протяжка воздуха со скоростью 1 л/мин в течении 10 мин.
- Количественное измерение:
 - ВЭЖХ – колонка (250x4,6) мм, заполненная силикагелем (5 мкм) с привитыми октадецилсиликоновыми группами, изократическое элюирование бинарной смесью ацетонитрил+вода (50+50, об+об), длина волны детектирования $\lambda=288$ нм, ПКО=0,1 мг/м³.
 - ИТСХ – пластинки “Silicagel 60 F254”, элюирование бинарной смесью гексан+ацетон (4+1, об+об), детектирование методом светотражения при $\lambda=288$ нм, ПКО=0,5 мг/м³.

Правильность определения подтверждена методом «введено-найденно» при анализе модельных проб воздуха. Методика апробирована на реальных пробах воздуха в процессе предрегистрационных испытаний гербицидов на основе флумиоксазина в Украине и позволяет контролировать установленный гигиенический норматив (ОБУВ 1,0 мг/м³) флумиоксазина в воздухе рабочей зоны. При проведении мониторинговых исследований рекомендовано применять метод ИТСХ.

ГРУППОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИАЗОЛОВ В ПОЧВЕ

Е.М. Кузнецова, П.В. Алейнов, В.И. Крук

*ГП «Научный центр превентивной токсикологии, пищевой и химической безопасности имени академика Л.И. Медведя Министерства здравоохранения Украины», 03680, г Киев, ул. Героев обороны 6;
e-mail: aleynov@ukr.net*

Среди современных техногенных загрязнителей природных экосистем в сельскохозяйственном производстве особый научно-исследовательский и практический интерес вызывают гетероциклические фунгициды нового поколения – триазолы, широко и интенсивно применяемые на большом спектре сельскохозяйственных культур.

Отличительными особенностями этих соединений являются низкая токсичность, эффективное действие в малых дозах, что послужило основанием для роста объемов их производства и применения. А это в свою очередь, увеличивает риск их возможного попадания в окружающую среду, в частности почву. Поэтому разработка высокочувствительных методов определения триазолов является актуальной аналитической задачей.

Подготовка образцов почвы – достаточно сложная и трудоемкая процедура, так как вещества почвы обладают значительной сорбционной способностью. Для извлечения триазолов из почвы были использованы полярные органические растворители (ацетон, ацетонитрил, этилацетат), обеспечивающие высокую степень экстракции веществ из анализируемой матрицы.

Вторым обязательным этапом пробоподготовки является очистка полученных экстрактов от коэкстрактивных веществ. Предпочтение было отдано методу твердофазной экстракции (ТФЭ), позволяющему экономить время и растворители, исключить опасность образования эмульсий и использовать современное оборудование для ТФЭ.

Лабораторные исследования показали, что оптимальным сорбентом для данного класса соединений является силикагель, модифицированный привитыми NH_2 группами. Вторая задача, которую предстояло решить – подбор эффективных элюентов, обеспечивающих максимальную десорбцию триазолов со слоя сорбента при минимальном расходе растворителей и максимальной степени концентрирования. Полярные органические растворители (метанол, этилацетат) обеспечили оптимальное решение данной задачи.

Разделение, идентификация и количественное определение термолabile триазолов было проведено с помощью метода капиллярной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) или применением селективного азот-фосфорного детектора ГХ/NPD в режиме программирования температур. Проверка результатов достоверности определения триазолов в почве осуществлялась методом «внесено-найдено» на трёх уровнях концентраций. Полученные проценты возврата (R, %) составили от 85% до 104%. Установленные пределы количественного определения триазолов в почве при применении данного метода на уровне 0,005-0,01 мг/кг позволяют осуществлять санитарно-гигиенический контроль данного класса фунгицидов в Украине, а также решать задачи экологической аналитической химии.

SEQUENTIAL INJECTION KINETIC-POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF BORON

M.V. Fershal¹, G.YE. Yankovych¹, Ya.I. Studenyak¹, Ya.R. Bazel².

¹*Uzhgorod National University, Pidhirna St. 46, 88000 Uzhgorod, Ukraine.*

e-mail: maximfershall83@mail.ru

²*P.J. Šafárik University, Moyzesova 11, 04154, Košice, Slovakia.*

As an analytical signal in kinetic methods of analysis (KM) is measured during of the course of the reaction such methods exhibit some advantages over the conventional equilibrium ones. Thus, kinetic methods uses reactions with small equilibrium constants or slow rate reactions that are not suitable for equilibrium methods. From the other hand, ion-selective sensors are very useful for monitoring analytical reactions for kinetic analysis. In that reason the combination of kinetic methods of analysis with the advantages of ion-selective sensors produces an excellent selective and sensitive technique. As the metrological characteristics of KM depend heavily on the reproducibility and stability of indicator reaction conditions and uniformity of manipulations the automation is the main way of considerable improving of the overall precision of kinetic methods.

This work shows the usefulness of tetrafluoroborate selective electrode as detector in SIA system in kinetic analysis of boron based on potentiometric monitoring of fluoroborate formation reaction in fluoride-acid media. In preliminary studies it was shown that ion pairs of cyanine dye derivatives of N-substituted indolenines and benzothiazoles can be used as active substances for $[\text{BF}_4]^-$ - selective electrode preparation. The PVC membrane electrode based on an active substance formed by the ion pair of 2-[3-(5,6-dimethyl-3-nonyl-1,3-benzothiazol-2(3H)-ylidene)propenyl]-5,6-dimethyl-3-nonyl-1,3-benzothiazolium tetrafluoroborate (DMNBTC) has life-time 24 month, retainits sensitivity in strong acidic solutions and can be used for boron determination in acidic media of 6–7 mol·L⁻¹ H₂SO₄ that allows to use it for fluoroborate formation reaction monitoring. The initial rate of the complex formation reaction and the area under Grans function processed potential – time curves were used to construct calibration graphs. The effect of various interferences on the analytical signal receiving and fluoroborate formation process have been examined. For the analysis process standardization the teflon potentiometric cell has been constructed and integrated to FIAlab3500B sequential injection system (FIAlabs Instrument Systems Inc., Bellevue, USA). It was equipped with ten lateral ports multipositional Cheminert valve for redirection of reacting mixture and sample by means of a tubing system. Syringe pump was used to handle reagents to potentiometric cell. The working volume of the cell was 2000 µl and needs only 100 µl of the sample to analyze. The proposed method was successfully applied to the determination of boron in different honey samples from Transcarpathian region.

1. Studenyak, Y., Fershal, M., Kushnir, L. and Gomonnai, A. V. . *Electroanalysis*, 2012, 24. P 1621-1629

ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЇ АЗОСПОЛУЧЕННЯ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ 3-ХЛОРОАНІЛІНУ

I.M. Maga

*Ужгородський національний університет,
пл. Народна, 3, м. Ужгород, 88000, ivan-maga@mail.ru*

В зв'язку із збільшенням асортименту і зростаючим об'ємом використання пестицидів в практиці захисту врожаїв від шкідників і хвороб велику актуальність здобуває проблема контролю їх залишкових кількостей та метаболітів в харчових продуктах і об'єктах навколишнього середовища.

З літературних джерел відомо, що в результаті деструкції пестицидів утворюються хлораміни, одноатомні феноли, заміщені індоли та інші. Безпосереднє визначення цих сполук має ряд проблем.

Пропонується використовувати ряд реакцій дериватизації для покращення метрології аналізу метаболітів. Як реагент використовували *п*-нітродіазофеніл. При взаємодії реагенту з первинними амінами утворюються триазени; з індолом та його похідними проходить реакція азосполучення в положенні 1 з утворенням азосполук. З фенолами та їх похідними також утворюються азосполуки.

Дослідження показують, що якщо зміна концентрації гідрогін-іонів в широкому інтервалі (рН 6,5 ÷ 8,8) в незначній мірі впливає на вихід азосполук амінів, то природа органічного розчинника робить великий вплив на співвідношення між *п*-амінофенілазосполукою, триазеном і продуктом його передіазотування. Так в середовищі апротонних розчинників, рівновага зміщується в бік утворення форми продукту передіазотування триазену. В середовищі протонних розчинників домінують триазени амінів, а також незначна кількість *п*-амінофенілазосполуки і продукту передіазотування триазену. Співвідношення між останніми залежить як від електродонорних властивостей замісника R в азоскладовій, а так і від положення R (у випадку пара-заміщених амінів, *п*-амінофенілазосполука і продукт передіазотування триазенів відсутні). Досліджено кінетику виходу продукту передіазотування триазенів в присутності надлишку 4-нітрофенілдіазоній-катион. Ці результати корелюють із величинами акцепторних чисел розчинників по Гутману. Максимальна стабілізація триазену і мінімальний вихід продукту його взаємодії з 4-нітрофенілдіазонієм має місце у випадку формаміду, що обумовлено високими акцепторними властивостями розчинника, а також здатністю поляризувати молекулу аміну. Встановлено, що утворення азосполук фенолів краще проходить в слаболужному середовищі, а амінів в кислому. Аналітичні дослідження проводили за допомогою ВЕРХ з спектрофотометричним детектором методом зворотно фазової хроматографії. Лінійна залежність, як від висоти, так і від площі піку спостерігається в межах 15 – 300 мкг/л.

На основі одержаних даних розроблено методики визначення деяких метаболітів пестицидів в стічних водах та ґрунтах.

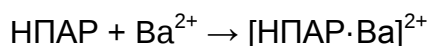
СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ НЕІОНОГЕНИХ ПОВЕРХНЕВО- АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ПРИРОДНИХ ВОДАХ

О.М. Чеботарьов, Д.В. Снігур, Т.М. Щербакова, А.С. Койчева

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2; e-mail: alexch@ukr.net*

У зв'язку з широким використанням неіоногених поверхнево-активних речовин (**НПАР**) практично у всіх галузях виробництва, медицині та побуті вони стали у ряд забруднювачів гідросфери. В результаті виникає необхідність контролю їх вмісту у водах різних категорій. Для зниження границі виявлення різних ПАР використовують екстракційно-фотометричні методи та хроматографію. Значними недоліками екстракційних методів є обмеження, які пов'язані з невисоким коефіцієнтом розподілу, а також шкідливим впливом на навколишнє середовище летких органічних розчинників які використовуються. Уникнути вказаних недоліків можливо за рахунок заміни екстракції на сорбційне концентрування.

Для реалізації сорбційно-фотометричної методики визначення НПАР використовували підхід «переведення» неіоногенної ПАР в катіонну ПАР згідно наступної схеми:



Позитивно заряджений комплекс утворює малорозчинні іонні асоціати з аніонними барвниками. У роботі використаний трифенілметановий барвник бромтимоловий синій (**БТС**), який у кислих середовищах у водному розчині знаходиться у вигляді двозарядового аніона Y^{2-} і здатний кількісно утворювати іонні асоціати з катіонною ПАР. Пропонований комбінований метод передбачає попереднє сорбційне концентрування НПАР (наприклад, оксиетильовані спирти) із водних розчинів на твердій поверхні аморфних кремнеземів з наступною взаємодією концентрату з розчином бар'ї хлориду і аніонним барвником – БТС у фазі сорбенту, що призводить до утворення іонного асоціату, який утримується поверхнею сорбенту. Межа визначення НПАР даним методом при сорбційному об'ємі 50 мл становить $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а діапазон визначуваних концентрацій становить від $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Розроблена методика визначення НПАР на прикладі оксиетильованих спиртів була апробована при аналізі природних і мінеральних вод різної мінералізації.

Таким чином, в результаті даної роботи вивчені оптимальні умови сорбційного вилучення НПАР аморфними кремнеземами. Розроблена методика сорбційно-фотометричного визначення НПАР з використанням бромтимолового синього. Визначені інтервали концентрацій, в яких зберігається пряmlinейна залежність оптичної густини від концентрації НПАР.

Методи дистанційного контролю,
сенсорні та тест-системи в аналізі.
Проблеми метрології та стандартизації

Methods of remote monitoring, sensors
and test systems in the analysis.
The problems of metrology
and standardization

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ БИОСОВМЕСТИ- МЫЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ НАНОАКВАКАРБОКСИЛАТОВ БИОЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ, ФАРМАЦЕВ- ТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

В.И. Максин

*Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины
03041, Киев, ул. Героев обороны, 15, Украина
Институт нанобиотехнологий и ресурсосбережения Госагенства резерва
Украины 03150, Киев, ул. Боженко, 84, Украина; e-mail: vimaksin@i.ua,*

Проведены исследования и разработана технология получения новых нанобиоматериалов (ионно- и молекулярнодисперсных комплексов различных металлов с пищевыми кислотами) с определенными функциональными свойствами для конкретных областей применения: биология, медицина, сельское хозяйство, пищевая промышленность. Эти вещества соответствуют следующим требованиям: экологическая чистота; биосовместимость с данным биологическим объектом (клетками растений, животных, людей), программируемое положительное воздействие на биологические объекты.

Предлагаемая технология исключает загрязнение конечных продуктов побочными продуктами химических реакций. Исходным сырьем для получения комплексов микроэлементов являются сверхчистые биогенные элементы (магний, марганец, цинк, железо, медь, кобальт, молибден, хром, селен, кремний, германий, йод, серебро, золото), сверхчистые пищевые кислоты и медицинская вода. Производство микроэлементов осуществляется в специальных условиях на одном из ведущих фармацевтических предприятий Украины.

Комплексы по своей структуре и химической чистоте входящих микроэлементов очень близки к тем биометаллоорганическим соединениям, которые синтезируются в живых клетках (клетках растений или животных). Поэтому эти микроэлементы при попадании в живую клетку воспринимаются ею не как чужеродные элементы, а как свои, что и обеспечивает их высокую биосовместимость и соответственно высокую усваиваемость (в десятки раз выше, чем у большинства используемых в настоящее время обычных солей). Микроэлементы на основе цитратов непосредственно в клетке участвуют в одном из главных энергетических обменных циклах – цикле Кребса.

Синтезированные нами вещества могут смешиваться в различных соотношениях и использоваться для приготовления различных питательных сред, обогащения кормов, питьевой воды, продуктов питания, пищевых биодобавок, дезинфицирующих средств и т.д. Все продукты и технология их получения защищены патентами. Микроэлементные комплексы прошли глубокие и многоплановые исследования в ведущих научно-медицинских центрах Украины и имеют все необходимые для его использования разрешения Министерства здравоохранения Украины. Разработаны соответствующие технические условия. В настоящее время наши микроэлементные комплексы как продукты нового поколения уже активно используются в фармацевтической, пищевой, косметической промышленности и в агропромышленном комплексе.

РОЗПОДІЛ РАДІОНУКЛІДІВ І ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ДОННИХ ВІДКЛАДАХ РІЧОК ЗАКАРПАТТЯ

О.І. Симканич¹, О.Ю. Сухарева¹, В.Т. Маслюк², С.М. Сухарев¹

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: ssukharev@ukr.net

²Інститут електронної фізики НАН України,
88017, Ужгород, вул. Університетська, 21; e-mail: vol-
ymyr.maslyuk@gmail.com

Закарпатська область є найбільш обводненим регіоном країни і хоча всі річки належать басейну р. Тиса, геохімічні та морфологічні особливості різних районів області суттєво впливають на стан донних відкладів цих річок. При цьому донні відклади річок можна розглядати як критерії асимілюючої ємності екосистем водойм, тому саме вивчення стану донних відкладів використовується для оцінки ступеня забруднення басейнів річок різноманітними екополутантами, серед яких особливу роль відіграють радіонукліди (НР) та важкі метали (ВМ). Саме на вивчення особливостей розподілу і міграції НР і ВМ у донних відкладах річок Закарпаття і направлена дана робота.

Стан донних відкладів річок досліджувався з урахуванням таких критеріїв, як морфологічні особливості територій (гірський, передгірський та низовинний ландшафт) та ступінь антропогенного навантаження (заповідна територія, урботериторія, тощо). Встановлено, що хімічний склад донних відкладів річок відображає склад заплавних ґрунтів, що дозволяє проводити оцінку стану басейнів цих водойм. Досліджувані донні відклади мають акумулюючо-нівелюючі властивості, але їх фракційний та хімічний склад, а також ємність катіонного обміну суттєво відрізняються для річок гірського, передгірського та низовинного ландшафтів.

Ділянки акумуляції ВМ і НР у донних відкладах визначаються морфологією річки, але при цьому встановлені дві протилежні загальні закономірності. По-перше, вміст ВМ у донних відкладах річок гірських районів області є значно нижчим, ніж для річок передгірських і низовинних районів, що зумовлено міграційними процесами. По-друге, питома активність природних радіонуклідів для донних відкладів річок різних ландшафтів змінюється у протилежному напрямку з найбільшою питомою активністю для річок гірських ландшафтів, а найнижчою – для річок низовинних ландшафтів. Останнє зумовлено, очевидно, тектонічними і геохімічними особливостями цих територій. Крім того, суттєвого впливу на розподіл НР і ВМ у донних відкладах річок, в т.ч. в межах однієї водойми, надає ступінь антропогенного навантаження на довкілля.

Результати дослідження використані в системі екологічного менеджменту при картографуванні території, встановлені нормативів стану об'єктів довкілля, прогнозуванні можливих змін, тощо.

ГІБРИДНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ SiO_2 ТА ОРГАНІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ У СПЕКТРОСКОПІЧНИХ ТА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

О.Ю. Тананайко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: otananaiko@gmail.com*

Плівкові покриття на основі оксиду силіцію- перспективні чутливі елементи оптичних та електрохімічних сенсорів. Для їх одержання доцільно застосовувати метод золь-гель синтезу, що дозволяє отримувати покриття заданої структури та іммобілізувати на поверхню аналітичні реагенти для забезпечення вибіркової та чутливості визначення аналітів. Недоліками плівок на основі SiO_2 є крихкість та аморфність матеріалу. Застосування гібридних органо- мінеральних покриттів дозволить позбутися зазначених недоліків. У літературі відсутні чіткі рекомендації щодо отримання та особливостей застосування в аналізі таких матеріалів.

Метою роботи була розробка загальних теоретичних підходів і практичних рекомендацій щодо отримання гібридних органо- мінеральних покриттів на основі SiO_2 -поліелектроліт та їх застосування в аналізі як чутливих елементів оптичних і амперометричних сенсорів. У дослідженнях застосовано методи спектроскопії, мікроскопії та електрохімії.

Виявлено взаємозв'язок між природою компонентів золя SiO_2 і структурними, а також сорбційними характеристиками отриманих гібридних покриттів. Встановлено, що крім співвідношення основних компонентів золю на структурні і сорбційні характеристики плівок суттєво впливають природа та концентрація поліелектролітів, а також природа і концентрація структуруючих темплатів- поверхнево-активних речовин у золі SiO_2 . Досліджено протолітичні, комплексоутворюючі та окисно- відновні властивості органічних аналітичних реагентів, адсорбованих гібридними органо- мінеральними плівками. Зроблено висновок про вплив електростатичної, а також гідрофобних взаємодій на характеристики іммобілізованих аналітичних реагентів. Розроблено і оптимізовано умови отримання наноструктурованих біокомпозитних плівок, що містять білкові молекули та наноматеріали (Au , MnO_2 , вуглецеві нанотрубки та наноалмази), на поверхні електродів. Запропонований підхід із застосуванням методу електрогенерації каталізатора біля поверхні електроду дозволяє отримувати рівномірне композитне покриття товщиною 100- 500 нм з капсульованими всередині ферментами. На каталітичну активність закріплених таким чином ферментів суттєвий вплив мають поруваність плівки, а також природа і кількість наноматеріалів, нанесених на електрод.

На основі встановлених закономірностей запропоновано підходи до створення чутливих елементів оптичних та амперометричних сенсорів. Розроблені покриття застосовано для визначення органічних та неорганічних аналітів у об'єктах навколишнього середовища, біологічних, харчових, парфюмерно-косметичних.

ПОСТРОЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ШКАЛ, МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА СУММАРНОГО И РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНАЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОФАЗНЫХ ГРУППОВЫХ РЕАГЕНТОВ

В.Н. Шевченко, Е.А. Решетняк

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
61022, Харьков, пл. Свободы, 4, e-mail: valerashevchenko2008@rambler.ru*

С каждым годом растет перечень показателей, которые контролируются в объектах окружающей среды, пищевых продуктах, лекарственных средствах, биологических жидкостях. Для экспресс-контроля интегральных (обобщенных) показателей химического состава предназначены специальные методики и соответствующие им тест-системы, которые стали в последние годы довольно популярными, особенно в ходе скрининга. Наиболее известные среди них – тест-системы для определения общей жесткости, кислотности, суммарного содержания тяжелых металлов, фенолов, химического потребления кислорода, общей антиоксидантной активности и другие. В некоторых случаях бывает достаточно определить суммарное содержание веществ какой-нибудь группы и, если оно мало или веществ не обнаружено, то от определения отдельных компонентов этой группы можно отказаться. В практике инструментальных методов анализа, особенно в спектрофотометрии растворов, известно, что определение суммарного содержания однотипных аналитов возможно при соблюдении принципа аддитивности измеряемого свойства [1]. Выполнение неселективных индикаторных реакций на сорбентах не снимает проблемы возможного отклонения от аддитивности аналитического сигнала.

В работе экспериментально доказано, что статистические 3s-, t-критерии, которые ранее применяли только в спектрофотометрии растворов неразделенных смесей [1], можно использовать для выявления отклонений от аддитивности суммарного аналитического сигнала (светопоглощения, функции Гуревича–Кубелки–Мунка, общего цветового различия, интенсивности R-, G-, B-составляющих цвета) при суммарном определении металлов с использованием твердофазных реагентов: РИБ-Металл-Тест, Пиридилазонафтол-Бумага (ПАН-Бумага), Дифенилкарбазон-Пенополиуретан (ДФК-ППУ), Пиридилазорезорцин-Желатиновая пленка (ПАР-Желатиновая пленка), Нитрозо-R-соль-Желатиновая пленка (НРС-Желатиновая пленка). Установлено, что аналитический сигнал от суммы металлов, находящихся в равных молярных концентрациях, не имеет статистически значимых отклонений от аддитивности.

Проверку аддитивности общего цветового различия суммы аналитов, иммобилизованных на непрозрачных сорбентах (пенополиуретан, бумага), предложено проводить с использованием χ^2 -критерия. В визуальной колориметрии показана возможность выявления отклонений от аддитивности суммарного аналитического сигнала с использованием эмпирического критерия, основанного на визуальной оценке пределов определения отдельных аналитов и их суммы.

Привлекательным является использование групповых твердофазных реагентов в многокомпонентном анализе, при этом для расшифровки перекрывающихся аналитических сигналов следует сочетать метод цветометрии со спектроскопией диффузного отражения и/или современными хемометрическими методами. Такой подход был изучен в работе для раздельного определения металлов в их смеси с использованием твердофазных реагентов. Показано, что относительная погрешность раздельного цветометрического определения двух металлов с использованием индикаторных бумаг РИБ-Метал-Тест-I, РИБ-Метал-Тест-III и ПАН-Бумага может достигать 80% и более, в некоторых случаях вообще не удалось оценить содержание металлов. Совместное применение метода спектроскопии диффузного отражения и хемометрических алгоритмов (методов линейной регрессии и проекции на латентные структуры) позволило разделить перекрывающиеся сигналы от шести металлокомплексов, иммобилизованных на индикаторной бумаге РИБ-Метал-Тест-III. Содержание трех пар ионов металлов (Cu(II)+Zn(II), Co(II)+Ni(II), Pb(II)+Mn(II)) в их смесях удалось оценить с относительной погрешностью, не превышающей 30%.

Полуколичественную оценку содержания аналитов в объектах анализа проводят с использованием цветовых шкал сравнения. Шкалы представляют собою набор тест-образцов (эталонов), которые отвечают точно известному содержанию аналита. Шкала должна быть равноконтрастной и хорошо восприниматься человеческим глазом. В работе проведен сравнительный анализ применения двух способов оценки качества цветовых шкал для визуальной колориметрии – метода цветометрии и статистики наблюдений. С этой целью для семи тест-систем (Fe-SCN-ППУ, Co-SCN-ППУ, NO₂-ППУ, РИБ-Co-Тест, Al-Эриохромцианин-Желатиновая пленка, Co-НПС-Желатиновая пленка, ΣМ-ПАР-Желатиновая пленка) были приготовлены цветовые шкалы с коэффициентом геометрической концентрационной прогрессии $q = 1.5, 1.62, 2, 3$. Установлено, что критерий визуального цветоразличения $\Delta E^* \geq 10$ [2] (или $\Delta E^* \geq 5$) [3] не является универсальным при построении цветовых шкал с использованием модифицированного пенополиуретана и индикаторных бумаг, его нельзя использовать при построении шкалы на основе окрашенных прозрачных желатиновых пленок. При выборе оптимальной цветовой шкалы для визуальной колориметрии предпочтение следует отдать визуальному методу. Показано, что точность результата тестирования напрямую связана с выбранной цветовой шкалой.

1. Вершинин В.И., Власова И.В., Цюпко Т.Г., Методы и объекты хим. анализа, 2010, 5, №4, С. 226–234.
2. Иванов В.М., Кузнецова О.В., Успехи химии, 2001, 70, №5, С. 411-428.
3. Экспериандова Л.П., Химченко С.В., Методы и объекты хим. анализа, 2008, 3, №1, С. 113-116.

ВИЗУАЛЬНЫЙ ТЕСТОВЫЙ АНАЛИЗ. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Е.А. Решетняк

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
61022, Харьков, пл. Свободы, 4,
e-mail: reshetnyak@univer.kharkov.ua*

Наряду с впечатляющим развитием методов количественного анализа непрерывно расширяется область применения качественного анализа. Для решения задач современного качественного анализа широко используют тестовые методы. Аналитическим сигналом может быть возникновение или изменение окраски при хромогенной реакции, протекающей в растворе или на сорбенте, образование осадка, появление запаха, ускорение или ингибирование ферментативных реакций. Скрининг массовых проб с использованием одного тест-образца направлен на быстрое обнаружение аналита и дает возможность определить, превышает или нет его содержание в пробе нормируемую (опасную) концентрацию. Применение цветowych шкал сравнения позволяет установить более точное содержание аналита в пробе. Однако до сих пор не существует единого подхода как к оценке метрологических характеристик методик тестового анализа, так и к терминологии.

В докладе обсуждаются результаты систематических исследований и пути совершенствования метрологического обеспечения визуального тестового анализа. Сформулированы алгоритмы экспериментальной оценки пороговой концентрации в образце сравнения для бинарного тестирования ($c_{\text{сравн}}$), предела определения (c_{lim}) и предела обнаружения (c_{min}) тест-методик. Предложено характеризовать качество тест-системы значением относительной ширины интервала ненадежности, по которой априорно можно оценить число наблюдений, необходимое для вычисления $c_{\text{сравн}}$ и c_{min} . Метрологические характеристики c_{min} и $c_{\text{сравн}}$ целесообразно определять по кривым эффективности, выражающим концентрационную зависимость частоты обнаружения аналита (для c_{min}) или частоты обнаружения различий сигналов от нормируемого и исследуемого образцов (для $c_{\text{сравн}}$) в интервале ненадежности. Пределом определения аналита с использованием цветовой шкалы предложено считать утроенное стандартное отклонение результата определения ($3s_c$), экспериментально оцененное вблизи c_{lim} .

Установлено, что метрологические характеристики тест-систем зависят от типа материала носителя, от аналитической реакции и от условий наблюдения окраски. Эти заключения были сделаны при изучении более 25 тест-систем на основе реагентных индикаторных бумаг, пенополиуретана, желатиновой пленки, порошкообразной метилкремниевой кислоты и реагентных растворов.

Показано, что точность результата тестирования напрямую связана с используемой цветовой шкалой. При выборе оптимальной цветовой шкалы предпочтение следует отдать визуальному методу. Для представления результатов определения в визуальной колориметрии предложено применять статистику интервальных данных; рекомендуется указывать число параллельных определений, средний результат и интервал разброса результатов.

Для выявления отклонений от аддитивности аналитического сигнала в твердофазной спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения и цветометрии предложено использовать статистические критерии $3s$ и t , ранее применявшиеся лишь в спектрометрии растворов; для проверки аддитивности общего цветового различия смеси аналитов, иммобилизованных на непрозрачных сорбентах, предложено применять χ^2 -критерий; в визуальной колориметрии предложено проверять аддитивность аналитического сигнала, используя эмпирический критерий, основанный на визуальной оценке пределов определения отдельных аналитов и их суммы.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАЛІЙ ГІДРОГЕНПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗОЛОТОГО ТА СРІБНОГО ЕЛЕКТРОДІВ

М.Є. Блажеєвський¹, О.О. Мозгова¹, М.Ю. Лазарева²

¹Національний фармацевтичний університет,
61168, Харків, вул.Блюхера, 4; e-mail: blazejowski@ukr.net
²Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
61000, Харків, м-н. Свободи, 4

Калій гідрогенпероксомоносульфат, KHSO_5 , у вигляді стійкої потрійної калійної солі $\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, відомої під назвою Oxone[®], входить до складу дезінфекційних та стерилізуючих препаратів «Перформ» («Шульке & Ма'єр ГмбХ», Німеччина), Віркон («KRKA», Словенія - Антек Інтернейшнл Лтд., Великобританія), Віркон-С («KRKA», Словенія), Екоцид С («KRKA», Словенія), котрі знаходять широке застосування в медичній практиці вже впродовж декількох десятиліть як хімічні знезаражуючі засоби високої інтенсивності.

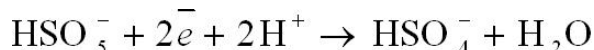
Дотепер в доступній нам літературі були відсутні дані стосовно вивчення електрохімічної поведінки та опрацювання методик вольтамперометричного визначення калій гідрогенпероксомоносульфату методом вольтамперометрії на срібному чи золотому електродах, що убачається вельми перспективним напрямком досліджень.

Методом циклічної вольтамперометрії доведена необоротність процесу відновлення калій гідрогенпероксомоносульфату на досліджуваних металічних мікроелектродах.

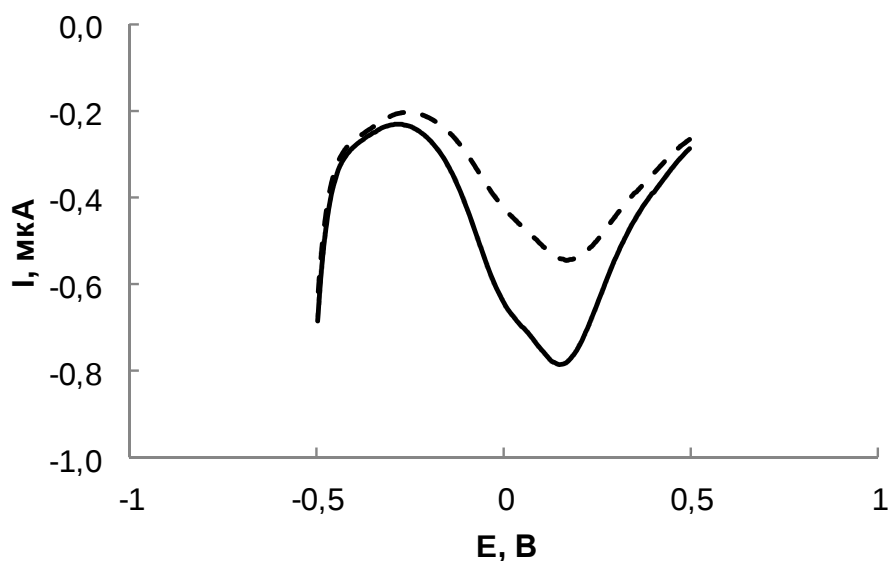
Вивчали електрохімічну поведінку калій гідрогенпероксомоносульфату методом диференціальної імпульсної вольтамперометрії в інтервалі потенціалів +0,5...–0,5 В на срібному та золотому електродах на предмет опрацювання аналітичних методик його кількісного визначення у водних розчинах.

Електрохімічні вимірювання на Ag та Au електродах проводили за допомогою Стенду для вольтамперометричних вимірювань з вбудованим потенціостатом 797 VA Computrace (Metrohm, Швейцарія) з триелектродною чарункою у диференціально-імпульсному режимі. Умови проведення вимірювань: амплітуда, 0,050 В; тривалість імпульсу, 0,040 с; швидкість розгортки, 0,010 В/с. Обертальний дисковий електрод зі змінними наконечниками виробленими з Ag або Au був використаний як робочий електрод, платиновий електрод із пластиковим валом використовували як допоміжний електрод, та Ag,AgCl/KCl(нас.) електрод як електрод порівняння.

Схема процесу відновлення має вигляд:



Важливим фактором використання твердих електродів є залежність відгуку від стану поверхні електрода. Відповідно, використання таких електродів вимагає ретельної попередньої обробки та полірування електрода для отримання відтворюваних результатів. Металеві електроди попередньо піддавали електрохімічній і/або хімічній обробці. Перед вимірюванням електрод полірують вручну за допомогою водної суспензії порошку алюмінію оксиду нанесеного на вологу гладку полірувальну поверхню.



На рис. наведена диференційно-імпульсна вольтамперограма відновлення KHSO_5 ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) на Ag (--) та Au (-) електродах у N_2 -насиченому фоновому електроліті, що містить 0,01 моль/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8 \cdot 10^{-3}$ H_2SO_4 (pH = 0,9) (електрод порівняння Ag,AgCl/KCl(нас)); $E_{\text{п}} = 0,14$ В.

На підставі отриманих результатів нами опрацьовані дві вольтамперометричні методики кількісного визначення калій гідрогенперксомосульфату в модельних водних розчинах з використанням срібного та золотого індикаторних електродів.

Для кількісного визначення концентрації KHSO_5 застосовували метод градувального графіка. Градувальні залежності зберігали лінійний характер в інтервалі концентрацій KHSO_5 від $0,5 \cdot 10^{-5}$ до $11,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л та від $0,5 \cdot 10^{-5}$ до $9,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л і описувалися для срібного та золотого електродів рівняннями $I_p = (10,2 \pm 1,1) \cdot 10^3 c + (0,09 \pm 0,07)$ та $I_p = (11,85 \pm 0,9) \cdot 10^3 c$ ($r = 0,999$); $c_{\text{н}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л та $8,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л) відповідно. При визначенні $0,99 \cdot 10^{-5}$, $2,0 \cdot 10^{-5}$ і $11,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л та $0,99 \cdot 10^{-5}$, $2,0 \cdot 10^{-5}$ і $9,10 \cdot 10^{-5}$ моль/л KHSO_5 у модельних розчинах на срібному та золотому електродах RSD становило 6,71, 5,95 і 4,75 % ($\delta = +0,01 \dots +0,04$ %) та 6,26, 3,29 і 2,88 % ($\delta = +0,12 \dots +0,01$ %); відповідно ($n = 5$, $P = 0,95$). Правильність результатів (δ) визначали за даними стандартної йодометричної методики.

Отже, виходячи з отриманих результатів, перевагу слід надавати методиці з використанням золотого електроду як індикаторного.

1. Blazheyevskiy M.Ye., Riabko D.N. Application of peroxy acids as disinfectants and sterilization agents (monograph), Saarbrücken (Deutschland): LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014, 129 p.
2. Tsvirova I.M., Panteleeva L.G., Fedorova L.S. et al., M., FGUN NII dezinfektologii Rospotrebnadzora Rossii, 2007, 13 p.

КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ТА ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІФЕНОЛІВ І АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ ПРИ СПІЛЬНІЙ ПРИСУТНОСТІ З ВИКОРИСТАННЯМ 18-МОЛІБДОДИФОСФАТУ

А.Б.Вишнікін, Т.О. Денисенко, Л.П. Циганок

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010 м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна 72; vishnikin@hotmail.com*

Фенольні сполуки (ФС) та аскорбінова кислота (АК) – це природні антиоксиданти, які широко розповсюджені у природі. Поліфеноли є майже постійними супутниками АК у рослинних об'єктах і здатні підсилювати дію вітаміну С на організм людини. У той же час АК стабілізує деякі ФС, наприклад катехіни. Враховуючи це, її включають до складу багатьох мультивітамінів, біологічно активних добавок і деяких лікарських препаратів. Ці факти доводять необхідність розробки нових методів контролю вмісту поліфенолів і АК у рослинах і продуктах на їх основі.

Для визначення ФС широко використовуваною, прийнятою за стандартну, є спектрофотометрична методика, яка ґрунтується на реакції окиснення поліфенолів у лужному середовищі (рН 11,4) гетерополікомплексом (ГПК) структури Доусона – реактивом Фоліна-Чокальтеу (ФЧ). Разом з тим ми не знайшли у літературі відомостей про використання цієї речовини для тест- або кольориметричного визначення суми поліфенолів. Поясненням цього є те, що утворення гетерополісині (ГПС) у цьому випадку відбувається у сильнолужному середовищі, а сорбція утвореної речовини на пінополіуретані є можливою тільки у достатньо кислому середовищі. Оскільки нейтралізація сильнолужного середовища є незручною, більш придатним для визначення суми поліфенолів є взаємодія з іншим ГПК структури Доусона – 18-молібдодифосфатом. Сорбційно-спектроскопічне визначення суми поліфенолів проходить у дві стадії. На першій стадії отримують ГПС при рН 7,4 (фосфатний буфер) або 9,5 (боратний буфер), а на другій суміш підкислюють до рН $2,0 \pm 0,2$ і сорбують ГПС на ППУ. Вміст поліфенолів розраховують за тест-шкалою або градувальним графіком залежності модифікованої функції Кубелки-Мунка $(255-R)^2/2R$ від концентрації стандартної речовини (галола кислота). Градувальний графік має рівняння $(255-R)^2/2R = (56 \pm 2) + (30 \pm 4) \cdot C_{\text{гк}} \cdot 10^5$ і є лінійним в інтервалі 1–8 мкмоль галолавої кислоти / л ($m_{\text{ППУ}} = 100$ мг). Побудовано ізотерму сорбції 18-МФС, яка задовільно лінеаризується в координатах ізотерми Ленгмюра.

При аналізі рослинних об'єктів вміст поліфенолів, знайдений за допомогою реактиву ФЧ, може значно відрізнятись від дійсного. Це пов'язано з тим, що реактив ФЧ здатен разом з поліфенолами окислювати і інші відновники, в тому числі і АК. Також нами було знайдено, що градувальні залежності, побудовані з використанням реактиву ФЧ, є нелінійними, що унеможливорює правильне визначення відновників у суміші. Раніше нами було розроблено методику одночасного спектрофотометричного визначення рутину та АК з використанням 18-молибдодифосфорного ГПК структури Доусона (18-МФК), яка включала визначення однієї тільки АК при рН

4,7 та визначення суми АК і рутину при 7,4. Таким чином, вміст рутину розраховувався за різницею оптичних густин двох дослідів. Внаслідок цього при більш ніж 10-20-разовому надлишку АК по відношенню до рутину визначення ставало неможливим. Більш того, при п'ятиразовому та більших надлишках відтворюваність становилась незадовільною. Запропоновано вплив АК нівелювати шляхом попереднього сорбційного вилучення. Тобто, при визначенні поліфенолів спочатку створюють рН 3-4, окислюють АК, видаляють ГПС, яка утворюється, ППУ. Потім додають певну кількість 18-МФК, компенсуючи її втрати у попередній реакції, доводять рН до 7.4 або до рН 9.5 і визначають поліфеноли, як описано вище. Запропоновані методики апробовано для аналізу ряду рослинних об'єктів (таблетки «Альтан», цитрусові, чаї тощо).

ПЛАНАРНІ ЕЛЕКТРОДИ, МОДИФІКОВАНІ ЧАСТИНКАМИ ДІОКСИДУ МАНГАНУ(IV), ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ЕЛЕМЕНТИ АМПЕРОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ

Ковалик А.А.¹, Тананайко О.Ю.¹, Етієн М.², Валькаріус А.².

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна nastizka@i.ua

² Лабораторія фізико-хімічних та біологічних методів аналізу об'єктів довкілля, CNRS, університет Лотарінгії, Нансі, Франція

Перспективним напрямком розвитку аналітичної хімії є розробка амперометричних сенсорів на основі планарних друкованих електродів, модифікованих ферментами. В основі аналізу ряду органічних речовин лежить індикаторна реакція визначення пероксиду водню, що є продуктом перетворення субстратів. Залишається проблемою підвищення чутливості та відтворюваності аналітичного сигналу. Перспективним є використання частинок MnO_2 як електрохімічного каталізатора окиснення H_2O_2 .

В роботі оптимізовано параметри електроосадження композитної плівки SiO_2 - MnO_2 на золотому, вугільному планарних електродах, а також електродах на основі оксидів індію та стануму (ITO). Частинки MnO_2 отримували двома способами: шляхом гідролітичного осадження та електрохімічного окиснення. За даними СЕМ першим способом отримали стержнеподібні часточки діаметром 600-700 нм, а другим – рівномірні сферичні діаметром 250-300 нм. Закріплення на поверхні електродів частинок MnO_2 проводили у плівці SiO_2 методом золь-гель синтезу.

На вольтамперограмах золотих та ITO електродів спостерігається каталітична хвиля окиснення H_2O_2 при потенціалах +0,5 і +0,8 В відповідно. При збільшенні кількості MnO_2 на поверхні каталітична хвиля зникає. Оптимізовано умови модифікування електродів MnO_2 та плівкою діоксиду силіцію за яких каталітичний струм пероксиду водню найбільший і стабільний. Для модифікованого золотого електроду діапазон лінійності градувального графіка для визначення H_2O_2 складає $1,0 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-4}$ М, межа виявлення $0,3 \cdot 10^{-5}$ М що на порядок нижче, ніж для немодифікованого електроду. Отримані електроди проявляють селективність до пероксиду водню у присутності аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини. На модифікованих ITO електродах потенціали окиснення еквімолярних кількостей аскорбінової кислоти та сечовини на 0,1-0,2 В більші, ніж H_2O_2 . На немодифікованому електроді потенціали цих речовин збігаються, а струм окиснення аскорбінової кислоти значно більший за H_2O_2 .

Планарні електроди, модифіковані частками MnO_2 , – перспективні елементи амперометричних сенсорів, чутливих до пероксиду водню.

ТВЕРДІ РОЗЧИННИ СИСТЕМИ Cu_7PS_6 – $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ ЯК ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ КУПРУМ-СЕЛЕКТИВНИХ СЕНСОРІВ

А.І. Погодін, М.В.Фершал, Н.І. Фурик, О.П. Кохан, Я.І. Студеняк.

*ДВНЗ «Ужгородський Національний Університет», Підгірна 46, 88000,
Ужгород, Україна. e-mail: maximfershall83@mail.ru*

Пошук нових матеріалів для виготовлення сенсорів належить до числа актуальних напрямків сенсорних технологій та аналітичної хімії. Для виготовлення мідь селективних електродів останнім часом активно використовують комплексні сполуки Cu^{2+} з макроциклічними поліефірами, циклічними тетрапептидами, тіофенами, каліксаренами, порфіринами нециклічними іонофорами, котрі містять дитіокарбаматні групи, та ін. В той же час, використання та дослідження класичних важкорозчинних неорганічних сполук, твердих розчинів, халькогенідних напівпровідникових стекел з іонною провідністю у потенціометрії значно зменшились, що з огляду на деякі їхні унікальні властивості є незрозумілим.

В ході скрінігу одержаних монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal – Br, I), Cu_7PS_6 та твердих розчинів на їх основі, як чутливих елементів Cu^{2+} -селективних електродів встановлено, що на відміну від індивідуальних сполук кращими метрологічними характеристиками володіють тверді розчини певного складу.

Встановлено взаємозв'язок між ступенем впорядкування (розупорядкування) катіонної підґратки у структурі аргіродиту, електропровідністю та межами виявлення вивчених сенсорних систем. При використанні ацетатного буферного розчину робочий діапазон обмежується значеннями рН 2-5. В аміачному та гліциновому буферах відгук сенсорів спостерігається в діапазоні рН 2-11,5 з крутизною електродної функції 29 ± 1 мВ/декаду. Існування такого широкого діапазону є цікавою особливістю та перевагою над відомими Cu^{2+} -ICE, і може служити інструментом регулювання селективності методик. Так, визначення коефіцієнтів потенціометричної селективності сенсорів до поширених катіонів металів, деяких аніонів та маскуючих агентів у присутності різних буферних сумішей засвідчило, що при використанні аміачно-хлоридного буфера перешкоди проявляє тільки Cd (II) (більш ніж 100 кратний надлишок). При використанні гліцинової буферної суміші вплив на аналітичний сигнал кращих зразків сенсорів проявляють 100 кратні кількості іонів Cd (II), Pb (II), Mn (II,III). Досліджено вплив складу внутрішнього розчину на відгук сенсорів. Під час з'ясування можливості аскорбінометричного визначення міді (II) виявлено що сенсор на основі $\text{Cu}_{6,9}\text{PS}_{5,9}\text{I}_{0,1}$ проявляє відгук на іони Cu(I) при рН 10-11 із крутизною електродної функції 59 ± 1 мВ/декаду.

Поводиться дослідження у напрямку застосування кращих зразків сенсорів для визначення міді в технологічних зразках.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ, ЧУТЛИВІ ДО МИГДАЛАТУ БОРНОЇ КИСЛОТИ

М.В. Фершал, Г.Є. Янкович, Я.І.Студеняк.

ДВНЗ «Ужгородський Національний Університет», Підгірна 46, 88000,
Ужгород, Україна. e-mail: maximfershall83@mail.ru

З точки зору аналітичної хімії мигдальна кислота (МК) є органічним реагентом здатним до утворення комплексів з В (III), Sb (III, V), Ti (IV) Ge (IV) у слабо кислому середовищі. Даний органічний реагент застосовується для визначення цирконію у вигляді комплексу складу $[Zr(MK)_4]$ за великих надлишків заліза, титану, ванадію, алюмінію, хрому. Як аналіт мигдальна кислота належить до числа поширених у природі, техніці та косметології хіральних α -гідрокси кислот та є продуктом гідролізу та метаболізму таких лікарських препаратів як памолін, гоматропін, цикланделат, адреналін, норадреналін. Також МК використовують для отримання іонних рідин. Відомо, що концентрація МК у сечі працівників хімічного виробництва стирулу сягає 400-600 мг/л. З іншого боку, існує обмежене число простих методів кількісного визначення МК у складних біологічних об'єктах, оскільки зазвичай використовують високо вартісні методи ВЕРХ. Тому необхідність у доступних методах визначення МК є актуальною проблемою котру можна вирішити шляхом розробки потенціометричних сенсорів чутливих до МК чи її форм.

Нами проведено дослідження присвячене розробці ПВХ пластифікованих мигдалат-селективних потенціометричних сенсорів з використанням іонних рідин (ІР) $[B(Mnd)_2] \cdot TOA$ та $[B(OH)_2Mnd] \cdot TOA$ як електродоактивних речовин. Вихідні комплексні сполуки, мигдалати борної кислоти складу 1:1 та 1:2, та їх іонні асоціати з TOA (іонні рідини) синтезовані препаративним шляхом, а їх склад підтверджено ІЧ-спектроскопією. Отримані ІР використано для синтезу ПВХ мембран пластифікованих о-нітрофеніл октиловим ефіром. З'ясовано, що такі сенсори проявляють тільки слабкий відгук до форми Mnd^- . Проте, на фоні надлишку борної кислоти при певній кислотності середовища спостерігається відгук сенсорів до МК з супер-Нернстівським нахилом 110-125 мВ/декаду за рахунок утворення аналітичної форми - $[B(OH)_2Mnd]^-$.

Встановлено, що у водних розчинах комплексні сполуки $[B(Mnd)_2]^-$ та $[B(Mnd)(OH)_2]^-$ є малостійкими. Однак, при використанні як фону насиченого розчину H_3BO_3 при рН 2,0-3,0 в системі гліцин - H_2SO_4 вихід аналітичної форми є достатнім для її реєстрації сенсором причому з'ясовано, що гліцин не бере участі у реакції. Досліджено відгук сенсора на введення МК у комірку за різних умов протікання реакції комплексоутворення, а також вплив складу мембран та внутрішнього розчину. Розраховано коефіцієнти потенціометричної селективності до інтерферентів аніонного, катіонного, нейтрального характеру (інші α -гідроксикислоти, моносахариди, поліолі). Лінійність градувальних графіків розроблених сенсорів спостерігається в діапазоні концентрацій 10^{-1} - 10^{-4} моль/л МК, при межі виявлення $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л з відтворюваною чутливістю.

СЕЛЕКТИВНИЙ ТА ЧУТЛИВИЙ ТЕСТ-МЕТОД ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АУРУМУ(III)

С.М. Худякова, К.Л. Колеснікова

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72; e-mail: analyticdnu@mail.ru*

Золото входить до складу технологічних розчинів, що отримують на різних стадіях процесів переробки електронного лому, шліф-порошків, конденсаторів, каталізаторів та інших матеріалів. Пряме визначення в цих розчинах дорогоцінних металів і золота в тому числі у ряді випадків утруднено, незважаючи на високу чутливість сучасних аналітичних методів. Однією із найважливіших тенденцій розвитку аналітичної хімії є прагнення до здешевлення і спрощення процедури аналізу, що можливо за рахунок розробки методів і засобів експрес-контролю, до числа яких відносять і тест-методи. В якості середовищ для проведення реакцій виявлення застосовують реагентні індикаторні папери (РІП). Експрес-тести на їх основі за номенклатурою і обсягом виробництва займають провідне місце серед інших тест-засобів. У практиці хімічного аналізу візуальні тести для експресного виявлення і визначення Au(III) у водних розчинах є актуальним при проведенні скринінгу об'єктів для вирішення питання про необхідність подальшого застосування інструментальних методів аналізу.

Розроблений тест-метод оцінки вмісту Au(III) в розчинах ґрунтується на пропорційній залежності концентрації даного йону від довжини забарвленої зони РІП, заклеєного в полімерну плівку і контактуючого одним кінцем з аналізованим розчином. Папір імпрегнований 3-феніл-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (PhDT) або осадом його комплексів з Cu(II), здатних заміщатися на йони Au(III). У першому випадку на жовтій тест-смужі, що контактує з розчином Au(III) в HCl (5 моль/л), утворюється контрастна реакційна зона коричневого кольору, а в другому – жовтого кольору на червоно-коричневому фоні, що обумовлено руйнуванням комплексів Cu(II) і утворенням комплексів Au(III), ймовірно, з депротонованим лігандом. Інтервали визначуваного вмісту Au(III) – 0.08–2 мг/л ($c_{\min} = 0.02$ мг/л) або 2–590 мг/л відповідно за наявності великих надлишків кольорових і благородних металів.

Визначенню Au(III) тест-смужою, імпрегнованою PhDT, не заважають сульфат-, ацетат- та нітрат- йони – до 10^4 -разового надлишку, йони лужних, лужно-земельних металів та Zn(II), Al(III), Mn(II), Fe(III) – до $5 \cdot 10^3$ -разового. Індикаторною матрицею, імпрегнованою PhDT (*комплексами Cu(II)), проведено детектування 0.4 мг/л (*5 мг/л) Au(III) в 5 М HCl за наявності різних надлишків супутніх йонів (мг/л) з відносною похибкою від – 0.5% до +10%: Co(II), Ni(II), Cr(III,VI) – 2000; Cd(II), Pb(II), Ga(III), V(V), W(VI), Mo(VI), Bi(III), Sb(III), Sn(IV), As(V), Ti(II), Ag(I) – 400; Rh(III), In(III), Hg(II) – 320; Pt(IV) – 20 (*500); Cu(II) – 10 (*5000); Pd(II), Te(IV), Se(IV) – 0.2 (*5).

Показана ефективність застосування методу динамічного концентрування Au(III) для подальшого кольорометричного визначення на паперовому фільтрі в інтервалі концентрацій 0.02–98 мкг/проба з межею виявлення 0.002 мг/л при об'ємі проби 10 мл Розроблені методики використано при визначенні золота в модельних сумішах і золотоносному кварці (S_f не перевищує 8%).

ПРИСКОРЕНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МИШ'ЯКУ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

Л.П. Сидорова, М.Г. Сидорова, Ф.О. Чмиленко

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49050, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72; e-mail: Sidorova_LP@i.ua*

Контроль вмісту миш'яку в харчових продуктах необхідний, передусім, у зв'язку з внесенням у ґрунт отрутохімікатів, що його містять. Складність визначення миш'яку полягає не тільки в його малому вмісті, а й у втратах внаслідок високої летючості при підготовці проби до аналізу. Пробопідготовка за часом є лімітуючою стадією, яка при мокрій мінералізації триває 20-24 години. До того ж дуже важливе дотримання температурного режиму протягом усього часу аналізу.

Авторами розроблена експресна методика спектрофотометричного визначення миш'яку з ультразвуковою інтенсифікацією стадії пробопідготовки. До аналізованих речовин додавали суміш окислювачів (1:1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ і впливали ультразвуком (УЗ) частотою 22-44 кГц і інтенсивністю від 0,25 до 10,00 Вт/см² протягом певного часу. В отриманому прозорому розчині визначали миш'як спектрофотометричним методом з використанням діетілдітіокарбаміната срібла в хлороформі після відгону миш'яку у вигляді AsH_3 , у присутності моноетаноламіна (520 нм). Параметри УЗ (частота, інтенсивність і час впливу) підбиралися таким чином, щоб забезпечити максимально можливі швидкості акустичних течій і ступінь руйнування органічної основи аналізованих речовин.

До результатів дослідів були застосовані ієрархічні агломеративні методи кластерного аналізу, що дозволило групувати досліджувані речовини за схожістю вмісту миш'яку. Для кожної з виділених 7 груп харчових продуктів були запропоновані оптимальні параметри ультразвукового впливу. Встановлене збільшення інтенсивності УЗ впливу при аналізі сухих і твердих речовин, у порівнянні з рідкими продуктами пов'язано з додатковим диспергуванням аналізованої речовини, яка зі збільшенням інтенсивності зростає. Однак слід зазначити, що окислення органічних складових зразка при дії тільки УЗ, без застосування мінеральних кислот малоефективне. Руйнування органічних сполук миш'яку під дією УЗ відбувається внаслідок комплексного впливу кавітаційних явищ: звукохімічних реакцій, диспергування під дією гідродинамічних збурень і, як результат, прискорення дифузійних процесів в системі.

Авторами проаналізовано понад 70 зразків харчових продуктів. Правильність результатів перевіряли методом добавок. Крім того, ці ж проби аналізували стандартним методом після мокрого озолення. Спостерігається задовільна відповідність між результатами всіх визначень.

Застосування УЗ для інтенсифікації мокрого озолення після додавання до аналізованих проб певної кількості суміші окислювачів в сотні разів прискорює стадію мінералізації, загальну тривалість аналізу в десятки разів.

ВИЗНАЧЕННЯ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ У РУДАХ ТА ВТОРИННІЙ СИРОВИНІ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ ГІДРОХЛОРУВАННЯ

В.О. Воропаєв

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49000, Дніпропетровськ, вул. Наукова, 22; e-mail: voropaiev@ukr.net*

Для розкриття зразків, які містять золото, паладій та платину у аналітичній практиці використовують методи пробірної плавки або розчинення проби у суміші хлороводневої та нітратної кислот. Як альтернативу зазначеним методам запропоновано методику "м'якого" гідрохлорування зразків, що містять дорогоцінні метали (ДМ).

Розчинення вискодисперсних ДМ під дією хлору у водному середовищі проходить достатньо ефективно вже при кімнатній температурі. Перемішування та підігрівання реакційної суміші прискорюють процес. Однак, надмірна інтенсивність перемішування та висока температура приводять до зниження розчинності хлору в воді та його виведення з зони реакції. Це суттєво, якщо процес проводити з подачею в систему газоподібного хлору. В запропонованій методиці генерування хлору відбувається безпосередньо в реакційній посудині, причому в невеликій кількості за рахунок дозованої подачі одного з реагентів. В цьому випадку помірне нагрівання не шкодить процесу за відсутності надлишку вільного газу, оскільки швидкість подачі реагенту в реактор і швидкість розчинення ДМ порівняно однакові.

Розчинення ДМ в режимі дозованої подачі одного з реагентів забезпечує високу ефективність і безпеку процесу. Хлор, котрий генерується в реакторі у момент змішування реагентів, витрачається тільки на взаємодію з металами та їх оксидами, які присутні у пробі, і не викидається у атмосферу. Крім того, ця особливість процесу дає можливість безпечно працювати з представницькими наважками проб до 200 г і більше.

Методику перевірено на золотомісних рудах, відходах ювелірної промисловості, зразках радіобрухту та каталізаторах, що містять ДМ. Результати визначення золота, паладію та платини у зразках з використанням методу гідрохлорування, розчинення у суміші хлороводневої та нітратної кислот та пробірної плавки показують високу збіжність результатів.

Нові підходи в рішенні проблем
контролю якості об'єктів
у медицині, фармації, екології,
промисловості тощо

Novel approaches in solving
the problems of quality control
of objects in medicine, pharmacy,
environment, industry, etc.

ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

И.В.Стоянова, Н.А.Чивирева, В.Ф.Зинченко, В.П.Антонович

*Физико-химический институт им.А.В.Богатского НАН Украины,
65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86; e-mail: antonovichvp@ukr.net*

Вещественный анализ (Speciation analysis) – идентификация и (или) определение содержаний одной или нескольких химических форм компонентов в данном объекте – одно из самых актуальных направлений современной аналитической химии. Находит широкое применение в анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов, биообъектов. Основная причина повышенного внимания к химическим формам компонентов: их существенно разная токсичность и биохимическая роль. Не менее важно использование вещественного анализа в контроле качества неорганических материалов разного назначения, в которых химические формы компонентов (как основных, так и примесных) оказывают существенное влияние на функциональные свойства материалов.

На основе сочетания процедур разложения образцов реагентами, селективно реагирующими с химическими формами определяемых компонентов, и конечного титрования избытка этих реагентов найдены возможности косвенного прецизионного безэталоного определения анионных (F^- , S^{2-} , S_n^{2-}) форм и разновалентных (Ln^{2+} , Ln^{3+}) форм лантанидов в ряде оптических материалов на основе соединений РЗЭ без потерь определяемых компонентов и изменения их степени окисления. Установлено, что спектроскопия диффузного отражения позволяет различать и идентифицировать оксиды и фториды, сульфиды и сульфоториды РЗЭ, а также обнаруживать и оценивать содержания разновалентных (Ln^{2+} , Ln^{3+}) форм лантанидов в LnF_{3-x} на уровне от долей до десятков процентов без разложения анализируемых образцов. Найдены условия совмещения операций вскрытия труднорастворимых материалов и аналитических реакций химических форм компонентов для: прямого спектрофотометрического определения Се (III) и Се (IV) по светопоглощению фосфатных комплексов этих ионов и косвенного определения европия (II) и церия (III) по окраске перманганат-ионов; ионометрического определения F^- после разложения образцов фторидов лантанидов солями железа (III) и связывания Ln (III) и Fe (III) в прочные комплексы с ЭДТА. Методами вещественного химического анализа установлено, что в порошкообразных образцах, редиспергируемых и водных золях нанодиоксида церия (НДЦ) доминирует Се(IV) и практически полностью отсутствует Се(III). Лишь в водных золях НДЦ, содержащих органические стабилизаторы (полисахариды, цитраты), обнаружено не более 3-5% ионов Се(III).

Предложено обнаруживать и устанавливать соотношения Ln^{2+}/Ln^{3+} в Ln_nS_m , а также иных (кроме S^{2-}) форм серы в $LnSF$ по результатам определения содержаний общей серы (гравиметрически в виде $BaSO_4$) и суммы восстановителей – Ln^{2+} , S^{2-} (иодометрически).

Установлена возможность определения в материалах на основе ZnS и MgF_2 кислородсодержащих примесей после их извлечения селективными растворителями, соответственно, 1,5-2,0 М CH_3COOH и сульфатом аммония. В промышленных образцах ZnS и MgF_2 установлены содержания, соответственно, 0,42% ZnO и 0,6% суммы оксида и гидроксикарбоната магния.

МІКРОЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТУ МЕТОДОМ ЗАМЕРЗАЮЧОЇ КРАПЛІ

А.Б. Вишнікін¹, В. Андрух², С.В. Заруба¹

¹Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010 м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна 72;
vishnikin@hotmail.com, zaruba.sv@gmail.com

²Університет П.Й. Шафарики, м. Кошице, Словаччина

Фосфор є важливим поживним елементом, який визначає біологічну продуктивність водних об'єктів навколишнього середовища. Надмірне внесення добрив в сільськогосподарські угіддя і подальший їх вимив, а також стоки промислових, муніципальних чи житлових комплексів викликають надлишкове надходження фосфору в природні води, що веде до евтрофікації і, як наслідок, до багатьох небажаних ефектів, таких як пришвиджене зростання водоростей і задухи риби. Тому є необхідним постійне вдосконалення методик визначення ортофосфату.

Зазвичай визначення фосфору проводять спектрофотометричним методом, який ґрунтується на утворенні жовтого або, набагато частіше, синього (відновленого) гетерополікомплекса структури Кегіна. Для визначення малих концентрацій (наприклад у морських, джерельних або чистих річних гірських водах), або для покращення селективності, широко використовують екстракційно-фотометричне визначення з використанням 1-гексанолу чи інших органічних розчинників у якості екстрагента. Такі методи передбачають використання великих об'ємів органічного розчинника, що протирічить сучасним вимогам до відповідності аналітичних методик принципам зеленої хімії.

Розроблено нову мікроекстракційно-фотометричну методику для визначення ортофосфату у водних зразках, яка ґрунтується на затвердінні краплі органічного розчинника при охолодженні, яка для покращення змішування фаз додатково використовує диспергування зразка шляхом інжекції відповідного розчинника (ДРРМЕ-ЗОР). Методика складається з декількох етапів: утворення молібдоантимонілфосфорної гетерополісини, її екстракція методом ДРРМЕ-ЗОР та далі вимірювання оптичної густини екстракту у мікрокуветі (5 мкл, $l = 10$ мм). Встановленні оптимальні умови мікроекстракції: в якості дисперсійного розчинника використовували 0,6 мл етанолу, який містив в собі 55 мкл екстрагента – ундеканолу; швидкість перемішування магнітною мішалкою становила 500 об/хв.; час екстрагування – 10 хвилин; для згрупування краплі екстракту в центрі водної фази зменшували швидкість перемішування до 150 об/хв, краплю охолоджували в льодяній бані протягом 5 хвилин до повного затвердіння. Завдяки використанню дисперсійного розчинника не є необхідним центрифугування. В оптимальних умовах проведення аналізу градувальний графік є лінійним в інтервалі концентрацій ортофосфату від 0,04 до 0,6 мкмоль/л з коефіцієнтом кореляції 0,9982. Мінімальна визначувана концентрація становить 7,4 нмоль/л. Запропонована методика була апробована для визначення ортофосфату в річній та водопровідній водах. Правильність результатів контролювали за допомогою стандартної методики ДСТУ ISO 68-78:2008.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Ti(III) и Ti(IV) В МОНОКРИСТАЛЛАХ Ti:САПФИРА

Т.В. Шеина¹, Е.П.Кисиль¹, С.Нижанковский², К.Н.Беликов¹

¹ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАНУ»;
sheina@isc.kharkov.com

²«Институт монокристаллов» НАНУ; nizhankovsky@yandex.ru
61001, г. Харьков, просп. Ленина, 60

В настоящее время большой интерес представляют перестраиваемые лазеры на основе монокристаллов Ti:сапфира. Наиболее высокие параметры лазера на Ti:сапфире могут быть достигнуты при однородном распределении ионов Ti(III) и минимальном содержании растворенных примесей в объеме кристалла.

Для исследований состояния валентности титана в кристаллах корунда используют главным образом неразрушающие методы, а именно, оптические. Однако данные по идентификации наблюдаемых полос поглощения противоречивы. Это может быть связано с достаточной легкостью изменения валентного состояния титана, в частности, в зависимости от условий отжига кристаллов.

Отсутствие литературных данных по одновременному определению в оксидных материалах титана в различных степенях окисления химическими или физико-химическими методами объясняется трудностью сохранения исходного соотношения концентраций разновалентных форм титана при переведении анализируемого образца в раствор. Основной причиной этого является крайне низкая устойчивость Ti(III) в растворах на воздухе (E° системы Ti^{3+}/Ti^{4+} - около 0,2 В).

В данной работе исследована возможность одновременного определения Ti(III) и Ti(IV) в фосфорнокислых растворах, полученных в результате травления монокристаллов Ti:сапфира конденсированной фосфорной кислотой (КФК) при 300°C в инертной среде.

Для исследований использовали полированные пластины площадью 1 см² и толщиной 0,8 мм, прошедшие отжиг в среде кислорода и углекислого газа. Толщина снятого слоя за одно травление независимо от атмосферы, в которой происходил отжиг кристаллов, составляла 1,24-1,25 мм.

Для прямого определения Ti(IV) применили метод переменного тока вольтамперометрии. Методика косвенного определения Ti(III), образующегося при растворении образцов Ti:сапфира в КФК, основана на эквивалентном восстановлении ионами Ti(III) ионов трехвалентного железа до двухвалентного состояния, достаточно устойчивого на воздухе, с последующим одновременным определением изменения концентраций ионов Fe(III) и Fe(II) методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии.

Наибольшая величина отношения концентраций Ti^{3+}/Ti^{4+} в монокристаллах Ti:сапфира наблюдалась в кристалле, отожженном в восстановительной среде, что коррелирует с наибольшим содержанием в нём Ti(III). Нижние границы определяемых содержаний Ti(IV), Ti(III) составляют 5×10^{-5} и 1×10^{-4} мас. % соответственно. Погрешность определения не превышает 3 отн. %.

ЛАБІЛЬНА ФРАКЦІЯ МЕТАЛІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ПРИРОДНИХ ВОДАХ, АКТУАЛЬНІСТЬ ЇЇ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ

П.М. Линник¹, В.А. Жежеря¹, Р.П. Линник²

¹*Інститут гідробіології НАН України,
04210, Київ, проспект Героїв Сталінграду, 12; e-mail: peter-linnik@ukr.net*

²*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: linnik_ros@univ.kiev.ua*

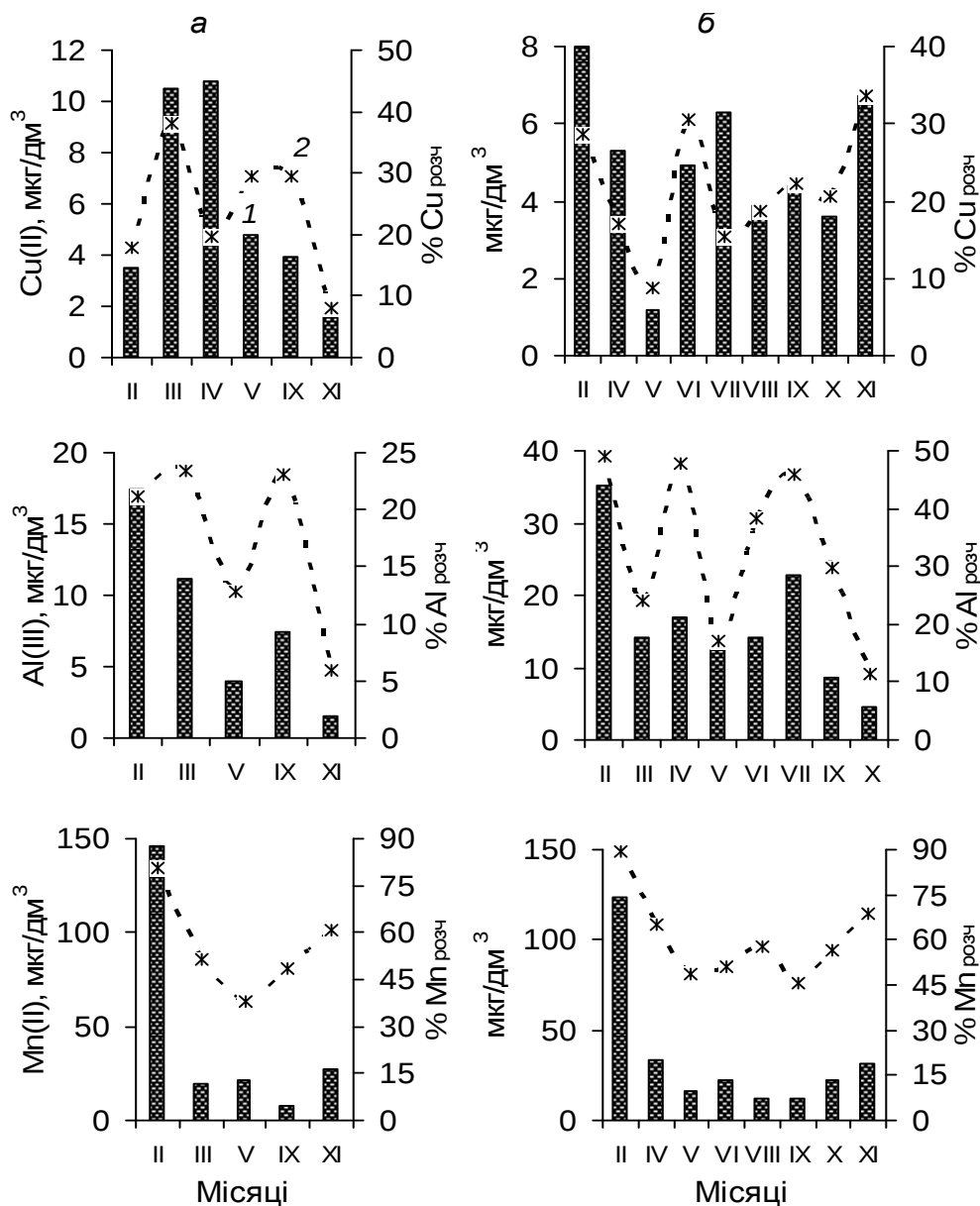
Серед різноманітних хімічних речовин, що знаходяться у поверхневих водних об'єктах, важливе місце займають метали, які навіть у мікрокіллькостях проявляють істотний вплив на розвиток і функціонування водяних організмів. Багато з них відносяться до корисних мікроелементів, але певна частина характеризується вираженими токсичними властивостями. Найчастіше це стосується так званих важких металів, уміст яких нормований для водойм різного призначення у вигляді граничнодопустимих концентрацій (ГДК). Часто при оцінці якості води використовують саме ГДК, порівнюючи з ними величини загальної концентрації металів у воді, що не відповідає істинному становищу через низку причин. Насамперед ігнорується та обставина, що метали, які знаходяться в різних формах у природному водному середовищі, проявляють різну хімічну й біологічну активність і, відповідно, токсичність для живих організмів. Загальновідомо, що найбільша токсичність властива так званим "вільним" (гідратованим) іонам металів та їхнім гідроксокомплексам, що становлять лабільну фракцію. До складу останньої включають також слабкостійкі комплекси металів з органічними лігандами природних вод. Водночас, утворення стійких комплексів металів з розчиненими органічними речовинами (РОР) поверхневих вод призводить до зниження їхньої хімічної й біологічної активності, а заодно й токсичності. Отже, небезпечність металів-токсикантів для розвитку й життєздатності гідробіонтів у зв'язаному стані виражена меншою мірою або ж зовсім нівелюється. Важливо зазначити, що ГДК металів встановлювалась експериментальним шляхом за дії певних концентрацій їхніх солей на організми біотестів, а по суті аквакомплексів і можливо гідроксокомплексів залежно від рН середовища. Тому вивчення стану металів у поверхневих природних водах з урахуванням частки їхньої лабільної фракції набуває особливого значення, передусім, з екологічних позицій.

Визначення лабільної фракції металів у природній воді можливе лише за умови використання окремих фізико-хімічних методів аналізу, зокрема каталітичних (хемілюмінесцентних) та анодної інверсійної вольтамперометрії, що відрізняються високою чутливістю й вибірковістю. Методи атомно-абсорбційної спектроскопії, ICP MS та фотометричні придатні для визначення загальної концентрації металів у воді, а дослідження співіснуючих форм з їхньою участю можливе лише після спеціальної пробопідготовки, що передбачає розділення та вилучення окремих форм металів.

В наших дослідженнях вміст лабільної фракції металів визначали в свіжо відібраних фільтрованих пробах води за допомогою фотометричного й хемілюмінесцентного методів аналізу (Al^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+}), а також методу анодної інверсійної вольтамперометрії (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}).

Нижче (рисунок) для прикладу наведено результати визначення лабільної фракції Cu(II), Al(III) й Mn(II) у воді верхніх водосховищ Дніпра. Частка зазначеної фракції Cu(II) й Al(III) в них не перевищує в середньому 21,7–23,8% $\text{Cu}_{\text{розч}}$ та 17,3–32,9% $\text{Al}_{\text{розч}}$, що свідчить про високий ступінь їхнього зв'язування в комплекси з РОР. Водночас, лабільна фракція Mn(II) досягає 55,8–60,5% $\text{Mn}_{\text{розч}}$, а це означає, що для цього металу комплексоутворення характерне меншою мірою.

Порівняно невисокою часткою лабільної фракції характеризуються й інші досліджувані нами метали, зокрема Fe (9,5–18,0% $\text{Fe}_{\text{розч}}$), Cr (23,8–29,5% $\text{Cr}_{\text{розч}}$), Zn (20,0–32,5% $\text{Zn}_{\text{розч}}$), Pb (3,5–7,0% $\text{Pb}_{\text{розч}}$), що може бути важливим підґрунтям для висновку про незначну їхню потенційну токсичність для водяних організмів.



Вміст лабільної фракції Cu(II), Al(III) та Mn(II) у воді Київського (нижня ділянка; а) й Канівського (верхня ділянка, б) водосховищ: 1 – мкг/дм³, 2 – %.

ФОТОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ – ПЕРСПЕКТИВНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕЧНОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Є Є. Костенко

*Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: kostenkoelizaveta@ukr.net*

Минають роки, з'являються нові методи аналізу, вдосконалюються аналітичні прилади, а фотометричний аналіз залишається надійним засобом отримання інформації щодо якості та безпечності харчових об'єктів. Цьому запорукою є доступність і простота обладнання, широкий асортимент ефективних методик фотометричного визначення органічних та неорганічних речовин, хороша сумісність з різними способами концентрування та розділення. Нині немає жодного катіона чи аніона, що не можна було б ідентифікувати та визначити у розчині чи у твердій фазі (метод твердофазної спектрофотометрії – ТФС), користуючись прямим чи гібридним фотометричним методом. Так на кафедрі аналітичної хімії Національного університету харчових технологій протягом 50 років з успіхом застосовується і розвивається фотометричний аналіз харчових продуктів, сировини та об'єктів довкілля. Співробітниками кафедри створено та вдосконалено біля 100 методик фотометричного визначення мікрокількостей різних компонентів. Цілий ряд цих методик апробовано у заводських лабораторіях і впроваджено у: наукову роботу випускаючих технологічних кафедр НУХТ, харчових підприємств, лабораторії хімічного цеху Рівненської атомної електростанції, тощо. На кафедрі аналітичної хімії НУХТ вперше був застосований метод ТФС для аналізу харчових об'єктів. Важко переоцінити важливість метал-індикаторного методу дослідження безбарвних комплексних сполук у розчині, який був запропонований академіком АН України А.К. Бабко і розвинутий його ученицею академіком АН України М.Й. Штокало. Нині на кафедрі аналітичної хімії НУХТ метал-індикаторним методом досліджується комплексоутворення іонів токсичних металів з основними компонентами харчових продуктів та сировини з метою оцінки їх протекторних властивостей щодо іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

1. Бабко А.К., Штокало М.Й. Металл - индикаторный метод изучения комплексов в растворе. – К.: Наукова думка, 1969. – 100 с.
2. Пат. № 41841 А. Україна. МПК 7 G01N33/04. Спосіб визначення комплексоутворювальної здатності основних компонентів молока та сумішей на його основі / Костенко Є. Є., Ромоданова В. О., Тасенко М. А.; заявник і власник патенту Національний університет харчових технологій. - № 2001053132; заявлено 07.05.01; Надрук. 17.09.2001, Бюл. № 8. - 4 с.
3. Костенко Е.Е., Штокало М.Й. Твердофазная спектрофотометрия– эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. - 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1158 – 1164.
4. Костенко Є. Є. Хіміко-аналітичні властивості сульфоталеїнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17'8 та їх використання в аналізі харчових об'єктів / Є. Є. Костенко // Методи та об'єкти хім. аналізу. – 2011. – Т. 6, № 1-2. – С. 56 - 70.

АТОМИЗАТОР «ГРАФИТОВАЯ ВТУЛКА-ФИЛЬТР» ПРИ ПРЯМОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ Cu, Zn, Mn, Se В МЕДИКО-КЛИНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

М.В. Арабаджи, А.Н. Захария, А.Н. Чеботарев

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2; e-mail: amvmail1991@gmail.com*

Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС) – один из наиболее эффективных методов определения микроэлементов, в т. ч. Cu, Zn, Mn, Se в биологических материалах при диагностике некоторых заболеваний. Успехи в развитии электротермического варианта метода (ЭТ ААС) позволяют применять его в урологии, кардиологии, гинекологии, терапии, гастроэнтерологии и других областях медицины. Вместе с тем, для устранения или снижения различного рода помех, имеющих место при прямом определении перечисленных элементов в объектах сложного химического состава, наряду с химическими модификаторами (ХМ), а также ускоренно и попеременно нагреваемыми графитовыми печами, перспективно использование атомизаторов с разделенными зонами испарения и формирования аналитического сигнала, в т.ч. «графитовой втулки-фильтра» (ГВФ).

В данной работе представлены результаты изучения особенностей и аналитические характеристики прямого ЭТ ААС определения микроколичеств ($\geq 0,0009 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$) Cu, Zn, Mn, Se в биологических жидкостях (крови, моче и слюне) с помощью электротермической графитовой трубчатой печи с ГВФ.

Установлено влияние минеральных и органических макрокомпонентов анализируемых материалов на величину неселективного и атомного поглощения света Cu, Zn, Mn и Se. Показано, что по сравнению с техникой испарения аналита со стенки печи, ГВФ с универсальным ХМ – смесью Рg-Mg, позволяет в 2-3 раза повысить чувствительность их определения, улучшить условия минерализации за счет увеличения температуры печи на этой стадии до 900-1100 °С, а также существенно понизить неселективное поглощение света. В оптимизированных условиях определяли ($\text{мкг} \cdot \text{г}^{-1}$) от 0,0018 Cu, 0,0009 Zn, 0,0021 Mn и 0,009 Se.

Полученные результаты использовали при диагностике некоторых заболеваний, в т. ч. у новорожденных. Правильность полученных данных контролировали в соответствии с основными правилами математической статистики. Время одного элементо-определения в микроколичествах ($\geq 0,005 \text{ мл}$) исследуемого материала не превышает 10 мин, а величина относительного стандартного отклонения (S_r) 0,08.

FLUORESCENT DETERMINATION OF TARTRATE ADDITIVES IN FOODS

Boiko H.I., Paustovska A.S., Zinko L.S., Zaporozhets O.A.

Taras Shevchenko National University of Kyiv
01033, Kyiv, 12 L. Tolstogo str., e-mail: galinaboyko0609@gmail.com

Tartrate additives are widely used in the production of canned food, jam, jelly, juice, water and various table confectioneries as acidity regulators and emulsifiers (E-334, E-335, E-336, E-337, E-354, E-483). Generally, tartrate show no significant harmful effects on the human body, but too high concentrations (over 30 mg per kilogram of body weight) can cause serious health damage. In order to control the safe levels of tartrate additives permitted in food, new method is needed to analyze food.

The determination of tartrate can be carried out by an ion and liquid chromatography, electrophoresis. These methods are very sensitive, but have several disadvantages, such as duration of analysis and expensive equipment. More simple and economical are potentiometric and spectrophotometric ones. But the first are characterized by poor sensitivity, and the second – by low selectivity. Fluorescent techniques are known to be sensitive, low cost, easy detection and widely used for the determination of anions.

The goal of this research was to develop fluorescent methodology for the determination of tartrate ions in foods using the Zr(IV) complex with morin.

The interaction nature in three-component system "Zr(IV)-Morin-Tartrate" have been investigated by means of spectrofluorometric methods. It has been shown that in the presence of tartrate, the fluorescence of the complex Zr(IV) with morin turned to be less intensive. A complete quenching of the emission maximum could be attributed to the replacement of the morin molecule with tartrate, which has a high affinity to Zr(IV). The scheme of analytical reactions has been proposed. The conditions (concentration of the indicator system, the acidity of the solution, the excitation and emission wavelengths) for determination of tartrate using competitive reactions have been optimized.

The effect of foreign ions and sucrose that are in the water and sweets on the determination of tartrate has been studied.

Metrological characteristics have been tested on standard solutions. The method has been applied to analyze bottled carbonated and non-carbonated water, sugar syrup and peppermint candies. It has been shown that the proposed method is accurate, sensitive, inexpensive and suitable for the determination of tartrate additives in foods.

ВІДНОВЛЕННЯ ЕРІОХРОМУ СИНЬОГО SE НА Р.К.Е. ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ III ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

С.В. Писаревська, Л.О. Дубенська, С.І. Творинська

Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8; e-mail: dubenskyu@gmail.com

Еріохром синій SE (ECSE) належить до великої групи аналітичних органічних реагентів – азобарвників. Головними напрямками його застосування в аналітичній хімії є спектрофотометричне визначення та комплексонометричне титрування таких іонів металів як Ca(II), Mg(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Mn(II) та Pb(II). Проте майже немає відомостей у літературі про використання ECSE у вольтамперометричному аналізі, і зокрема, для визначення іонів металів III групи періодичної системи. Однак, наявність у молекулі барвника електроактивної азогрупи і комплексоутворюючих гідроксигруп робить його перспективним реагентом для електрохімічного визначення іонів металів. Тому ми дослідили електрохімічну поведінку ECSE і його комплексів з деякими іонами металів III групи на ртутному крапельному електроді (р.к.е.).

ECSE відновлюється на р.к.е. в широких межах кислотності середовища (до pH 11,0). Відновленню барвника відповідає один пік в усьому досліджуваному діапазоні pH. Значення pH впливає на вольтамперометричні характеристики його відновлення: із збільшенням pH збільшується струм відновлення піку ECSE і потенціал зсувається у бік негативніших значень.

Виявлено, що ECSE утворює з іонами Sc(III), Ga(III), In(III) та PЗМ(III) комплексні сполуки (КС). Про це свідчить зміна забарвлення розчину барвника у разі додавання розчину М(III), відмінність молекулярних спектрів поглинання вільного ECSE і ECSE-М(III) та виникнення нових піків відновлення. Досліджували вплив різних чинників на процес відновлення КС ECSE-М(III): pH, концентрації реагентів, іонної сили розчину, швидкості розгортки потенціалу та ін. Виявлено, що струм піку КС ECSE-М(III) лінійно залежить від концентрації М(III), що дає змогу кількісно визначати їх вольтамперометричним методом. До того ж, особливості відновлення КС дають змогу одночасно визначати пари іонів М(III) (рис.).

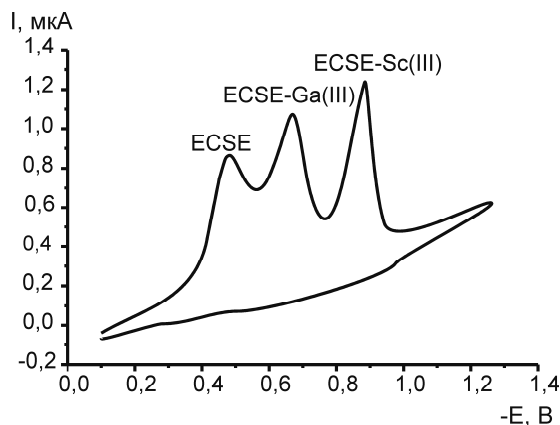


Рис. Вольтамперограма у розчині ECSE за наявності Ga(III) і Sc(III), pH 6,5 $C_{ECSE}=C_{Ga(III)}=C_{Sc(III)}=4 \cdot 10^{-5}$ М, $V = 0,5$ В/с

НОВІ ІОНООБМІННІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ

Ж. Кормош

*Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43025, Луцьк, вул. Воли, 13; e-mail: zholt-1971@yandex.ru*

Сучасні аналітичні методи окрім необхідності використання складної апаратури часто вимагають ще й багатостадійної пробопідготовки. Втім, існує широке коло задач, які можна успішно вирішити відносно простими методами, що ґрунтуються на використанні екстракційних та іонообмінних властивостей аналітичних систем на основі іонних асоціатів. До таких відносяться методи екстракційної спектрофотометрії та іонометрії (з використанням потенціометричних сенсорів). Схожість перебігу процесів екстракції та іонного обміну дозволяє використовувати чималий масив емпіричних даних щодо екстракційних чи іонообмінних властивостей іонних асоціатів для використання в спектрофотометрії та сенсорних системах. Адже саме теоретичні аспекти, що стосуються взаємозв'язку між фізико-хімічними та аналітичними властивостями систем з метою вибору найефективнішої аналітичної форми для розробки іонометричних (створення сенсорів із заданими електроаналітичними властивостями) чи екстракційно-спектрофотометричних методів аналізу, залишаються поза увагою багатьох досліджень. Для вирішення цих питань суттєву роль може відіграти встановлення важливіших екстракційних та іонообмінних властивостей досліджуваних систем (константи утворення, асоціації, розподілу, кінетичні властивості, термічна поведінка та ін.).

Синтезовано та досліджено нові електроактивні речовини для потенціометричних сенсорів і обґрунтовано стратегії дизайну перспективних структур іонообмінників, що забезпечують максимальну селективність до цільових іонів, а також розробка на їх основі нових високоселективних електродів і методик їхнього використання в аналізі.

Показано принципова можливість керування електроаналітичними характеристиками (потенціометричною селективністю, крутизна електродної функції та ін.) іонообмінних мембран за рахунок цілеспрямованого варіювання ефективності електростатичної взаємодії іон - іонообмінник, відповідно до зміни ступеня делокалізації заряду іонообмінника та регулюванням стеричної доступності обмінного центру.

На основі досліджених сполук, матеріалів та систем розроблені ефективні, прості у виконання та надійні методики визначення цілої низки біологічно активних речовин, які володіють задовільними метрологічними характеристиками.

ВИЗНАЧЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ У МОРСЬКІЙ ВОДІ, ОПРІСНЕНІЙ МЕТОДОМ ФРАКЦІЙНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Ю.І. Мазна, О.В. Зуй

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
03680, Київ, бульвар Вернадського, 42; e-mail: yulya_maznaya@mail.ru*

Визначення мікрокілностей бромід-іонів, особливо у складних зразках, таких, як морська вода, є важкою проблемою. Відомо багато методів визначення галогенід-іонів у прісних та морських водах з використанням іон-селективних електродів, спектрофотометрії, хроматографії та ін. Методи визначення бромід-іонів у прісній воді характеризуються прийнятними відтворюваністю та правильністю, проте методи аналізу морської води на вміст бромідів є ненадійними через специфічний склад цієї води.

Іон-селективні електроди дають великі похибки, пов'язані з присутністю інших іонів, і цей ефект найбільше проявляється в складних матрицях типу морської води. Ряд спектрофотометричних методів визначення бромідів у водах із застосуванням рідинної екстракції (або без її застосування) розроблені для прісних вод або для вод із незначним вмістом солей. Іонна хроматографія – один із найзручніших методів багатоконпонентного аналізу, але перешкодою для визначення бромідів у морській воді цим методом є присутність високих концентрацій різних солей.

Морські води опріснюють найчастіше методами дистиляції або фракційної кристалізації (виморожування), при цьому потрібно контролювати у воді концентрацію бромідів, які впливають на центральну нервову систему людини і вміст яких не повинен перевищувати 0,2 мг/л. Питні опріснені води, які підлягають озонуванню, повинні містити ще менші кількості бромідів, щоб з останніх не утворювались токсичні бромати. Метою роботи було підібрати та модифікувати таку фотометричну методику визначення бромідів, яка була б придатною при контролі очищення морської води.

Було модифіковано методику із застосуванням фенолового червоного, який бромуюється після окислення бромідів хлораміном Т [1]. Основним заважаючим аніоном у даному випадку є хлорид, вплив якого нівелюється додаванням йону амонію [2]. В оптимальних умовах, що виключають застосування стоп-розчину тіосульфату натрію, хлорид не заважає при концентрації 71 г/л, а у морській воді концентрація хлориду становить 19-23 г/л. Отже, методика є придатною навіть для аналізу концентрованих розчинів типу ропи без відділення макрокомпонентів. Межа виявлення – 20 мкг/л Br⁻ при хорошій відтворюваності результатів.

Морська вода, відібрана в районі м. Одеса, містила 34 мг/л бромідів; при постадійному опрісненні виморожуванням концентрація бромідів знижувалась і становила відповідно 11; 6; 2,4; 0,7 мг/л. Таким чином, процес виморожування значною мірою усуває з морської води бромід-іони.

1. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed., 1985, P. 278–279; Jones D.R., Analytica Chimica Acta, 1993, 271, P. 315–321.

МАГНІТНИЙ ШАРУВАТИЙ ПОДВІЙНИЙ ГІДРОКСИД Zn ТА Al, ІНТЕРКАЛЬОВАНИЙ ГЕКСАЦІАНОФЕРАТ ІОНОМ(II), – СОРБЕНТ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ Cu(II) З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

Л.М. Пузирна, В.С. Шунков

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
03680, Київ, бульвар Академіка Вернадського, 42; e-mail: puzyrna@ukr.net*

Мідь(II) належить до екотоксикантів техногенного та природного походження, здатних внаслідок значної розчинності у водному середовищі накопичуватися в окремих ланках трофічного ланцюга, пригнічуючи метаболічну активність живих організмів та негативно впливаючи на їх життєдіяльність. Згідно нормативних документів [1] токсикологічний показник нешкідливо питної води для Cu(II) становить $<1 \text{ мг/дм}^3$.

Актуальною проблемою аналітичної хімії водних об'єктів навколишнього середовища залишається визначення низького вмісту токсичних компонентів. Попереднє сорбційне концентрування Cu(II) з водних середовищ з використанням магнітних шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ) дозволяє вирішити вказане завдання. Зазначені сорбційні матеріали володіють достатньо високими ємкісними і кінетичними характеристиками та є екологічно безпечними. Крім того, магнітні ШПГ можуть бути легко відокремлені від водного розчину за допомогою зовнішнього магнітного поля.

У роботі досліджено вплив різних факторів на сорбційне вилучення Cu(II) магнітним ШПГ Zn та Al, інтеркальованим гексаціаноферат-іоном(II), ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-FeCN}$). Встановлено, що ступені вилучення Cu(II) максимальні при pH вихідного розчину 3,0, 6,0 (98-99 %) та дозі сорбенту 1 г/дм^3 , значення іонної сили 0,01, 0,1 практично не впливає на сорбцію досліджуваного іону токсичного металу. Отримано ізотерму сорбції Cu(II) на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-FeCN}$: при вихідній концентрації Cu(II) $3 \pm 20 \text{ мг/дм}^3$ у розчині через 10-15 хв. контакту водної та твердої фаз спостерігається практично повне поглинання Cu(II). Надалі зі збільшенням вмісту Cu(II) $\geq 40 \text{ мг/дм}^3$ у водному розчині уповільнення сорбції не відбувається, що свідчить про високу селективність магнітного ШПГ Zn та Al, інтеркальованого гексаціаноферат-іоном(II), по відношенню до вказаного екотоксиканту. Висока ефективність сорбції зумовлена, ймовірно, переважаючою роллю комплексоутворення Cu(II) з $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -іоном, розташованим у міжшаровому просторі сорбенту.

Використання для синтезу $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Zn,Al-FeCN}$ досить дешевих компонентів – солей цинку, алюмінію та заліза, дозволяє проводити повне його розчинення сірчаною кислотою (маса сорбенту, що містить Cu(II), 0,500 г, об'єм проби води $0,5 \text{ дм}^3$, об'єм $0,1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ 20 см^3).

Таким чином, вказаний магнітний сорбент є ефективним для вилучення та попереднього сорбційного концентрування Cu(II) з водних середовищ, що дає можливість визначати Cu(II) на рівні значно нижче ГДК.

1. ДСТУ.7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості, К.: Мінекономіки України, 2014, 36 с.

АНАЛІТИЧНЕ ЗАБЕЗБЕЧЕННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ РОЗРОБКИ ГЕЛІВ КЕТОПРОФЕНУ

І.О. Зінченко, М.О. Ляпунов, О.П. Безугла

*ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України,
61001, Харків, пр. Леніна, 60; e-mail: bezuglaya@isc.kharkov.com*

Розроблено та валідовано методику кількісного визначення в розчинах кетопрофену та його солей з органічними амінами методом абсорбційної спектрофотометрії в ультрафіолетовій та видимій областях. За цією методикою досліджено розчинність кетопрофену та його солей у воді, деяких неводних та змішаних розчинниках, що складаються з води, етанолу, пропіленгліколю (ПГ), діетиленгліколю моноетилового ефіру та *N*-метилпіролідону (*N*-МП), залежно від їх складу та структури. Показано, що розчинність кетопрофену в змішаних розчинниках різко збільшується з підвищенням концентрації неводного розчинника в області, де переважає структура неводного розчинника (наприклад, *N*-МП або суміші *N*-МП з ПГ). Розчинність солей кетопрофену та декскетопрофену в змішаних розчинниках істотно залежить також від природи органічного аміну.

Розроблено та валідовано методики ідентифікації та визначення кількісного вмісту в гелях розчинників методами газової хроматографії (ГХ) та рідинної хроматографії (ВЕРХ), кетопрофену й декскетопрофену методом ВЕРХ, супутніх домішок (домішки А, кетопрофену етилового ефіру та неідентифікованих домішок) методом ВЕРХ і *R*-(-)-енантіомеру кетопрофену методом хіральної ВЕРХ. Показано коректність методик ідентифікації та визначення кількісного вмісту діючих речовин за такими валідаційними характеристиками, як специфічність, прецизійність (збіжність) і лінійність, а методик визначення супутніх домішок за такими характеристиками, як специфічність і межа виявлення.

З використанням зазначених методик ідентифікації та кількісного визначення встановлено відсутність хімічної модифікації молекул енантіомерів кетопрофену під впливом допоміжних речовин, а також однорідність розподілу кетопрофену, декскетопрофену та підсилювачів проникнення в нерозфасованих гелях. Однорідність розподілу кетопрофену, декскетопрофену та допоміжних речовин в гелях доведена за збіжністю результатів їх кількісного визначення в 9 пробах нерозфасованої продукції, що відбирали з реактору-гомогенізатору після закінчення технологічних процесів. Відносні довірчі інтервали, що характеризують збіжність результатів кількісного визначення діючих та допоміжних речовин в 9 пробах кожного з гелів, виявилися меншими за максимально допустимі повні невизначеності методик аналізу.

З використанням методики визначення супутніх домішок визначено профілі продуктів розкладання кетопрофену і декскетопрофену під впливом різних стресових факторів: ультрафіолетового опромінювання, підвищеної температури, кислого та лужного середовища. За результатами досліджень оптимізовано технологічні процеси та аналітичні методики, що дозволило запобігати утворенню продуктів розкладання кетопрофену та декскетопрофену при виготовленні гелів та під час контролю їх якості.

АНАЛІТИЧНЕ ЗАБЕЗБЕЧЕННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ РОЗРОБКИ ГЕЛЮ МЕЛОКСИКАМУ

О.М. Ляпунов, О.П. Безугла

*ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України,
61001, Харків, пр. Леніна, 60; e-mail: bezuglaya@isc.kharkov.com*

Розроблено та валідовано методику кількісного визначення в розчинах мелоксикаму методом абсорбційної спектрофотометрії в ультрафіолетовій та видимій областях. За цією методикою досліджено розчинність мелоксикаму в воді, деяких неводних та змішаних розчинниках залежно від їх складу та структури, а також солі мелоксикаму з трометамолом в змішаних розчинниках вода – *N*-метилпіролідон (*N*-МП) та вода – *N*-МП – етанол залежно від їх складу, концентрації трометамолу та рН розчинів. Виявлено, що для отримання розчинів з високим вмістом мелоксикаму трометамолу в широкому діапазоні рН слід використовувати змішаний розчинник, що складається з *N*-МП, етанолу та води.

Розроблено та валідовано методики кількісного визначення в препараті Амелотекс® гель 1 % мелоксикаму та *N*-МП методом рідинної хроматографії (ВЕРХ), етанолу методом газової хроматографії (ГХ), а також методику визначення продукту розкладання мелоксикаму 5-метил-2-амінотіазолу методом ВЕРХ. Методики кількісного визначення є коректними за такими характеристиками, як специфічність, правильність, прецизійність (збіжність) та лінійність, а методика визначення домішки – за специфічністю та межею виявлення.

Аналітичні дослідження з використанням валідованих методик дозволили науково обґрунтувати склад і технологію виробництва гелю мелоксикаму. Встановлено послідовність введення компонентів в ході технологічного процесу, що дозволяє запобігти надлишковому утворенню 5-метил-2-амінотіазолу при зберіганні препарату. При цьому в діапазоні рН гелю від 7,5 до 8,6 після 3 років зберігання вміст супутньої домішки 5-метил-2-амінотіазолу не перевищував 0,5 %. Послідовність операцій технологічного процесу забезпечує також виготовлення однорідного гелю. Однорідність розподілу мелоксикаму, *N*-МП й етанолу в гелі доведена за збіжністю результатів їх кількісного визначення в 9 пробах нерозфасованого препарату, відібраних з реактору-гомогенізатору після закінчення технологічного процесу. Відносні довірчі інтервали, що характеризують збіжність результатів кількісного визначення мелоксикаму, *N*-МП й етанолу (96 %) в 9 пробах гелю, виявилися меншими за максимально допустимі повні невизначеності методик аналізів.

За результатами досліджень методом ГХ виявлено, що при виробництві в лабораторному реакторі-гомогенізаторі внаслідок дегазації під вакуумом відбувається втрата етанолу в кількості 2,0-2,5 % від його маси на серію, що зумовило необхідність введення його надлишку, підтвердженого при виробництві перших промислових серій препарату.

За результатами досліджень методом ротаційної віскозиметрії показано, що незалежно від масштабу серії препарату розроблений виробничий процес забезпечує отримання гелю з пластичним типом течії та близькими значеннями реологічних параметрів.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ И МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$

Л.В. Гудзенко

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
61001, Харьков, просп. Ленина, 60, e-mail: gudzenko@isc.kharkov.com*

В настоящее время особое внимание исследователей направлено на поиск и изучение новых материалов, способных эффективно обеспечить радиационный контроль окружающей среды. Перспективным материалом подобного типа являются монокристаллы сложного боратного соединения, например, $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$. В процессе твёрдофазного синтеза шихты боратного соединения и при выращивании монокристаллов происходит испарение простых оксидов, входящих в состав данного материала, что может приводить к образованию примесных фаз, вызывающих нарушение стехиометрии монофазного соединения и, как следствие, получение некачественных кристаллов. Необходимы были простые и надёжные методы определения основных компонентов, например Ca, Y (точность анализа должна быть достаточно высокой — до 0,5% масс). Однако, не все методы анализа позволяют достичь высокой точности определений. Такой точностью определения обладают гравиметрический и объёмный методы анализа. Количественное определение кальция и иттрия при совместном присутствии представляет сложную аналитическую задачу. В ряде случаев прибегают к предварительному отделению элементов.

Предложен быстрый метод определения иттрия и кальция в сложном боратном соединении $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ без предварительного разделения определяемых компонентов. Выбраны условия вскрытия проб — шихты и монокристаллов $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ — и переводение их в раствор. При прямом титровании иттрия с использованием ЭДТА наиболее резкий скачок в точке эквивалентности происходит при pH 5,6—5,7, что обуславливает более высокую избирательность определения с одним из лучших индикаторов для определения иттрия — ксиленоловым оранжевым. При определении кальция в присутствии иттрия и бора лучшие результаты получены при косвенном определении — титровании избытка ЭДТА раствором сернокислого цинка в среде хлоридно-аммиачного буферного раствора (pH 10) в присутствии эриохрома чёрного Т в качестве индикатора (титр раствора ЭДТА необходимо устанавливать по стандартному раствору кальция). Проверку правильности методики выполняли по схеме «введено-найдено» на модельных растворах. Относительные стандартные отклонения единичных результатов при определении массовой доли иттрия и кальция в шихте или монокристаллах сложного оксида $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ соответственно равны 0,008 и 0,006. Средняя точность определения колеблется в пределах $\pm 0,3\%$ масс.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В РІЗНИХ ВИДАХ РИБ

Леонова Н.О., Юрченко О.І.

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, майд. Свободи, 4;
e-mail: Leonovanata86@mail.ru*

Здоров'я громадян України залежить від якості та екологічної безпеки харчових продуктів, які вони споживають. Безпека продукту ґрунтується на відсутності у ньому токсичного, канцерогенного, мутагенного та інших негативних впливів на організм людини при вживанні в загальноприйнятих кількостях. До речовин, які визначають екологічну безпеку, належать сполуки важких металів. Токсичність важких металів залежить від їх вмісту в продуктах харчування. В малих кількостях вони є необхідними для життєдіяльності мікроелементами, а у великих – токсикантами. Особливе місце відводиться споживанню таких соціальних продуктів харчування як риба та морепродукти.

Мета дослідження: визначити вміст свинцю та кобальту в рибі; встановити кількість зазначених тяжких металів в дослідних зразках та порівняти отримані значення з встановленими нормами гранично допустимих концентрацій (ГДК) згідно з нормативно-технічною документацією (НТД); встановити придатність риби для споживання за цим показником.

Незважаючи на всю користь і цінність риби для людини, гідробіонти здатні поглинати всі навколишні їх компоненти середовища, в тому числі отруйні речовини. Екологічне значення важких металів неоднозначне: більшість з них необхідні для нормального протікання фізіологічних процесів в організмі людини, однак при підвищених концентраціях їх сполуки токсичні.

Рибні продукти мають складний хімічний склад, при цьому важкі метали можуть бути присутніми в дуже малих кількостях в різних видах хімічних сполук, тому для визначення даних речовин необхідно вибирати методи аналізу з низькою межею виявлення та високою селективністю.

Для проведення дослідження було обрано оптичні методи аналізу. За цими методами вимірювання виконували за допомогою пристроїв: спектрофотометру та атомно-абсорбційного спектрометру.

Для підтвердження результатів вимірювань, отриманих методом градуального графіка, використовувався метод добавок.

При аналізі зразків окремих органів і тканин на вміст свинцю і кобальту були отримані наступні результати. Найбільше значення вмісту свинцю в рибі склало 0,47 мг/л, вміст кобальту настільки мінімальне значення, що їм можна знехтувати. Найбільші кількості свинцю виявлені в печінці риб. Зокрема, концентрація свинцю в печінці камбали, виловленої в Азовському морі, становить 0,47 мг/л. Відносно низькі концентрації виявлені в м'язах досліджених риб. Так, у м'язах карася концентрації свинцю склали 0,06 мг/л, камбали – 0,07 мг/л, а у щуки – взагалі виявлені не були. Отримані дані дозволяють сформулювати ряди ранжирування вмісту свинцю.

Отримані результати дослідів показали, що за вмістом кобальту дослідні зразки не перевищують ГДК, за концентрацією свинцю – перевищення дуже великі. Результати дослідження можуть бути розглянуті державни-

ми службами санітарно-епідеміологічного контролю та охорони навколишнього середовища Харківської області для подальшого вивчення та контролю ситуації з забруднення зазначених в роботі водоймищ та недопускання потрапляння представників даних гідробіонтів до раціону малолітніх дітей та вагітних жінок.

Концентрації свинцю в рибі (мг/кг) при ГДК= 0,1 мг/кг

Види риб	М'язи		Зябра		Печінка	
	дослідне	>ГДК	дослідне	>ГДК	дослідне	>ГДК
Щука	-	-	1,3	+1,2	0,52	+0,42
Камбала	0,78	+0,68	1,17	+1,07	6,11	+6,01
Карась	0,91	+0,81	1,56	+1,46	0,65	+0,55

Ряди ранжирування вмісту свинцю окремих органах і тканин розглянутих видів риб

Види риб	Ряд вмісту свинцю в різній тканині	Тканина	Ряд вмісту свинцю в різних видах риб
камбала	печінка >> м'язи > зябра	м'язи	карась ≈ камбала
Карась	зябра > м'язи ≈ печінка	печінка	камбала >> карась ≈ щука
Щука	зябра > печінка	зябра	камбала > карась > щука

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ХРОМА В ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ YAG:Cr,Ca

О.В.Гайдук

*НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины,
просп. Ленина, 60, г. Харьков, 61001;
e-mail: gayduk@isc.kharkov.com*

При поиске оптимальных условий синтеза и отжига оптической керамики иттрий-алюминиевого граната, легированного хромом и кальцием, возникает необходимость разработки чувствительных методов контроля содержания легирующих добавок, в особенности хрома, из-за изменения его валентности и летучести его соединений при высокотемпературном отжиге.

В настоящей работе изучена цветная реакция хрома(VI) с 1,5-дифенилкарбазидом с целью ее использования для спектрофотометрического определения микрограммовых количеств хрома в оптической керамике YAG:Cr,Ca.

В сернокислой среде. Cr(VI) окисляет дифенилкарбазид до дифенилкарбазона. Окисленная форма реагента взаимодействует с полученным Cr(III) с образованием красно-фиолетового положительно заряженного внутрикомплексного соединения. Комплекс устойчив в 0,025–0,1 М растворе серной кислоты, в более кислой среде он разрушается. Метод очень чувствительный ($\epsilon = 4,17 \cdot 10^4$ при 546 нм) и достаточно избирательный.

Для перевода образцов керамики в раствор использовали сплавление с карбонатом натрия и бурой (2:1). После растворения плава в хлороводородной кислоте хром переходит в трехвалентное состояние. Для его окисления в Cr(VI) использовали сернокислый раствор перманганата калия, избыток которого восстанавливали нитритом натрия. Были оптимизированы условия окисления: температурный режим, кислотность раствора, концентрации окислителя и восстановителя. Чтобы уменьшить мешающее влияние хлороводородной кислоты раствор перед окислением хрома упаривали с серной кислотой до выделения паров SO₃ и образования влажного осадка.

Использовали раствор дифенилкарбазид в этиловом спирте. Оптическую плотность измеряли при 546 нм. Градуировочный график линейен с интервале концентраций 0.01–0,2 мкг/мл Cr(VI), коэффициент корреляции равен 0,9999.

Разработана высокочувствительная прецизионная методика определения общего хрома в оптической керамике YAG:Cr,Ca. Основные компоненты керамики и кальций определению хрома не мешают. Проверка методики по схеме «введено–найдено» на модельных смесях показала ее правильность и отсутствие систематической погрешности. Относительное стандартное отклонение при определении 0,03–1,0% хрома составляет 10–3% соответственно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГОРЬКИХ ВЕЩЕСТВ В ХМЕЛЕ ПО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНА Tb(III)

С.В. Бельтюкова¹, Е.В. Чередниченко¹

¹Одесская национальная академия пищевых технологий, 65039, Одесса,
ул. Канатная, 112; e-mail: okorochoso@gmail.com

Хмель является одним из важнейших и неотъемлемых компонентов производства пива, в нем содержатся горькие вещества, не найденные ни в одном другом растении. Горечи хмеля относятся к полипептидам ацил-флороглюцинового типа, являются смесью кислых и смолистых веществ, состоящими из α - и β -горьких кислот. Горькие вещества представляют собой смесь гумуллона, лупуллона и их производных. Содержание горьких веществ, а именно α - и β -горьких кислот и их суммы, - основная характеристика качества хмеля в пивоварении, а также главный ценообразующий фактор. В настоящей работе представлены результаты исследования по разработке методики люминесцентного определения общего содержания горьких веществ в хмеле с использованием сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III).

α - и β -Горькие кислоты хмеля содержат дикарбонильный фрагмент и, очевидно, подобно β -дикетонам образуют комплексы с ионами лантанидов. Горькие вещества имеют в ультрафиолетовой области спектра полосы поглощения с максимумами при 244,2 нм и 270 нм, что обуславливает эффективное поглощение световой энергии лигандами. Энергия триплетных уровней лигандов (20500 см^{-1}), найденная из спектров фосфоресценции, равна или выше энергии возбужденных уровней ионов Eu(III) (17300 см^{-1}) и Tb(III) (20500 см^{-1}), что делает возможным эффективное поглощение и последующий перенос энергии возбуждения от лигандов на резонансные уровни этих ионов. В присутствии горьких веществ указанные ионы проявляют интенсивную люминесценцию. Наиболее интенсивна люминесценция иона Tb(III), который выбран нами для дальнейших исследований. $I_{\text{люм.}}$ комплексов зависит от природы растворителя. Наибольшая $I_{\text{люм.}}$ наблюдается в водно-этанольном растворе при содержании этанола 60%. Люминесценция комплексов зависит от pH раствора, максимум люминесценции – при pH 5,8-6,1. Для создания необходимого значения pH в растворе использовали раствор уротропина. Интенсивность люминесценции тербия в растворе оптимальна при содержании ионов тербия $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

На основании проведенных исследований разработана методика люминесцентного определения горьких веществ в хмеле. Выделение горьких веществ из хмеля проводили по известной методике. Определение осуществляли методом добавок. В проанализированных образцах гранулированного хмеля французского и немецкого найдено 15,87% и 7,9% горьких веществ соответственно, что совпадает с паспортными данными образцов. Проверку правильности полученных результатов проводили методом «введено-найденно». Точность и достоверность определения проверена путем статистической обработки результатов определения.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСИЛИТЕЛЯ ВКУСА И АРОМАТА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

С.В. Бельтюкова, Е.В. Малинка

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
65039, Одесса, ул. Канатная, 112; e-mail: onahtan@yandex.ru*

В Украине в качестве усилителя вкуса и аромата пищевых продуктов разрешён глутамат натрия (ГН) (до 10 г/кг) в качестве пищевой добавки Е621. Вред ГН при систематическом употреблении проявляется аллергическими реакциями, учащенным сердцебиением, головной болью. Для определения ГН предложены методы высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза. В данной работе представлены результаты исследований по люминесцентному определению ГН в сушёных морепродуктах. В качестве люминесцентного сенсора выбрана система Tb(III) – ципрофлоксацин (ЦФ).

Известно, что ионы лантанидов (III) образуют с производными хинолонкарбоновой кислоты и донорно-активными добавками разнолигандные комплексные соединения, в которых наблюдается усиление интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) иона Ln(III). Установлено аналогичное влияние ГН на $I_{\text{люм}}$ Tb(III) в комплексе с ЦФ, в присутствии которого $I_{\text{люм}}$ значительно возрастает, что можно объяснить тем, что ГН, вытесняет молекулы воды из внутренней сферы комплекса Tb(III) – ЦФ, образуя разнолигандный комплекс. Присоединение второго лиганда приводит к возрастанию времени жизни люминесценции (0,48 мс для двойного комплекса и 0,60 мс для разнолигандного), что свидетельствует об уменьшении безызлучательной дезактивации энергии возбуждения. Интенсивная люминесценция Tb(III) в комплексе с ЦФ и ГН сохраняется на твердой матрице, в частности, в слое сорбента на хроматографической пластинке. Выбраны оптимальные условия хроматографического выделения ГН. В качестве оптимальной элюирующей системы выбрана система: этанол:вода = 7:3, подвижность ГН в этих условиях составляет 0,63. Изучение влияния объема пробы от 0,5 до 3 мкл, наносимого на пластинку, показало, что наилучший результат достигается при нанесении пробы объемом 2 мкл. Установлено, что максимальная $I_{\text{люм}}$ Tb(III) в комплексе наблюдается при pH 6,5 – 7,5 и молярных концентрациях Tb(III) = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ЦФ = $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ГН = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Методом ограниченного логарифмирования установлено соотношение иона Tb(III), лигандов ЦФ и ГН в комплексе Tb:ЦФ:ГН = 1:2:1.

На основании проведенных исследований разработана методика определения ГН в сушёных морепродуктах. Точность и достоверность определения ГН проверена методом статистической обработки результатов анализа. При $n = 5$, $P = 0,95$ величина относительного стандартного отклонения S_r составляет 8,0–9,2 %.

1. Krishna N., Karthika D, Surva M. Analysis of Monosodium L-Glutamate in Food Products by High-Performance Thin Layer Chromatography // Journal of Young Pharmacists. - 2010. - Vol. 2, Issue 3- P. 297–300.
2. Yegorova A., Vityukova E., Beltyukova S., Duerkop A. Determination of citrate in tablets and of oxytetracycline in serum using europium (III) luminescence // Microchem. J. - 2006. - Vol. 83. - P. 1-6.

ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ ДЕЯКИХ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЗА ПРОФІЛЕМ ҐРУНТУ

Воронкіна А.І., Смітюк Н.М.

Дніпропетровський національний університет ім. Олеса Гончара
49010, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна 72, e-mail: nmtsh@ukr.net

Екологічний моніторинг об'єктів довкілля свідчить про значне накопичення в них важких металів. Найбільше техногенне навантаження зазнають ґрунти, здатні акумулювати та транспортувати екотоксиканти за профілем до підземних вод. Міграція важких металів у ґрунтах обумовлюється процесами молекулярної та турбулентної дифузії. В умовах значної зволоженості ґрунту іони важких металів швидко просуваються по профілю ґрунту та становлять величезний ризик для довкілля. Навпаки, в інертному сухому зернистому середовищі, що моделює ґрунт, існує молекулярна дифузія екстрагованої речовини. Процес перебігає дещо повільніше, ніж в рідинному середовищі, внаслідок меншого значення коефіцієнта молекулярної дифузії.

Метою дослідження є встановлення закономірностей сорбції та міграції рухомих форм плумбуму та кадмію у профіль ґрунту.

В якості об'єкту аналізу обрано ґрунт, відібраний поблизу ПАТ Орджонікідзевського гірничо-збагачувального комбінату на глибині 0-60 см. Досліджено поглинальну здатність трьох ґрунтових горизонтів щодо іонів плумбуму та кадмію. Встановлено, що максимальна сорбція спостерігається через 30 хв. контакту розчинів плумбум нітрату (2 мг/л) та кадмій хлориду (0,2 мг/л) з 3 г ґрунту в усіх ґрунтових горизонтах. На величину сорбції впливає концентрація вихідних розчинів солей, природа та рН екстрагуючих розчинів (рис. 1).

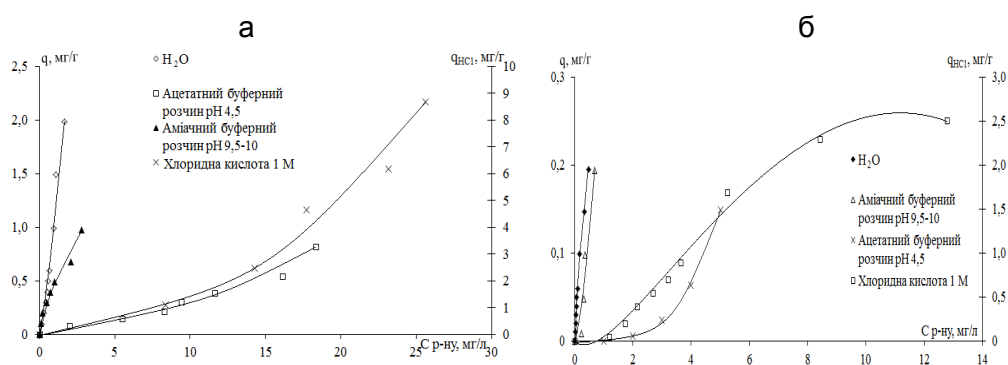


Рис. 1 - Залежність величини сорбції в горизонті A_{0-20} від рівноважної концентрації катіонів плумбуму (а) та кадмію (б) у розчинах різної природи

Для чорноземів найбільша поглинальна здатність по відношенню до катіонів досліджуваних металів виявлена у водному розчині, найменша – в розчині 1 М хлоридної кислоти. Напевно, це пов'язано з тим, що в кислому середовищі ґрунтовий поглинальний комплекс здатний в більшій мірі поглинати протони, ніж катіони металів.

Показано, за профілем ґрунту сорбційні властивості по відношенню до іонів плумбуму та кадмію знижуються, що пов'язано зі зниженням кількості гумінових речовин в цих горизонтах.

УЛЬТРАЗВУК В АНАЛІЗІ І ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ХЛОРИДУ НАТРІЮ ФАРМАКОПЕЙНОЇ ЧИСТОТИ

О.І. Юрченко, О.С. Каліненко, О.М. Бакланов

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
61022, Харків, майдан Свободи, 4; e-mail:
<oleg.i.yurchenko@univer.kharkov.ua>*

Одним із найважливіших завдань сучасної аналітичної хімії є вирішення нових задач, які ставить перед нею промисловість. Для одержання хлориду натрію фармакопейної чистоти, зазвичай, застосовується очистка кухонної солі сорту «Екстра» чи хлориду натрію х.ч. від домішок сульфат-іонів розчином хлориду барію. Це може привести до забруднення кінцевого продукту солями барію.

Дана робота присвячена використанню ультразвуку (УЗ) для отримання хлориду натрію фармакопейної чистоти на стадіях: 1) кристалізації хлориду натрію в вакуум-випарному апараті з метою зменшення процесів сокристалізації хлориду натрію з сульфатами; 2) автоматичного контролю вмісту основної речовини в розсолі для оперативного регулювання теплофізичних характеристик роботи вакуум-випарного апарату для зменшення вмісту сульфатів у кінцевому продукті.

Було встановлено оптимальні параметри УЗ: частота 550 кГц – 1 МГц, інтенсивність 0,05 – 0,10 Вт/см². Без дії УЗ вміст сульфатів складав 0,0152 – 0,0159 %, при дії УЗ в оптимальних умовах вміст сульфатів був 0,0037 – 0,0042 %. За таких умов можна отримувати хлорид натрію фармакопейної чистоти, який задовольняє вимогам стандарту по вмісту сульфатів (не повинен перевищувати 0,005%). При даних параметрах УЗ зменшуються процеси сокристалізації та зменшується кількість сульфат-іонів у готовому продукті (табл.). Ймовірно, це відбувається за рахунок збільшення швидкості кристалізації і зниження швидкості сокристалізації.

При використанні імпульсного УЗ вміст сульфат-іонів в готовому продукті – хлориді натрію фармакопейної чистоти зменшується у порівнянні з використанням звичайного УЗ. При цьому експериментальним шляхом визначено оптимальні параметри імпульсного УЗ - коефіцієнт заповнення імпульсу, період імпульсів, пауза між імпульсами та період повторення. При імпульсному характері УЗ збільшується інтенсивність мікроударних хвиль, що сприяє збільшенню центрів кристалізації, а, отже і збільшенню швидкості кристалізації, а також зниженню пористості самих кристалів і як результат – зменшення співкристалізації сульфатів з хлоридом натрію. Крім того застосування імпульсного УЗ дозволяє зменшити витрату електроенергії в 2,5 - 3,5 рази.

При використанні автоматизованого методу "сонолюмінісцентна спектроскопія" результати визначення основної речовини відрізнялись від результатів отриманих звичайним сонолюмінесцентним методом, що пов'язано з аперіодичним циклічним характером зміни складу розсолу та зі зміною тиску розсолу при його відборі зі свердловини. Слід зазначити, що вміст сульфат-іонів, при використанні автоматизованого визначення осно-

вної речовини та автоматизованого налаштування роботи вакуум-випарного апарату, істотно нижче, ніж при ручному налаштуванні. Це пояснюється впливом концентрації основної речовини в розсолі на умови його кристалізації.

Таким чином, експериментально встановлена можливість отримання хлориду натрію фармакопейної чистоти шляхом відбору частини продукту на стадії одержання вакуум-випарної кухонної солі з використанням впливу УЗ в момент кристалізації хлориду натрію при використанні автоматизованого методу "сонолюмінісцентна спектроскопія". Даний метод дозволяє отримувати хлорид натрію фармакопейної чистоти, що задовольняє вимогам ФС 42-2572-88 і кухонну сіль сорту «вищий».

Переваги методу, що пропонується: 1) можливість отримання продукту без використання солей барію, що зменшує витрати і дозволяє уникнути наявності в хлориді натрію фармакопейному мікрокількостей солей барію; 2) можливість використання після незначної доробки існуючі виробничі потужності для виробництва кухонної солі сорту «Екстра» і як результат – збільшити кількість якісного хлориду натрію фармакопейної чистоти без значних витрат.

Таблиця

Результати аналізу хлориду натрію фармакопейної чистоти^{*}
(n=6; P=0.95)

Показники якості хлориду натрію фармакопейного за вимогами ФС 42-2572-88	Хлорид натрію фармакопейний за традиційною технологією	Хлорид натрію фармакопейної чистоти дослідно-експериментального заводу УкрНДІсоль
Хлорид натрію не менше 99.5 %	99.8	99.7
Сульфат-іон не більше 0.005%	0.0014	0.0023
Кальцій не більше 0.006%	0.0043	0.0046
Солей амонію не більше 0.004%	0.0022	0.0029
Заліза не більше 0.003%	0.0012	0.0010
Важких металів не більше 0.0005%	менше 0.0005	менше 0.0005
Миш'як не більше 0.00005 %	менше 0.00005	Менше 0.00005
Барій, калій, магній відсутні	відсутні	відсутні
Барій, екстракційно-атомно-абсорбційним методом, % відсутній	0.0000052	менше $1.0 \cdot 10^{-7}$
Втрата маси при висушуванні 0.5%	0.21	0.20

^{*} Вміст сульфат-іонів визначали турбідиметричним методом, залізо, кальцій, барій – атомно-абсорбційним методом, інші показники визначали за ФС 42-2572-88.

ВИКОРИСТАННЯ УЛЬТРАЗВУКУ В ІНТЕНСИФІКАЦІЇ СУХОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ

О.І. Юрченко, О.С. Каліненко, О.М. Бакланов

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
61022, Харків, майдан Свободи, 4; e-mail:
<oleg.i.yurchenko@univer.kharkov.ua>*

Було досліджено інтенсифікацію сухої мінералізації харчових продуктів, для наступного визначення Pb та Cd, сумісно з використанням інфрачервоного (ІЧ) опромінення, окиснювачів у формі пари і ультразвуку (УЗ) високої частоти. Перша стадія сухої мінералізації харчового продукту – обвуглення проби інтенсифікувалась ІЧ опроміненням, на другій стадії мінералізації – окиснення вуглецю у пробі до CO_2 , обвуглену пробу в киплячому шарі піддавали дії окиснювачів у формі пари (хлору або оксидів азоту). Для створення ефекту киплячого шару використовували дію УЗ коливань. Процес мінералізації проводили у спеціальному приладі – рис.

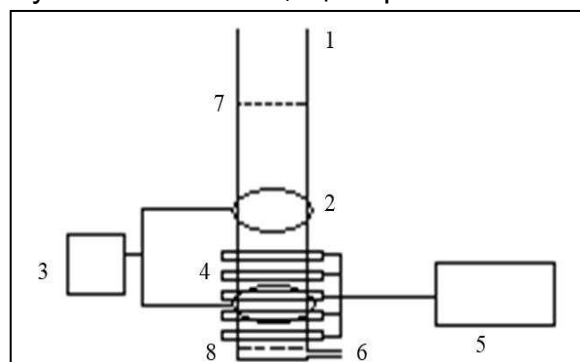


Рис. – Прилад для інтенсифікації мінералізації харчових продуктів дією УЗ

- 1 – циліндричний кварцовий реактор;
- 2 – ніхромові термоелементи;
- 3 – лабораторний автотрансформатор;
- 4 – п'єзоелектричні випромінювачі УЗ;
- 5 – генератор УЗ;
- 6 – подача окиснювачів у формі пари;
- 7 – сітка з пористого скла;
- 8 – сітка з нанопористого скла.

Було встановлено, що ефект киплячого шару обвугленої проби створювався при використанні УЗ частотою 2,5 – 4,5 МГц, інтенсивністю 8,5 – 12,0 Вт/см². Саме при цих параметрах УЗ спостерігався належний ефект киплячого шару без розбризкування проби. При цих параметрах УЗ ступінь витягу Pb та Cd була 95 – 99 %. При цьому температура процесу повинна бути 60 – 70°C. При температурі менш 60°C швидкість мінералізації різко знижувалася, а при температурі більш 70°C мінералізація переходила у бурхливу фазу і спостерігалася втрата проби, і як результат – отримання недостовірних результатів аналізу.

За результатами проведених дослідів запропоновано новий прийом в аналітичній хімії харчових продуктів – інтенсифікація сухої мінералізації за рахунок комплексного використання дії окиснювачів у формі пари, ІЧ опромінення та УЗ. Причому УЗ застосовувався для створення ефекту киплячого шару, завдяки чому, кожна частка обвугленої проби харчового продукту вступала у хімічну реакцію з окиснювачами у формі пари. У зв'язку з чим, необхідність в третій стадії мінералізації – обробці проби у муфельній печі при температурі 450 – 500 °C відпала і швидкість процесу була збільшена у 10 – 12 разів, при цьому спостерігалось покращення метрологічних характеристик результатів визначення Pb та Cd.

ВИЗНАЧЕННЯ ТОВЩИНИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТОНКИХ ПЛІВОК ZnS МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

Созанський М.А., Стаднік В.Є., Чайківська Р.Т., Шаповал П.Й.

Національний університет "Львівська політехніка",
79013, Львів, вул. С. Бандери, 12; e-mail: sozanskyi.m@gmail.com

В даній роботі показана можливість визначення товщини тонких (<100 нм) напівпровідникових плівок ZnS за даними масового вмісту цинку у них, визначених методом інверсійної вольтамперометрії. Для цього синтезували плівки ZnS на попередньо очищені скляні підкладки розміром 18x18 мм зі свіжоприготованих робочих розчинів, які містили цинк хлорид (ZnCl_2), тринатрій цитрат ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), регулятор рН, тіосечовину ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) і дистильовану воду. Осадження проводили протягом 40-120 хв при температурі 70 °С. Після цього підкладки виймали з ванни, промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Вміст цинку в отриманих плівках визначали на аналізаторі АКВ-07 МК (Akvilon). Методика експерименту описана в [1]. Товщину плівок вимірювали на профілометрі DEKTAK (Sloan).

За результатами вольтамперометричного визначення вмісту цинку проведено перерахунок маси цинку $m(\text{Zn})$ на cm^2 поверхні підкладки за умови, що плівки однорідні і повністю покривають поверхню підкладки. Отримані результати порівнювали із товщиною плівок (d , nm), виміряною профілометрично. Отримані результати наведено на рисунку.

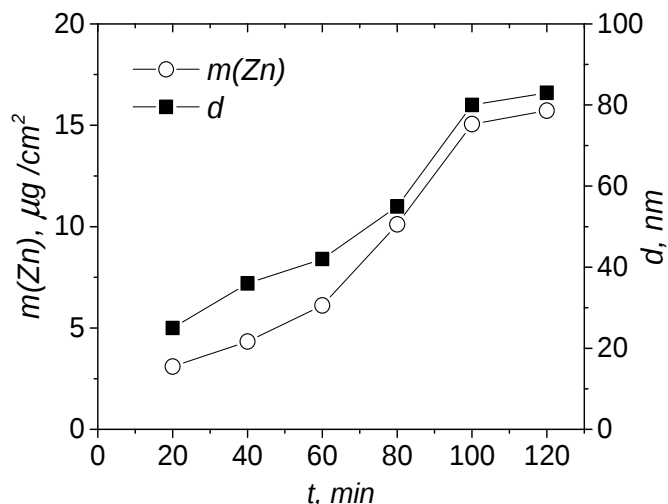


Рис. Залежності зміни маси цинку в плівках ZnS і їхньої товщини від часу осадження ($\text{C}(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0,04 \text{ M}$).

Максимальна товщина осаджених за один цикл плівок ZnS складала 85 нм. На прикінцевих етапах осадження збільшення маси цинку і товщини плівок синхронно припиняється, що пояснюється виснаженням робочого розчину. Утворені плівки характеризуються малою кількістю адсорбованих на їх поверхні частинок.

1. Shapoval P., Guminilovych R., Yatchyshyn I., Chemistry and chemical technology, 2013, Vol. 7(3), P. 345–350.

ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДИСПЕРГОВАНИХ СИСТЕМ БІСМУТУ З ЦІАНІНОВИМИ БАРВНИКАМИ

О.Г. Воронич, Н.М. Данилко

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

88000 Україна, м.Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: voronich_o@mal.ru

Надійність діагностики широкого кола захворювань значною мірою залежить від якості об'єктивної аналітичної інформації, отриманої з використанням сучасних досягнень аналітичної хімії. Найбільш доступними для вітчизняних клінічних лабораторій є спектрофотометричні методи з використанням органічних реагентів. Препарати на основі сполук Бісмуту(III) широко використовуються для лікування язв кишечника, дванадцятипалої кишки, гастритів та інших захворювань. Контроль за вмістом Bi(III) в організмі людини має велике значення, при вживанні препаратів на його основі.

Одним із основних оптичних методів визначення кількості елементу в пробі є метод фотометрії. Особливої уваги заслуговують фотометричні методи, що базуються на утворенні асоціатів ацидолігандних комплексів елементів з ціаніновими барвниками. Вони, як правило, забезпечують високу чутливість і селективність визначення. Основним недоліком цих методів є мала стійкість забарвлених суспензій. Для їх стабілізації і покращення аналітичних характеристик реакцій часто використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР). Застосування ПАР дозволяє розширити межі кислотності і діапазон визначуваних концентрацій Бісмуту у фотометричних методах аналізу. Нами розроблені прості та експресні методики визначення мікрокількостей бісмуту з використанням похідних 1,3,3-триметил-3Н-індолю, які мають інтенсивне забарвлення і стійкі до дії кислот - 5,7-дибром-індостирил бромідом (5,7-ДБІС) та 5-родано-індостирил перхлоратом (PIC).

Вивчені умови комплексоутворення іонних (IA) бісмуту в присутності ПАР. Встановлено, що IA утворюються в інтервалі кислотності 0,01-0,25 М по H_2SO_4 . Характер кривих залежності оптичної густини IA Бісмуту від концентрації, наприклад, бромід-іонів для всіх вивчених барвників однотипний. Оптимальна концентрація бромід-іонів значно перевищує стехіометричне співвідношення $\text{Bi} : \text{Br}$ у комплексі, практично не залежить від природи барвника і визначається здатністю Бісмуту утворювати аніонні бромідні комплекси. Встановлено також механізм дії ПАР в системі органічний реагент – іон бісмуту – ПАР. Показано, що для стабілізації комплексів кращими стабілізаторами є неіоногенні ПАР, в інтервалі концентрацій, близькій до критичної концентрації міцелоутворення для даного ПАР. Були використані такі ПАР: ОП-10, синтанол, полівініловий спирт та інші.

На основі одержаних спектрів поглинання іонного асоціату Бісмуту(III) розраховано молярний коефіцієнт світлопоглинання, який досягає значення $(5,2-8,5) \times 10^4$. Максимуми поглинання комплексів знаходяться при 600-620 нм.

Для практичного використання забарвлених комплексів Бісмуту(III) у фотометричному аналізі необхідно знати інтервал концентрації іонів бісмуту(III), при якому спостерігається прямолінійна залежність оптичної густини від концентрації іонів бісмуту(III). Для комплексів Бісмуту(III) закон Бугера-Ламберта-Бера виконується до 16,6 мкг у 5 мл водного розчину.

На основі отриманих результатів розроблено методику визначення Бісмуту(III) в чистих солях та медичних препаратах.

К ВОПРОСУ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ «БЕРЕЗОВСКАЯ»

А.Е. Васюков¹, В.М. Лобойченко¹, А.А. Карлюк²,
А.И. Сердюк³, С.П. Буштец⁴

¹Национальный университет гражданской защиты Украины,
61023, Харьков, ул. Чернышевского, 94; e-mail: alex.vasyukov@gmail.com

²Харьковский научно-исследовательский институт судебных экспертиз им. Засл. проф. Н.С. Бокариуса, 61000, Харьков, ул. Золоческая, 8А

³ГП Клинический санаторий «Курорт Березовские минеральные воды»,
62363, Харьковская обл., Дергачевский р-н, с. Березовское, 1.

⁴НИУ «Научно-исследовательский институт экологических проблем»,
61000, Харьков, ул. Бакулина, 6

Для аналитического контроля химического состава минеральной воды предложено использовать кондуктометрическую методику определения электропроводности и коэффициента идентификации (k_{id}) минеральной воды. Коэффициент идентификации представляет собой тангенс угла наклона зависимости обратной электропроводности исследуемой воды (y) от степени разведения (разбавления) исследуемой воды дистиллированной (x) [1,2].

Физический смысл k_{id} заключается в том, что он отражает соотношение концентраций главных электропроводящих катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) и анионов (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{-2}) в природной воде. Так как минеральный состав природных вод формируется в различных геоморфологических условиях, число которых может превышать тысячи, то человек имеет большое разнообразия вод с уникальным минеральным составом. Эту уникальность, а точнее соотношение концентраций главных ионов вод, и отражает k_{id} .

Методику отработывали на минеральной воде «Березовская» из бювета санатория «Курорт Березовские минеральные воды». Пробы воды отбирали в период с 08.11.12 года по 17.04.2015 года и в лаборатории определяли исходную электропроводность воды и электропроводность водных растворов при их разведении дистиллированной водой. Количество параллельных титрований 1 ÷ 6 раз, что дало возможность получить усредненные значения электропроводности исходной воды и данные для расчета k_{id} .

В таблице 1 представлена средняя электропроводность исследуемых минеральных вод «Берминводы» и уравнение обратной электропроводности от степени разведения дистиллированной водой. Средняя электропроводность воды за все время исследований составила 660,0 мкСм/см, относительное стандартное отклонение - 0,3%. Среднее значение k_{id} за все время проведения исследований составило 1,477 см/мкСм при относительном стандартном отклонении 5,0%. Графики изменения электропроводности исследуемой воды и коэффициента идентификации за период исследований показывают, что обе зависимости близки к линейным. Это говорит о стабильности химического состава минеральной воды «Березовская» в период исследования с 2012 по 2015 годы.

Полученные значения электропроводности ($660,0 \pm 2,0$ мкСм/см) и k_{id} ($1,477 \pm 0,074$ см/мкСм) минеральной воды «Березовская» могут быть использованы для аналитического контроля минерального состава, для

оценки стабильности работы источника в различные периоды года, для подтверждения бренда минеральная вода «Березовская» и т.д.

Таблица 1. - Средняя электропроводность минеральной воды "Берминводы" и уравнение зависимости обратной электропроводности от степени разведение

№	Дата отбора и анализа проб	Уравнение зависимости обратной электропроводности от степени разведение	R^2	Средняя электропроводность, мкСм/см	Количество параллельных измерений
1	08.11.2012	$y = 1,294 x + 0,165$	0,9789	662	1
2	19.11.2012	$y = 1,365 x + 0,219$	0,9998	655	6
3	20.12.2012	$y = 1,484 x + 0,229$	0,9922	663	1
4	13.02.2013	$y = 1,561 x + 0,259$	0,9958	660	3
5	10.04.2014	$y = 1,381 x + 0,236$	0,9975	659	3
6	13.05.2014	$y = 1,414 x + 0,249$	0,9962	661	3
7	16.06.2014	$y = 1,477 x + 0,235$	0,9940	660	6
8	27.06.2014	$y = 1,514 x + 0,251$	0,9959	660	6
9	15.09.2014	$y = 1,455 x + 0,241$	0,9959	660	3
10	13.11.2014	$y = 1,473 x + 0,242$	0,9957	660	3
11	18.11.2014	$y = 1,483 x + 0,244$	0,9957	660	3
12	17.04.2015	$y = 1,473 x + 0,242$	0,9957	660	3

1. Васюков О.Є., Андронов В.А., Лобойченко В.М., Дрозд А.В., Шекера С.Ю. Спосіб ідентифікації водних розчинів середньої та високої мінералізації. Патент України на винахід № 103096. Дата публікації про видачу патенту 10.09.2013. Бюл. №17.
2. Васюков О.Є., Лобойченко В.М., Лозовий В.І., Белан С.В., Карлюк А.А. Спосіб ідентифікації водного розчину. Пат. 89251 Україна. МПК (2014.01) G 01 N 27/00, G 01 N 15/00.; № у 201313968; заявл. 02.12.2013; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ФАКТА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ МЕТАЛЛАМИ В РАЙОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЗАГРЯЗНИТЕЛЯ

А.Ю. Мельников¹, М.С. Коваленко¹, А.Е. Васюков², В.М. Лобойченко²

¹НИУ «Научно-исследовательский институт экологических проблем»,
61000, Харьков, ул. Бакулина, 6; e-mail: ecolog525@ukr.net

²Национальный университет гражданской защиты Украины,
61023, Харьков, ул. Чернышевского, 94; e-mail: alex.vasyukov@gmail.com

Установление факта загрязнения почвы металлами осуществляется, как правило, на пятом этапе аналитического контроля. Это отдельная стадия по составлению соответствующего отдельного документа – заключение о соответствии или несоответствии химического состава почвы требованиям экологических нормативов. В качестве экологических нормативов могут выступать ПДК, фоновые содержания металлов и их кларки.

Цель данной работы – оценить степень загрязнения почвы металлами в районе воздействия предприятия (загрязнителя) (ПЗ).

Отбор проб почвы массой около 1 кг в поверхностном слое 0 - 5 см проводили в соответствии с требованиями инструкции. Информация о точках отбора проб почвы приведена в таблице. Пробы отбирали на расстоянии 300, 900 и 2000 (фоновая проба) м от ПЗ и в лаборатории доводили до воздушно сухого состояния, растирали в ступке и сеяли через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Атомно-абсорбционные определения в почве Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd проводили на спектрофотометре Hitachi Z-8000 с использованием методик стандартных методик, фотометрическое определение Al - на фотокolorиметре КФК-3 с использованием ГОСТ 18165-89.

Для определения подвижных форм металлов в почве навеску подготовленной почвы массой (10.00 ± 0.01) г помещали в химический стакан емкостью 250 см³, добавляли пипеткой 100 см³ ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH 4.8, закрывали колбу пробкой и оставляли на сутки.

Анализ полученных результатов химического анализа почвы показывает, что валовое содержание исследованных металлов в фоновой пробе отбора находится в диапазоне между максимальными и минимальными содержаниями металлов шести исследованных проб. Исключение составляет валовое содержание хрома, которое в среднем на порядок превышает фоновое значение. Следует отметить, что валовое содержание исследованных металлов в 6 исследованных и фоновой пробах находится в пределах колебания региональных кларков металлов.

Результаты определения концентраций подвижных форм металлов в почвах имеют большое значение для Mn, Zn, Ni, Cr, Cu, т.к. подвижные формы этих металлов нормируются в почве. Полученные данные показывают, что найденные концентрации подвижных форм Mn, Zn, Ni, Cr, Cu не превышают ПДК.

Таким образом, на основании выполненных исследований можно говорить, что отсутствует факт загрязнения почвы исследованными металлами в районе воздействия ПЗ.

Таблица. Валовое содержание и концентрация подвижных форм металлов (мг/кг сухого вещества) в исследованных пробах почвы

Место отбора пробы	Металлы							
	Fe	Al	Mn	Zn	Ni	Cr	Cu	Cd
Проба № 1 - 300 м на север от ШН	10250	8900	317	22	27	5.5	4.4	1.2
	-	27	51	2.2	-	<1.0	-	-
Проба № 2 – 300 м на юг от ШН	13550	9600	453	30	21	4.9	7.5	2.1
	-	38	49	4.7	-	<1.0	-	-
Проба № 3 – 900 м на север от ШН	12200	10150	348	25	28	22	9.5	1.1
	-	19	63	<1.0	-	<1.0	-	-
Проба № 4 – 900 м на юг от ШН	17050	12600	463	40	23	27	3.5	2.1
	-	49	51	4.7	-	<1.0	-	-
Проба № 5 – 300 м на запад от ШН	16000	10750	466	28	23	20	9.0	<1.0
	-	54	50	<1.0	-	<1.0	-	-
Проба № 6 – 900 м на юго-восток от ШН	10050	7300	317	23	21	<1.0	8.0	<1.0
	-	8.4	79	<1.0	-	<1.0	-	-
C _{max}	17050	12600	466	40	28	27	9.5	2.1
	-	54	79	4.7	-	<1.0	-	-
C _{min}	10050	7300	317	22	21	<1.0	3.5	<1.0
	-	8.4	49	<1.0	-	<1.0	-	-
C(Ме) _{ср}	13180	10060	394	28	24	13.4	7.0	1.4
	-	32	50	2.3	-	<1.0	-	-
Фон - 2000 м на юго-восток от ШН	14800	11300	465	33	21	<1.0	9.9	<1.0
	-	33	62	<1.0	-	<1.0	-	-
ПДК*	-	-	1500	-	-	0.05**	-	-
	-	-	700	23	4.0	6.0***	3.0	-

* - гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06;

** - для хрома(VI);

*** - для хрома(III).

ОКРЕМІ АСПЕКТИ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

Т.І. Мельниченко¹, О.Д. Петренко²

¹ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,
03179, Київ, проспект акад. Палладіна, 34а; e-mail: tim--@ukr.net

²ДУ «Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М.Марзєєва НАМНУ»,
02660, Київ, вул. Попудренка, 50; e-mail: petrenok@ukr.net

Мікроелементози вважають одним з провідних факторів порушень стану здоров'я населення, отже, проблема їх вивчення, корекції та моніторингу є важливим питанням охорони здоров'я населення України.

Для визначення мікроелементів в об'єктах довкілля досить часто застосовують метод інверсійної вольтамперометрії, адже зазначений метод пропонується для виконання масових досліджень, характеризується високою чутливістю і широким діапазоном вимірюваних концентрацій. Разом з тим, в процесі проведення вимірювань на аналізаторі АВА-3 (НПО «Буревестник», Санкт-Петербург, РФ) нами було встановлено, що отримані результати не завжди мають високу відтворюваність, і обумовлена така ситуація, в першу чергу, незадовільним станом робочої поверхні вимірювальних електродів, що вимагало певних дій щодо удосконалення їх підготовки.

Так, для вимірювання масової концентрації селену та арсену застосовується імпрегнований золотом електрод. За методикою виконання вимірювань для селену необхідним етапом є проведення попередньої активації розчином хлористоводневої кислоти, що призводить до поступового руйнування поверхні електроду і, відповідно, до зниження чутливості. Нами для активації і відновлення електроду пропонується використання розчину ДСЗУ золота за умови завершення процесу активації не стадією інверсії та розгортки, а стадією накопичування.

Для вимірювання масової концентрації міді, цинку, заліза та інших мікроелементів застосовується індикаторний вуглецево-ситаловий електрод, на робочу поверхню якого перед виконанням вимірювань електрохімічним шляхом нанесено плівку ртуті. Нами виявлено, що формування ртутної плівки на електроді не завжди відбувається належним чином, що пов'язано із незадовільним станом робочої поверхні електроду: через недостатнє шліфування робочої поверхні електроду на ній поступово утворюються окисна плівка та окремі ділянки підвищеної шорсткості, де можуть накопичуватися іони металів, що призводить до зниження чутливості та нестабільної роботи приладу, значної похибки результату. За нашим досвідом, для отримання стабільних результатів робочу поверхню електроду необхідно обережно полірувати приблизно до 11 – 12 класу чистоти поверхні, що досягається за рахунок використання пасти «ГОИ» № 1 або № 2 (для ювелірних виробів).

Таким чином, для отримання відтворюваних результатів дослідження необхідно враховувати також і стан робочої поверхні вимірювальних електродів та вчасно вживати заходів щодо підвищення чутливості.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОННОГО ФЛОКУЛЯНТА PURO FLOCK 920 У ВОДІ МІСЬКОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ

С.О. Василевська¹, Л.П. Жук²

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
49010, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72;
e-mail: vasilevskaya_sonya1993@mail.ru

Органічні полімери мають високу здатність до осадження, флоатації та фільтрації, що стабільно забезпечує якість очищеної води за оптимальної надійності, ефективності та економічності. Заміщення у водопідготовці неорганічних коагулянтів органічними флокулянтами обумовлює необхідність контролю їх залишкового вмісту у очищеній воді.

Хіміко-аналітичні властивості азобарвника стильбазо (СБ) в присутності флокулянта Puro Flock 920 (PF 920) змінюються в інтервалі рН від 2 до 9 завдяки утворенню аддуктів. Найбільші відмінності в спектрах барвника в присутності PF 920 спостерігаються при рН 8 ($\Delta\lambda=88$ нм, оптична густина змінюється майже вдвічі).

Залежність оптичної густини системи СБ-PF 920 від концентрації флокулянта при рН 8 і 400 нм лінійна і описується рівнянням $y = -0,0546x + 0,8424$, $R^2 = 0,972$.

Отримана система використана для визначення вмісту флокулянта PF 920 у воді централізованого питного водопостачання (табл.), перевірена методом «введено – знайдено».

Таблиця – Результати визначення Puro Flock 920 у воді централізованого водопостачання (n=3, P=0,95)

Введено $C_{PF920} \cdot 10^4$, г/мл	Знайдено за градуювальним графіком		Знайдено за рівнянням $y = -0,0548x + 0,8428$	
	$C_{PF920} \cdot 10^4$, г/мл	$\frac{(\bar{C} \pm \Delta)10^4, \text{ г/мл}}{S_r}$	$C_{PF920} \cdot 10^4$, г/мл	$\frac{(\bar{C} \pm \Delta)10^4, \text{ г/мл}}{S_r}$
0	0,44	$0,45 \pm 0,01$ 0,004	0,51	$0,52 \pm 0,01$ 0,004
	0,46		0,53	
	0,45		0,52	
5,0	5,40	$5,43 \pm 0,03$ 0,012	5,52	$5,49 \pm 0,03$ 0,012
	5,45		5,47	
	5,44		5,50	
10,0	10,51	$10,53 \pm 0,08$ 0,032	10,55	$10,57 \pm 0,06$ 0,024
	10,46		10,51	
	10,61		10,64	

Знайдений вміст катіонного флокулянта Puro Flock 920 у воді централізованого водопостачання не перевищує ГДК (2 г/мл). Визначенню не заважає наявність іонів Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} та Sr^{2+} у нормованих концентраціях для води системи централізованого питного водопостачання.

ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА РЕАКЦІЮ ІОНІВ МЕТАЛІВ (Co (II), Ni (II), Cu (II)) З БРОМПІРОГАЛЛОЛОВИМ ЧЕРВОНИМ В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНІМІНУ

І.О. Лисенко, О.М. Чорний, Л.П. Жук

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, 49000, Дніпропетровськ, вул. Казакова, 16; e-mail: analyticdnu@mail.ru

Задача визначення малих кількостей таких елементів, як Кобальт, Нікель, Купрум, в об'єктах навколишнього середовища, наприклад питній воді (0,05-0,10 максимально 1,0 мг/л простими методами і сьогодні не розв'язана повністю. Відомі методики визначення іонів металів Co(II), Ni(II) і Cu(II) не дозволяють визначати іони даних металів без їх попереднього розділення і описують застосування лічених барвників.

Вивчено реакцію іонів Co(II), Ni(II) і Cu(II) з трифенілметановим барвником бромпірогаллоловим червоним (БПЧ) в присутності катіонного поліелектроліту поліетиленіміну (ПЕІ). Показано зміни спектральних характеристик комплексів БПЧ-Ме (Ме: Co(II), Ni(II), Cu(II)) в присутності ПЕІ (рис.). Наявність ПЕІ в розчинах БПЧ-Ме сприяє батохромному зміщенню максимумів смуг поглинання на 130 нм для Co(II), 50 нм для Ni(II) і 70 нм для Cu(II).

Встановлені значення рН утворення потрібних комплексів БПЧ-ПЕІ-Co(II), БПЧ-ПЕІ-Ni(II) і БПЧ-ПЕІ-Cu(II): 1,5 для Co(II), 3,0 для Ni(II) і 2,0 для Cu(II).

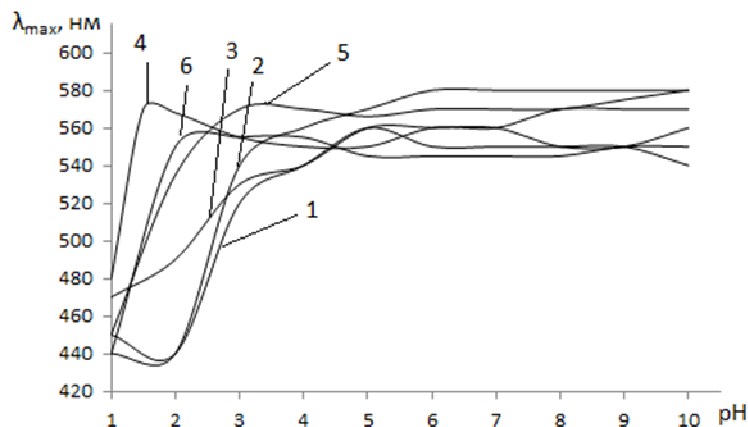


Рис. Залежність $\lambda_{\max}$ від рН систем розчинів БПЧ-Ме (1 – 3) та БПЧ-ПЕІ-Ме (4 – 6). 1 – БПЧ-Co(II), 2 – БПЧ-Ni(II), 3 – БПЧ-Cu(II), 4 – БПЧ-ПЕІ-Co(II), 5 – БПЧ-ПЕІ-Ni(II), 6 – БПЧ-ПЕІ-Cu(II). $C_{\text{БПЧ}}=2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПЕІ}}=1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{Ме(II)}}=2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Specord M 40, $l=1,0$ см.

Визначенню іонів Co(II), Ni(II) і Cu(II) не заважають NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, Na₂CO₃, KCl, KNO₃ у вигляді БПЧ-ПЕІ-Ме. NaCl, KCl та KNO₃ не заважають визначенню у концентраціях, в яких вони можуть бути присутні у питній воді (0,01-0,1 мг/л). Na₂SO₄ і Na₂CO₃ заважають при концентраціях, більших $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а NaNO₃ – $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Отримані аналітичні форми можуть бути використані для створення простої спектрофотометричної методики визначення вмісту іонів Co(II), Ni(II), Cu(II) в об'єктах навколишнього середовища.

К ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ КЛИНОПТИЛОЛИТА В ОЧИСТКЕ ВОЗДУХА ОТ СЕРНИСТОГО ГАЗА

Г.А.Тодрадзе, Л.Г. Ахалбедашвили, Р.Ю. Кваташидзе, Н.В. Лория,
Н.А. Джанашвили, С.М. Джалагания

*Тбилисский им. Ив. Джавахишвили Государственный Университет,
Кавказский им. Ал. Твалчрелидзе Институт Минерального Сырья;
xatuna050@mail.ru*

Источниками поступления диоксида серы в атмосферу, связанными с человеческой деятельностью, являются источники горения (85—95%), промышленные процессы (5—10%) и автотранспорт (2—7%). На долю вулканов, естественных источников выделения диоксида серы, приходится 95% общей эмиссии диоксида серы в атмосферу. В целях очистки выбросов от газообразных примесей применяют методы хемосорбции, адсорбции, каталитического и термического окисления. Для утилизации сернистого ангидрида целесообразно применение дешевых и эффективных природных сорбентов, одним из которых служат цеолиты. Основными условиями применения цеолитов для адсорбции SO_2 из отходящих газов цветной металлургии служат: способность к легкой термохимической модификации цеолита, что весьма важно для селективной адсорбции; адсорбционные свойства цеолитов мало зависят от температуры отходящих газов до 200°C и в связи с этим применим широкий температурный диапазон без изменения адсорбционной емкости. Адсорбция SO_2 на обработанном по измененной нами методике клиноптилолите (CL) проводилась в динамических условиях при малых концентрациях SO_2 и температуре вплоть до 200°C и оставалась довольно высокой. При этом полная десорбция осуществлялась при температуре $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Химический анализ модельных газов на содержание диоксида серы до пропускания через поглотительную колонку и после нее проводился по методу, основанному на его фотометрическом определении по соединению, образуемому в результате взаимодействия диоксида серы с формальдегидом и парарозанилином. При больших концентрациях диоксид серы улавливали из воздуха раствором диоксида водорода с последующим турбидиметрическим определением образующегося сульфат-иона с хлоридом бария. Показано, что некоторые свойства грузинских цеолитов лучше всего способствуют адсорбции SO_2 : высокое содержание в сырье CL (70-90%), от которого адсорбция SO_2 находится в прямой линейной зависимости; высокое содержание кремния в минерале, от которого непосредственно зависит многоцикловое применение цеолита при адсорбции сернистых газов. Это позволяет рекомендовать CL как эффективный поглотитель SO_2 при низких концентрациях SO_2 и высоких температурах, что важно для производства. Установлено, что определяющим фактором изменения адсорбционных характеристик CL при его кислотной обработке является процесс деалюминирования. Определена зависимость степени деалюминирования от режима модифицирования: концентрации кислотного раствора, температуры, соотношения Ж : Т, времени. Показано, что степень деалюминирования, соответствующая максимуму предельного адсорбционного объема, зависит от размера молекул. Максимальная емкость модифицированного клиноптилолита при адсорбции SO_2 достигается на клиноптилолите со степенью деалюминирования 36% и составляет 73.8 мг/г. Определены равновесные и кинетические характеристики процесса адсорбции SO_2 на модифицированном CL. Рассчитана теплота адсорбции, которая составляет 34 кДж/моль.

Аналіз біологічно активних сполук та
лікарських засобів

Analysis of bioactive compounds and
pharmaceuticals

ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ МІСЦЕВИХ АНЕСТЕТИКІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЕРОКСОМОНОСУЛЬФАТУ

С.І. Плотиця¹, Л.О. Дубенська¹, М.Є. Блажеєвський²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8; e-mail: sergiyexex@gmail.com

²Національний фармацевтичний університет,
61168, Харків, вул. Блюхера, 4; e-mail: blazejowski@ukr.net

Для ефективної місцевої анестезії вже більше, ніж сто років використовують анестетики групи амідів. Місцеві анестетики лідокаїн, тримекаїн, мепівакаїн та ін. входять до складу багатьох однокомпонентних і комбінованих лікарських засобів. Лідокаїн є одним з найбільш уживаних місцевих анестетиків у стоматології, гінекології, хірургії. Однак, деяким його препаратам притаманні побічні ефекти, зумовлені, зокрема, спонтанною зміною їх складу. Тому, кількісне визначення вмісту основної речовини у лікарських засобах та інших біологічних матеріалах є вельми важливим.

Для ідентифікації та кількісного визначення лідокаїну ДФУ рекомендує титриметричні, УФ-, ІЧ-спектроскопічні та рідинно-хроматографічні методики. Альтернативою є електрохімічні методи, які все частіше використовують у фармацевтичній промисловості. Ними, як правило, легше, швидше і дешевше виконати визначення, ніж методом хроматографії. Крім того, чутливість електрохімічних методів часто вища, ніж у спектрофотометричних.

Третинні аміни, якими є названі місцеві анестетики, не відновлюються на ртутному, платиновому чи графітовому електродах, але відновлюються їхні N-оксиди. Ми дослідили одержання N-оксидів лідокаїну, тримекаїну і мепівакаїну за допомогою комерційного калій пероксимоносульфату (оксону, ПМС), і їхнє відновлення на ртутній краплі.

Досліджували вплив різних чинників на процес відновлення N-оксидів: рН оксидування і відновлення, часу оксидування, температури, концентрації реагентів, іонної сили розчину, швидкості розгортки потенціалу тощо. У вибраних умовах досліджували вплив деяких сторонніх речовин на полярографічне визначення N-оксидів анестетиків: іони і речовини, які є компонентами лікарських засобів (зокрема, сахароза, трилон Б, поліетиленгліколі (ПЕГ)) і біологічних рідин ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Cl^- , Ca^{2+} тощо). Виявили, що на аналітичний сигнал суттєво впливають ПЕГ, які адсорбуються на поверхні р.к.е., тому перешкоджають відновленню. Їхній вплив можна усунути попередньою екстракцією. Інші третинні аміни (наприклад, трилон Б) окиснюються ПМС (окисник витрачається на взаємодію з трилоном Б), в цьому разі можна збільшити кількість окисника з урахуванням вмісту аміну.

На підставі виконаних досліджень нами розроблені методики полярографічного визначення лідокаїну і тримекаїну, які характеризуються широкими межами лінійності (1,5-2 порядки), високою чутливістю. Методики апробовано для визначення лідокаїну у розчинах для ін'єкцій ("Дарниця" і "Артеріум"), краплях вушних "Отіпакс" ("Біокодекс", Франція) і тримекаїну в мазі "Левосин" („Червона зірка", м. Харків).

ВИКОРИСТАННЯ ВЕРХ ДЛЯ АНАЛІТИЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ РОЗРОБКИ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

В.П. Георгієвський¹, Г.В.Георгієвський¹, О.С.Назарова², О.А.Зінченко¹

¹Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 61085, Харків; e-mail: bekas1937@gmail.com

²Державне підприємство «Державний науковий центр лікарських засобів і виробів медичного призначення», 61085, Харків;
e-mail: lenanazarova1969@mail.ru

Для аналізу лікарських засобів найбільш поширеним і ефективним для розділення складних сумішей є метод повернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) зі спектрофотометричним детектуванням [1].

Дослідження, проведені відповідно до вимог Державної Фармакопеї України (ДФУ) [2], показали, що для серійного аналізу *амінокислотних препаратів* частіш за все у якості модифікатору використовують 2,4-динітро-1-фторбензол, похідні якого значно простіше розділити методом ВЕРХ на колонках з прищепленими октосилільними і октодецилсилільними фазами (C8 і C18). Як рухому фазу використовували суміш ацетонітрилу з амонію-ацетатним буферним розчином рН 6, детектування за довжини хвилі 360 нм. Вивчення кінетики утворення ряду динітрофенілпохідних амінокислот з використанням методу ВЕРХ дало можливість вибрати оптимальний режим проходження реакції дериватизації, що істотно розширило можливості використання цього методу. Розроблені методики кількісного аналізу з використанням як модифікатора 2,4-динітро-1-фторбензолу для визначення кислот глутамінової і аргініну (у препараті Глутаргін та його лікарських формах); таурину (в ін'єкційному препараті з кальцієм глюконатом та в очних краплях з екстрактом Алое); гліцину (у субстанції *D,L*-лізину ацетилсаліцилату - Ацелізін), суміші 12 і 8 амінокислот (у препаратах Амінол і Октамін).

Проведені дослідження методом ВЕРХ *нових активних фармацевтичних інгредієнтів - похідних 1,2,4-триазолу* при розробці на їх основі кардіопрепаратів - Ангіоліну (*D,L*-лізиний 3-метил-1,2,4-триазоліл-5-тіоацетат) та Гіпертрилу (1-(β -фенілетил)-4-аміно-1,2,4-триазолію бромід), Тіотриазоліну (морфоліній 3-метил-1,2,4-триазоліл-5-тіоацетат).

Вибір умов хроматографування Ангіоліну (*D,L*-лізиний 3-метил-1,2,4-триазоліл-5-тіоацетату) здійснено з використанням розрахункових даних про величини коефіцієнту розподілення у системі октанол - вода ($\log P_{o/w}$, гідрофобність речовини), константи протонізації, а також літературні дані, з яких видно, що при хромато-г-ра-фуванні азотовмісних сполук найбільш часто використовують кислі рухомі фази.

За допомогою програми ACD/Labs (ACD/Labs 10) були розраховані величини гідрофобності, які для тіотриазоліну та 3-метил-1,2,4-тріазоліл-5-тіооцтової кислоти склали $\log P=0.45$ та $\log P=-0.842$, відповідно. Виходячи з одержаних величин, був зроблений висновок, що солі 3-метил-1,2,4-тріазоліл-5-тіооцтової кислоти повинні утримуватися на повернено-фазових сорбентах типу C18 з використанням кислих рухомих фаз з низь-

ким (до 10 %) вмістом органічного модифікатору. Крім того, наявність карбонільної групи дає підставу вважати, що рухома фаза повинна бути кислотою ($\text{pH} < 3$).

Умови хроматографування: колонка - Resolv C_{18} розміром 300x4 мм, з розміром часток 5 мкм; рухома фаза ацетонітрил - буферний розчин (2:98); швидкість рухомої фази – 1,0 мкл/хв.; температура колонки – 30 °C; довжина хвилі детектування – 220 нм. У наведених умовах хроматографування можливо встановити наявність технологічної домішки - 3-метил-1,2,4-триазоліл-5-тіону.

Вибір умов хроматографування Гіпертрилу (1-(*b*-фенілетил)-4-аміно-1,2,4-триазолій броміду) та його технологічних домішок з використанням програми ACD Labs для розрахунку параметрів гідрофобності заряджених сполук має вади, оскільки загальні (табличні) критерії розрахунку гідрофобності в цьому випадку використовувати неможливо. Спрощений критерій гідрофобності Шатца в даному випадку також не може застосовуватися, з тієї ж причини, тому умови хроматографування були встановлені експериментально.

Враховуючи те, що азотовмісні основи частіше за все хроматографують з використанням кислих рухомих фаз з додаванням компонентів, які запобігають взаємодії з залишковими сіланолами рухомої фази. При виборі умов хроматографування використовували буферний розчин, що містить літію фосфат, та градієнтне елюювання з використанням ацетонітрилу.

Умови хроматографування: колонка – Spherisorb ODS 2, розміром 250x4,6 мм, з розміром часток 5 мкм; рухома фаза ацетонітрил - буферний розчин; швидкість рухомої фази - 0,8 мкл/хв.; температура колонки - 30 °C; довжина хвилі детектування - 210 нм. У наведених умовах хроматографування 1-(*b*-фенілетил)-4-аміно-1,2,4-триазолію броміду та його технологічних домішок - 4-аміно-1,2,4-триазолу та β -брометилбензолу можливо провести чітке розділення вищевказаних речовин. Час утримання 4-аміно-1,2,4-триазолу - 3,5 хв, β -брометилбензолу – 10,8 хв, 1-(*b*-фенілетил)-4-аміно-1,2,4-триазолію – 18,25 хв.

Розроблені та валідовані згідно до вимог ДФУ методики дозволили оцінити якість як нових синтезованих сполук, так і оригінальних комбінованих лікарських препаратів, а також запропонувати умови виготовлення їх лікарських форм в проведенні Фармацевтичної Розробки при реєстрації в Україні та впровадженні їх в виробництво.

1. *Георгиевский В.П.* Хроматографические методы в создании и контроле качества лекарственных средств в Украине - Поверхность, 2014, 6(21), Киев, Наука - С. 326-421
2. *Державна Фармакопея України*, ДП «Науково-експертний фармакопейний центр», 1-е видання, Харків, PIPEГ, 2001 - 556 с.

ВИКОРИСТАННЯ МОНОАЗОБАРВНИКА ТРОПЕОЛІНУ О ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФАДИМЕТОКСИНУ

О.Я. Коркуна¹, П.В. Ридчук¹, Т.Я. Врублевська¹, М.Я. Смолінська²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;
e-mail: olga_korkuna@yahoo.com

² Державний науково-дослідний контрольний інститут
ветеринарних препаратів і кормових добавок
вул. Донецька, 11, 79019 Львів, Україна; e-mail: boiko_maria@ukr.net

Сульфадиметоксин – синтетичний препарат з групи сульфаніламідних препаратів тривалої дії. Препарат має бактеріостатичну дію, застосовується при інфекціях, викликаних чутливими до препарату мікроорганізмами: бронхіти, тонзиліт, пневмонія, гайморит, отит, бешиха, піодермія, ранові інфекції, шигельоз, гонорея, холецистит, пієлоцистити, трахома, токсоплазмоз у складі комбінованої терапії, резистентні форми малярії. Широко використовується у фармацевтичній та ветеринарній практиці як діюча речовина у простих та комбінованих антибактеріальних препаратах. Безпечне та ефективне використання цих фармацевтичних препаратів вимагає, серед іншого, контролю однорідності вмісту діючої речовини в одиниці дозованого лікарського засобу. Серед спектру методів аналітичного контролю якості сульфаніламідних препаратів найбільш широко використовують спектрофотометричні, електрохімічні, титриметричні, флюорометричні, хроматографічні методи.

У вольтамперометричних методах визначення сульфаніламідних препаратів з аналітичною метою використовують анодні хвилі окиснення первинної ароматичної аміногрупи сульфаніламідів та хвилі відновлення сульфогрупи самих сульфаніламідних препаратів або продуктів їх взаємодії з реагентами у водному, водно-органічному та неводному апротонному середовищах. Проте для більшості відомих вольтамперометричних методик визначення сульфаніламідних препаратів характерним є ряд недоліків: жорсткі умови проведення аналітичної реакції; використання важкодоступних реагентів; тривале нагрівання на водяній бані; використання токсичних органічних розчинників; низька селективність визначення, що ускладнює їх використання.

Запропонована методика осцилополярографічного визначення сульфадиметоксину за піком відновлення азогрупи, утвореної шляхом азосполучення солі діазонію сульфадиметоксину з нітрозованим в умовах експерименту моноазобарвником тропеоліном О. Внаслідок такої взаємодії утворюється нітрозований дисазобарвник синього кольору [1].

Електрохімічне відновлення синтезованого нітрозovanого дисазобарвника супроводжується появою на вольтамперограмі чотирьох катодних піків за таких потенціалів: $E_{\text{к}}^{\text{п}} = -0,45 \text{ В}$, $E_{\text{к}}^{\text{п}} = -0,55 \text{ В}$, $E_{\text{к}}^{\text{п}} = -0,86 \text{ В}$, $E_{\text{к}}^{\text{п}} = -1,01 \text{ В}$ (рис. 1). Катодні піки за потенціалів $E_{\text{к}}^{\text{п}} = -0,45 \text{ В}$ і $E_{\text{к}}^{\text{п}} = -0,86 \text{ В}$ також характерні для "холостого" розчину, що містить тропеолін О за наявності нітрит-іонів і відповідають двохстадійному відновленню нітрозо- та азогруп реагента. Катодні піки за потенціалів $E_{\text{к}}^{\text{п}} = -0,55 \text{ В}$ і $E_{\text{к}}^{\text{п}} = -1,01 \text{ В}$, у

свою чергу, відповідають двохстадійному відновленню нітрузо- та азогруп синтезованого нітрузодисазобарвника

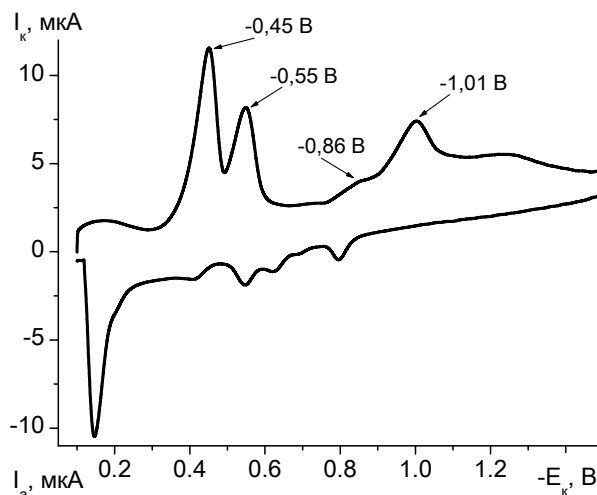


Рис. 1. Циклічна вольтамперограма розчину нітрузованого дисазобарвника. $C_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{NaNO}_2} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{СДМ}} = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{ТрО}} = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = 0,01 \text{ M}$, $\text{pH} = 10,5$, $V = 1,0 \text{ V/s}$.

Встановлено, що природа струму катодних піків нітрузованого дисазобарвника є адсорбційною, оскільки значення кутових коефіцієнтів залежностей $\lg I_k^n - \lg V$ (критерій Семерано) перевищують 0,5. Показано, що електрохімічне перетворення нітрузо- та азо-груп нітрузованого дисазобарвника відбувається за участі іонів гідрогену. Розраховано кількість електронів та іонів гідрогену, що беруть участь у відновленні нітрузо- та азогруп. На основі одержаних експериментальних даних запропонований механізм електрохімічного відновлення нітрузованого дисазобарвника.

Поляррографічне визначення сульфадиметоксину запропоновано проводити на фоні 0,5 М натрій хлориду в середовищі 0,01 М боратного буфера при pH 10,5. Як аналітичний сигнал нами рекомендовано використовувати висоту піку азогрупи, утвореної внаслідок азосполучення діазотованого сульфадиметоксину з нітрузованим тропеоліном О, за потенціалу $E_k^n = -1,01 \text{ V}$. Прямолинійна залежність аналітичного сигналу від концентрації сульфадиметоксину в розчині простежується в концентраційних межах $3,6 \cdot 10^{-5} - 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Окрім того, що методика дозволяє визначати мікрограмові кількості сульфадиметоксину ($C_n = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), перевагою полярографічного методу також є можливість здійснювати аналіз забарвлених та каламутних розчинів.

Розроблена полярографічна методика успішно апробована при визначенні вмісту сульфадиметоксину у таблетках "Сульфадиметоксин" ВАТ "Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод" ($S_r = 0,011$), які містять такі допоміжні речовини: крохмаль, желатин, аеросил, кальцій стеарат. Результати полярографічного визначення добре узгоджуються з результатами титриметричного [2] і спектрофотометричного [1] визначень, що дає підстави рекомендувати розроблену полярографічну методику визначення сульфадиметоксину для аналізу об'єктів з простою матрицею.

1. Boiko M., Vrublevska T., Korkuna O. et al., Spectrochim. Acta A, 2011, 79A, P. 325– 331.
2. Державна Фармакопея України, доп. 1., Х.: РІГЕР, 2008, 495 с.

ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТА ДЕСТРУКЦІЯ ІОННОГО АСОЦІАТУ ЛЕВАМІЗОЛ ПІКРАТУ

Зубеня Н.В.¹, Кормош Ж.О.¹, Семенишин Д.І.² Кочубей В.В.²

¹ Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, 430-5, Луцьк, вул. Волі, 13; e-mail: Nati_26@ukr.net

² Національний університет Львівська політехніка, 79013, м. Львів, пл. Святого Юра, 9

Усестороннє дослідження сполук які можуть бути потенційними електро-родоактивними речовинами для виготовлення іон-селективних електродів дозволяє прогнозувати електроаналітичні характеристики останніх. В даний час термічний аналіз перетворився в досить потужний метод фізико-хімічного аналізу сполук та функціональних матеріалів. Нами досліджено термічну стійкість та деструкцію іонного асоціату левамизол пікрату. Термогравіметричне дослідження проводили на дериватографі ОД-130 з програмним нагрівом до 700 °С у атмосфері азоту. ІА левамизол пікрат є стійким до 100 °С. На кривій ДТА на початку термічного розкладу ІА спостерігається невеликий ендоефект при 170 °С, який відбувається без втрати маси і, очевидно, відповідає плавленню ІА і початку його термолізу. Термоліз ІА левамизол пікрату можна розділити на такі етапи. Під час першого етапу спостерігається значна втрата маси, а на кривій ДТГ появляється глибокий ефект. На кривій ДТА цій зміні відповідає великий екзотермічний ефект з максимумом при 258 °С – температура початку розкладу іонного асоціату з утворенням нових простих сполук. Так як до складу пікринової кислоти входять атоми оксисену, тому при її розкладі на цьому етапі найбільш ймовірно утворення NO₂ та СО, що спостерігається появою екзоефекту. Розрахована втрата маси при виділенні NO₂ та СО задовільно узгоджується з експериментально визначеною втратою маси. Подальший розклад ІА відбувається за рахунок розкладу левамизолу з виділенням сульфору, азоту та проміжних продуктів термолізу бензолних кілець. При цьому відбувається значна втрата маси, однак чітких термічних ефектів не спостерігається. Втрата маси проходить ступінчасто і на кривій ДТГ спостерігаються мінімуми при 320, 370, 440, 470, 500, 530 оС. В продуктах термолізу в тиглі залишається незначна кількість аморфного вуглецю у вигляді чорного нальоту на стінках. Із результатів втрата маси знайдена експериментально в процесі деструкції іонного асоціату задовільно узгоджується з розрахованою втратою маси. Це підтверджує правильність поданої нижче схеми реакції. В цілому процес термолізу ІА можна описати рівнянням:



ВАЛИДАЦІЯ МЕТОДИК КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ОЧИСТКИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

А. В. Егорова¹, А. А. Федосенко², Г. В. Мальцев², В. П. Антонович¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. А. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

²ОДО «ИНТЕРХИМ», Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна
yegorova@interchem.com.ua

Предложен подход для определения основной метрологической характеристики аналитической методики контроля качества очистки оборудования – максимально допустимой неопределенности результата измерения, основанный на требовании к ПКО в соответствии с принципом незначимости, и валидационных критериев проверки линейности, а именно требования к коэффициенту корреляции, угловому коэффициенту и свободному члену линейной регрессии. Установлены критерии приемлемости при создании и валидации аналитической методики контроля качества очистки оборудования в условиях фармацевтического производства на примере способа ВЭЖХ определения остаточных количеств деквалиния хлорида (ДХ).

Разработанная методика валидирована по следующим показателям: специфичность, линейность, точность, предел количественного определения. Установлено, что предложенная методика характеризуется удовлетворительной линейностью в диапазоне концентраций от 0.05 мкг/мл до 0.75 мкг/мл ДХ и позволяет получать правильные результаты, что подтверждено статистически незначимой систематической ошибкой. Максимально допустимая неопределенность методики ВЭЖХ определение ДХ составила 5.6 %. Установлено, что растворы деквалиния хлорида, моделирующие смывы, стабильны в течение 48 часов. Эффективность метода отбора проб составляет более 75 %.

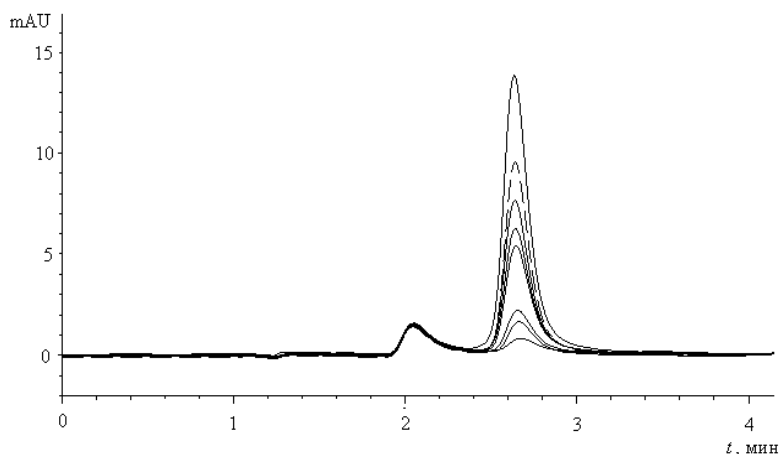


Рис. Хроматограми модельних розчинів ДХ для градуировочного графика

Смывы с поверхности фармооборудования отбирают хлопковыми аппликаторами (свабами) Alpha® Sampling Swab марки TX 715, смоченными в 96% спирте Р. Сваб со смывом с поверхности предварительно очищен-

ного фармоборудования (площадь смыва – 100 см²) помещают в химический стакан вместимостью 25 мл, прибавляют 5,0 мл смеси метанол-вода (70:30) и проводят десорбцию в течение 10 мин. Полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр (0,20 мкм; Minisart RC 15, «Sartorius», Германия) и хроматографируют на жидкостном хроматографе с УФ-детектором в изократическом режиме при таких условиях: подвижная фаза *A*: 2.0 г натрия гексансульфоната помещают в мерный стакан вместимостью 2000 мл, растворяют в 300 мл воды, доводят до pH 4.0 кислотой уксусной, добавляют 700 мл метанола; подвижная фаза *B*: метанол; скорость подвижной фазы: 2.0 мл/мин; температура колонки: 25°C; время хроматографирования 4 мин; детектирование при длине волны 240 нм; объем инъекции 100 мкл.

Проведено определение остаточных количеств ДХ на поверхностях оборудования предприятия ОДО «ИНТЕРХИМ». Полученные результаты подтвердили удовлетворительное качество очистки.

ВИЗНАЧЕННЯ СУПРОВІДНИХ ДОМІШОК МЕТОДОМ ОФ ВЕТШХ В СУБСТАНЦІЇ ПЛАТИФІЛІНУ ГІДРОТАРТРАТУ ТА ІН'ЄКЦІЙНОМУ ПРЕПАРАТІ «ПЛАТИФІЛІН-ЗДОРОВ'Я»

О.В. Колісник

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21, Харків, Україна, 61002

ТОВ «Фармацевтична компанія «Здоров'я», вул. Шевченка, 22, Харків, Україна, 61013; chemiker2010@yandex.ua

Платифілін – піролізидиновий алкалоїд, що чинить антихолінергічну дію та використовується у вигляді гідротартрату як спазмолітичний засіб (0,2% розчин для ін'єкцій). Отримання субстанції платифіліну гідротартрату засновано на виділенні з рослинної сировини (переважно жовтозілля широколистого). Разом з цільовим продуктом в еквівалентній кількості екстрагується алкалоїд сенецифілін. Останній є схожим по структурі з платифіліном, але за рахунок наявності ненасиченого зв'язку в піролізидиновому ядрі чинить гепато-, нефротоксичну та канцерогенну дію. Тож, у виробництві якісних лікарських засобів на основі платифіліну гідротартрату необхідно проводити об'єктивний контроль супровідних домішок як вихідної субстанції, так і готового препарату.

Згідно нормативної документації вміст домішок в субстанції платифіліну гідротартрату та препараті «Платифілін-Здоров'я» контролюється методом ТШХ. Методики, що засновані на цьому методі, мають ряд суттєвих недоліків, для подолання яких нами запропоновано використання обернено-фазової вискоєфективної тонкошарової хроматографії (ОФ ВЕТШХ) з наступною дериватизацією.

В роботі розроблено наскрізну методику граничного/кількісного визначення сенецифіліну та інших супровідних домішок для субстанції платифіліну гідротартрату та препарату «Платифілін-Здоров'я».

В якості рухомої фази використано суміш розчинників метанол – 25 % водний розчин аміаку в співвідношенні 95 : 5 (v/v), а в якості нерухомої фази – ВЕТШХ-пластинку «Nano-Silica gel RP-18W» з флуоресцентним індикатором, що дає білу флуоресценцію. Це дозволяє за 7 хвилин відділити домішку сенецифіліну та основного продукту гідролізу платифіліну (платинецинового спирту) від основної речовини (R_f 0,70 для сенецифіліну, 0,48 для платифіліну та 0 для платинецинового спирту) і суттєво зменшити об'єм проб, що наносяться на пластинку.

Границя детектування (використання методу внутрішньої нормалізації для визначення неідентифікованих домішок) складає 0,10 мкг/пляма, а для сенецифіліну – 0,05 мкг/пляма. Вказані дані відносяться до методики граничного визначення домішок у субстанції та препараті з використанням мінімального набору для проведення хроматографування з ручним нанесенням проб [1]. Для граничного випробування запропоновано спеціальний надпропорційний режим з використанням звичайних планшетних сканерів (мінімум яскравості та максимум контрасту), що дозволяє чітко фіксувати мінімальні кількості сенецифіліну на ВЕТШХ-пластинці з флуоресцентним

індикатором після її послідовного проявлення (пари йоду – розчин фосфорої кислоти – нагрів 105 °С).

При використанні спеціалізованого обладнання фірми CAMAG, що дає можливість отримувати 3D-хроматограми (рис.), розроблена методика дозволяє кількісно оцінити вміст домішок в субстанції та препараті.

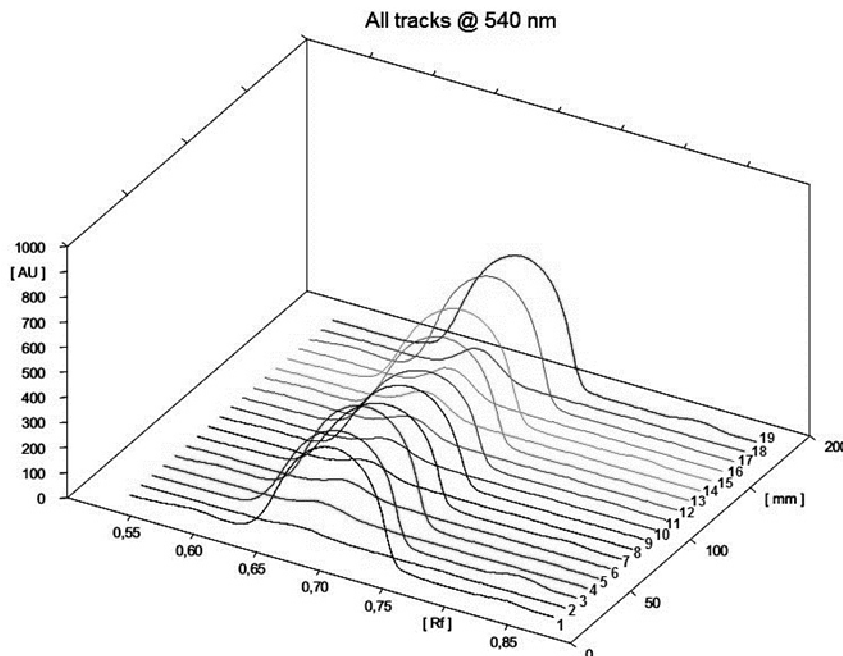


Рис. 3D-хроматограми кількісного визначення неідентифікованих домішок в субстанції платифіліну гідротартрату та препараті «Платифілін-Здоров'я» (треки 1, 5, 9, 13, 17 – випробувані розчини субстанції; треки 3, 7, 11, 15, 19 – випробувані розчини препарату; треки 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 – відповідні розведення стандартного зразка платифіліну гідротартрату в діапазоні 25 % - 225% від номінального вмісту домішки)

Валідацію методики проводили відповідно до вимог Державної фармакопеї України [2] за наступними характеристиками: специфічність (селективність), робасність, правильність, прецизійність (збіжність), лінійність, межа детектування, межа кількісного визначення та діапазон використання. Встановлено, що контроль сенецифіліну та інших домішок з невизначеністю результату аналізу в 25 % можна проводити в лінійному діапазоні 25 % – 225 % (від номінального) з достатньою правильністю та збіжністю як для сенецифіліну, так і для неідентифікованих домішок. Межа детектування для сенецифіліну та платифіліну склала 0,02 мкг/пляма, межа кількісного визначення 0,05 мкг/пляма.

Методика отримала позитивну оцінку під час апробації в відділі контролю якості ТОВ «Фармацевтична компанія «Здоров'я».

1. Колісник А.В. Розробка методики контролю сенецифіліну та інших супровідних домішок в субстанції платифіліну гідротартрату та ін'єкційному препараті «Платифілін-Здоров'я» методом ОФ ВЕТШХ / Колісник А.В. / Фармаком. – 2015. № 2. С. 68 – 75
2. Державна фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр». – 1-е вид. – Харків: РІПЕГ, 2001. – 556 с. Доповнення 1. – 520 с. – Доповнення 2. – 2008. – 620 с.

ВИВЧЕННЯ ЛОРАТАДИНУ ЗА ДОПОМОГОЮ РЕАКЦІЇ БРОМПІРОГАЛЛОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО З ФЛОКУЛЯНТОМ PUROFLOCK 920

Носікова К.В., Жук Л.П.

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
49625, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72, e-mail: Blondi2708@rambler.ru

Лоратадин (Лорат), один з ефективних і доступних антигістамінних препаратів, для ідентифікації якого використовують фізико-хімічні методи (УФ та ІЧ-спектроскопію, ВЕРХ та ТХ), що обумовлює пошук альтернативних простих та доступних методів контролю його вмісту у лікарських засобах.

В присутності катіонного флокулянта PuroFlock 920 (PF 920) спектральні властивості трифенілметанового барвника бромпірогаллолового червоного (БПЧ) змінюються (рис., криві 1,2).

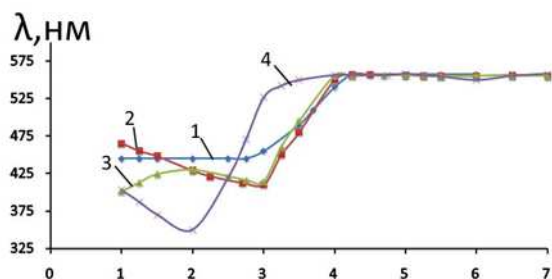


Рис. Залежність максимуму смуги поглинання від рН розчинів: БПЧ- 1, БПЧ- PF 920 - 2, поглинання ($\Delta\lambda=75$ нм) при рН 2 БПЧ-Лорат. - 3, БПЧ-Лорат.-PF 920 -4. $C_{\text{БПЧ}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{PF920}}=4 \cdot 10^{-7}$ г/л, $C_{\text{Лорат.}}=8.4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, SpecordM-40, $l=1,0$ см при рН3 (рис.).

Оптична густина розчинів БПЧ в присутності PF 920 збільшується в усьому вивченому діапазоні рН. Аддукти БПЧ-PF 920 утворюються в більш кислому середовищі ($\Delta\text{pH}_{1/2}=1,41$). Модифікуючий вплив PF 920 на взаємодію БПЧ з Лорат. сприяє гіпсохромному зсуву максимуму смуги

Градуювальні залежності лінійні в інтервалі концентрацій лоратадину від 5 до 65 мг/л при рН 2 (рівняння $y = 0,0047x + 0,2277$, $R^2=0,994$) та від 25 до 80 мг/л при рН 3 (рівняння $y = 0,0034x + 0,135$, $R^2=0,996$).

Пропонована спектрофотометрична методика випробувана при аналізі препарату «Лоратадин» (S_r не перевищує 0,07), результати наведені в таблиці.

Таблиця. Результати визначення вмісту Лоратадину в лікарському засобі ($n = 3$, $P = 0,95$)

№	рН 2			рН 3		
	C_x , %	$\bar{C}$ ($\pm\Delta$), %	S_r	C_x , %	$\bar{C}$ ($\pm\Delta$), %	S_r
1	100,00	(99,80 $\pm$ 0,30)	0,07	100,00	(99,90 $\pm$ 0,20)	0,06
2	99,80			99,90		
3	99,60			99,80		

FLUORESCENCE-BASED SCREENING TEST FOR THE SELECTION OF ANTI-HIV DRUGS

Lesia Kovalenko^{1,2}, Rajhans Sharma¹, Nicolas Humbert¹, Mattia Mori³, Savina Malancona⁴, Steven Harper⁴, Vincenzo Summa⁴, Maurizio Botta³, Olga Zaporozhets², Yves Mély¹

¹*Laboratoire de Biophotonique et Pharmacologie, UMR 7213 CNRS, Université de Strasbourg, 67401 Illkirch, France; e-mail: lesia.kovalenko@unistra.fr*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01033 Kyiv, Ukraine*

³*Università degli Studi di Siena, Dipartimento di Biotechnologie, Chimica e Farmacia, I-53019 Siena, Italy*

⁴*IRBM Science Park, Department of Chemistry, 30600, I-00040 Pomezia RM, Italy*

The development of the new anti-HIV drugs to overcome the antiretroviral drug resistance is an important goal of modern antiretroviral therapy. Among the strategies that have been proposed to fight the drug resistance, the targeting of the highly conserved HIV-1 proteins is the most prospective. In this respect, the nucleocapsid protein (NC) appears as a particularly attractive target for drug development due to its highly conserved zinc fingers and multiple roles in virus replication [1]. Since the NC inhibitors discovered so far suffer from toxicity and limited specificity, additional studies are required to disclose new inhibitors.

In this work, we used a combination of computational studies, organic synthesis and biophysical approaches to select potent NC inhibitors. Firstly, virtual screening was performed on the established structures of NC/DNA and NC/RNA complexes. Selected compounds were further examined using *in vitro* screening. The screening technique was based on the destabilization properties of NC protein applied to a cTAR oligonucleotide labeled with Rh6G and Dabcyl, acting as dye and quencher, respectively [2]. The 7-fold fluorescence increase in the presence of NC and the subsequent decrease in the presence of NC inhibitor allowed us to evaluate the inhibition effect of 525 compounds. From the first round screening, 27 compounds out of 350 were selected for IC₅₀ titrations, based on their ability to induce more than 25% of inhibition at 100 μ M concentration in the screening test. Selected hits represented 5 different chemical classes with IC₅₀ values in the range of 35 – 900 μ M. The hit-to-lead efforts were focused on the most promising series. As a result, a 6-fold decrease of the IC₅₀ values in comparison to the parent compound in this series was achieved. Furthermore, for the most active compounds, we performed additional mechanism-of-action studies. Our results provided a successful starting point for NC inhibitors with obvious potential for future anti-HIV drug development.

1. Mori M., Kovalenko L., Lonnais S., Antaki D., Torbett B., Botta M., Mirambeau G., Mély Y., *Current Topics in Microbiology and Immunology*, 2015, 389, P. 53–92.
2. Shvadchak V., Sanglier S., Roche S., Villa P., Haiech J., Hibert M., Van Dorsselaer A., Mély Y., de Rocquigny H., *Biochimie*, 2009, 91, P. 916–923.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РИЗАТРИПТАНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА С ПОМОЩЬЮ УЭЖХ-МС/МС МЕТОДА

В.Е. Сабко¹, Н.Н. Кравец Н.Н.¹, Л.А. Попова¹, Л.П. Рыбьянова¹,
Е.В. Ивашко¹, Я.С. Нечипорук¹, И.А. Зупанец², Н.Н. Асмолова³

¹ ООО «Клифарм»,

08200, Киевская обл., г. Ирпень, ул. Шевченко Тараса, 3;

e-mail: office@clinfarm.com.ua,

² Национальный фармацевтический университет,

61057, г. Харьков, ул. Пушкинская, 27; e-mail: clinpharm@ukrfa.kharkov.ua

³ ООО «Фарма Старт»,

03124, г. Киев, бул. И. Лепсе, 8; e-mail: asmolova.natalia@phs.ua

Для количественного определения ризатриптана (лекарственное средство, применяемое при мигрени, селективный агонист 5HT₁-рецепторов серотонина) в плазме крови человека был разработан и провалидирован биоаналитический метод, основанный на использовании ультраэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием.

В качестве внутреннего стандарта при количественном определении ризатриптана (N,N,-диметил-5-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-1H-индол-3-этанамин, в лекарственном средстве применяется в виде бензоата) использовался шестикратно дейтерированный ризатриптан ([D₆]диметил-5-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-1H-индол-3-этанамина бензоат).

Пробоподготовка биообразцов включала внесение внутреннего стандарта в аликвоты плазмы крови, разведение их водой, сорбцию аналитов на 96 луночных планшет-картриджах твердофазной экстракции "Oasis HLB" (10 мг сорбента на ячейку) фирмы Waters и экстракцию аналитов с сорбента с помощью метанола.

Хроматографическое разделение аналитов проводилось на хроматографической системе ACQUITY UPLC, фирмы Waters (США), с использованием колонки ACQUITY UPLC™ C18 BEH 2.1×50 мм (размер частиц 1.7 мкм) при температуре 50 °С. Хроматографирование осуществлялось подвижной фазой с содержанием компонентов ацетонитрил–вода–муравьиная кислота, которое менялось от соотношения (15,95:84,05:0,1888, об.%) до (94,15:5,85:0,0416, об.%) за 1 мин. Скорость потока подвижной фазы – 0,3 мл/мин, общее время хроматографирования – 1,3 мин.

Масс-селективное детектирование (тандемный масс-спектрометр Micromass Quattro Micro™ API) осуществлялось в режиме мониторинга множественных реакций по масс-зарядным числам: m/z 270,13 → 201,30 – для ризатриптана, и m/z 276,15 → 207,30 – для D₆-ризатриптана.

Биоаналитический метод был успешно провалидирован по параметрам: селективность, эффект матрицы (коэффициенты вариации от 1,5 % до 3,9 %), функция отклика (коэффициент корреляции $r > 0,9993$), прецизионность и правильность (отклонения и коэффициенты вариации <15 %), а также по стабильности аналитов (отклонения <15 %). Возврат (степень экстракции) ризатриптана находился в пределах от 91,7 % до 95,8 % с ко-

эффицентами вариации от 4,2 % до 9,6 %. Отношение сигнал/шум для нижнего предела количественного определения (0,25 нг/мл) находилось в диапазоне от 8,3 до 10,1. Калибровочная кривая имела диапазон 0,25 – 50 нг/мл (в пересчёте на концентрацию ризатриптан-основания в плазме).

Разработанный метод был успешно применен для оценки биоэквивалентности препаратов, содержащих ризатриптан.

В рамках клинического исследования, проведенного на 28 здоровых добровольцах, были получены данные по фармакокинетике ризатриптана в препаратах «Ризоптан», таблетки по 10 мг (ООО «Фарма Старт», Украина) (тестируемый препарат) и «Maxalt®», таблетки по 10 мг («Merck Sharp & Dohme Limited», Великобритания) (референтный препарат).

После приема тестируемого препарата «Ризоптан» и референтного препарата «Maxalt®» средние значения максимальной концентрации анализа в плазме крови (C_{max}) для них составили 19,46 нг/мл и 18,88 нг/мл, соответственно. Средние времена достижения максимальной концентрации (T_{max}) были 1,254 ч и 1,045 ч для тестируемого и референтного препаратов, соответственно.

Для тестируемого и референтного препаратов средние значения площадей под фармакокинетическими кривыми (AUC_{0-t}) составили 56,90 ч•нг/мл и 57,61 ч•нг/мл, константы элиминации (K_{el}) – 0,3325 ч⁻¹ и 0,3285 ч⁻¹, периоды полувыведения ($t_{1/2}$) – 2,249 ч и 2,167 ч, соответственно.

Границы 90%-х доверительных интервалов для отношения геометрических средних фармакокинетических параметров тестируемого и референтного лекарственных препаратов для C_{max} составили 93,29 %–112,76 %, а для AUC_{0-t} – 94,37 %–104,47 %. Полученные результаты соответствуют критерию биоэквивалентности: 90%-е доверительные интервалы отношений геометрических средних ФК-параметров находятся в пределах 80,00 %–125,00 % как для AUC_{0-t} , так и для C_{max} , и, следовательно, биоэквивалентность исследуемых препаратов («Ризоптан» и «Maxalt®») по указанным параметрам следует считать установленной.

1. *Guideline on bioanalytical method validation*. – EMEA/CHMP/EWP/192217/2009, EMA, 2011.
2. *Guideline on the investigation of bioequivalence*. – CPMP/EWP/QWP/1401/98 Rev.1/Corr^{**}. – EMEA, 2010.

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.Ю. Куликов

*Государственное предприятие «Украинский научный фармакопейный
центр качества лекарственных средств»,
61085, Харьков, ул. Астрономическая, 33; e-mail: kulikov@phukr.kharkov.ua*

Современное развитие ТСХ связано с использованием новых подвижных и стационарных фаз, использование специальных устройств и техник хроматографирования, которые переводят ТСХ на уровень количественного метода анализа. В то же время в мире приобретают популярность идеи «зеленой химии», одна из которых – сокращение использования токсических органических растворителей. В химическом анализе заменой органическим растворителям могут стать водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования.

Сочетание мицеллярных растворов ПАВ и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) привело к возникновению метода мицеллярной жидкостной хроматографии, которая в последнее время приобретает все большую популярность при анализе биологически активных веществ (БАВ). Однако впервые мицеллярные растворы ПАВ были предложены как новый тип подвижной фазы именно для тонкослойной хроматографии (ТСХ) – разделение пестицидов и декахлорбифенила на нормально-фазовых пластинках с использованием мицеллярных растворов додецилсульфата натрия.

В мицеллярной ТСХ используются пластины как для нормально-фазовой, так и для обращено-фазовой ТСХ. Специфическим в мицеллярной ТСХ является процесс модификации поверхности стационарной фазы при контакте с мицеллярным элюентом: компоненты элюента сорбируются на поверхности стационарной фазы, придавая ей новые свойства. Так, например, нормально-фазовые сорбенты при их модификации катионными ПАВ дополнительно приобретают свойства обращено-фазовых. Модификацию пластин мицеллярными растворами ПАВ выполняют как в статическом (до хроматографирования), так и в динамическом (непосредственно в процессе хроматографирования) режимах.

Разнообразие возможных взаимодействий между аналитами, мицеллами и сорбентом, а также благодаря двойственной природе ПАВ (обладают как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами), обеспечивает большое и разностороннее применения мицеллярной ТСХ для разделения смесей компонентов биологических материалов, экотоксикантов, лекарственных средств, красителей, консервантов, катионов металлов и их различных хелатных комплексов, продуктов питания. Кроме этого, использование мицеллярных растворов позволяет сократить процедуру пробоподготовки по сравнению с используемыми в традиционных методах анализа.

Наибольший интерес представляет использование мицеллярной ТСХ в традиционной для ТСХ области – идентификация и стандартизация качества лекарственного растительного сырья. И хотя в последнее время намечается рост использования методик ВЭЖХ для этих целей, метод ТСХ все же не уступает своих позиций.

Примером использования мицеллярной ТСХ для контроля качества лекарственного растительного сырья может служить стандартизация корней солодки (*Glycyrrhiza* L.). Согласно действующим нормативным документам контроль качества корня солодки проводится по содержащемуся в ней тритерпеноиду – глицирризиновой кислоте. Однако большим биологическим действием обладает и флавоноидная часть солодки и ее основной представитель – ликурозид. Поэтому представляется целесообразным проводить стандартизацию солодки по обоим биологически активным частям растения.

Мицеллярная ТСХ, как и мицеллярная ВЭЖХ, позволяет одновременно разделять вещества различной гидрофобности, и поэтому может быть успешно применена для количественной оценки содержания глицирризиновой кислоты и ликурозидов в корнях солодки.

Успешное разделение вышеуказанных компонентов было проведено на обращено-фазовых пластинках Nano-SIL C18 (стеклянная подложка) с использованием мицеллярных подвижных фаз на основе неионогенного ПАВ Brij-35 с добавками изопропанола и pH-поддерживающих компонентов (триэтанолламин или уксусная кислота). На рисунке 1 приведены треки хроматограммы, полученные при сканировании пластинки в ультрафиолетовом свете при длине волны 254 нм для стандартного раствора глицирризиновой кислоты и ликурозидов и испытуемого раствора – водно-этанольного (с добавкой аммиака) экстракта корня солодки.

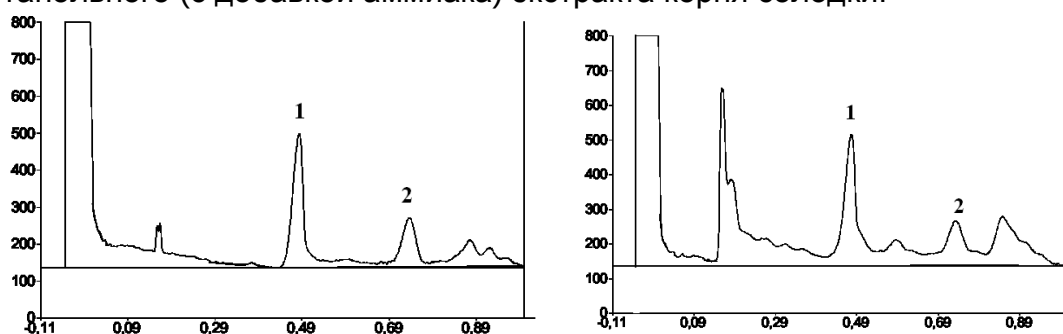


Рис. 1. Треки ТСХ хроматограмм раствора суммарного стандартного образца (слева) и испытуемого раствора – водно-этанольного экстракта корня солодки (справа).

1 – ликурозид, 2 – глицирризиновая кислота

Для разработанной методики проведены валидационные исследования по параметрам: селективность (специфичность), линейность и диапазон применения, пределы детектирования и количественного определения, правильность, точность, сходимость и воспроизводимость, а также исследована робастность методики. Проведенные исследования показали, что разработанная МЖХ методика по своим метрологическим характеристикам не уступает описанным методикам с применением обращено-фазовой ВЭЖХ. Методика экспресна, экобезопасна и экономична.

1. Armstrong D.W., Terrill R.Q. Anal. Chem, 1979, 51, P. 2160-2163.
2. Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Тюрина Н.В. Рос. хим. ж., 2003, XLVLI, С. 119-126.
3. Mohammad A, Sharma S., Bhawani S.A. Intern. J. Pharm. Tech. Res., 2010, 2, P. 89–96.
4. Едаменко Д.В., Логинова Л.П. МОХА, 2015, 10, С. 29-34.
5. Kulikov A.Yu, Renkevich A.Yu., Boichenko A.P. МОХА, 2015, 10, С. 73-79.

РОЗРОБКА СПОСОБУ КІЛЬКІСНОГО ХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СПЕЦИФІЧНИХ ДОМІШОК В ПІПЕРИДИНІЙ {[5-(2-ФУРАН)-4-ФЕНІЛ-4Н-1,2,4- ТРИАЗОЛ-3-ІЛ] ТІО) АЦЕТАТУ

Б.А.Варинський, Т.Ю.Баланська

*Запорізький державний медичний університет,
69035, Запоріжжя, пр. Маяковського 26, e-mail: varinsky@zsmu.zp.ua*

Похідні 1,2,4-триазолу є потенційними лікарськими речовинами з різноманітною біологічною активністю. Піперидиній {[5-(2-фуран)-4-феніл-4Н-1,2,4-триазол-3-іл] тіо) ацетат – нова субстанція лікарської речовини, що пропонується для застосування у вигляді лікарського засобу «Трифузол» в ветеринарії. Створення методик кількісного визначення потенційних домішок в субстанціях нових лікарських препаратів є актуальним на етапі контролю їх виробничого процесу та зберігання. Метою цього дослідження є визначення оптимальних умов мас-спектрометричного детектування, а також хроматографічного розділення для та створення ВЕРХ-МС методики кількісного визначення домішок в субстанції лікарського засобу «Трифузол». Прилад LCMS: Agilent 1260 InfinityВЕРХ (дегазатор, бінарний насос, автосамплер, одноквадрупольний мас-спектрометр Agilent 6120 з іонізацією в електроспрєї (ESI); OpenLABCDSSoftware). Хромато-мас-спектрометричне визначення фуран-2-карбогідразиду, 2-(фуран-2-карбокси)-N-фенілгідразид-1-карботіаміду, 5-(фуран-2-іл)-4-феніл-2,4-дигідро-3Н-1,2,4-триазол-3-тіон в субстанції піперидиній {[5-(2-фуран)-4-феніл-4Н-1,2,4-триазол-3-іл] тіо) ацетату може бути використане в лабораторіях Державної інспекції з контролю якості лікарських засобів, а також ВТК хіміко-фармацевтичних підприємств.

Введення зразка розчиненої субстанції здійснюється в кількості 2 мкл в колонку С18 (4,6х30 мм; розмір частинок сорбенту 1,8 мкм) при температурі колонки 40°C, елюювання здійснюють за допомогою елюенту (30% ацетонітрилу та 70% деіонізованої води з 0,1% мурашиної кислоти), визначення домішок відбувається в режимі селективного моніторингу іонів при m/z 127, 262, 244 відповідно, ідентифікацію сполук проводять як по часу утримання, так і по m/z .

Склад елюенту було визначено шляхом експериментального встановлення залежності часу утримання від вмісту ацетонітрилу (при 15%, 30%, 50%, 65%, 80%, 95%, 98%, 100%) для кожної речовини: 2-(фуран-2-карбокси)-N-фенілгідразид-1-карботіоамід, 5-(фуран-2-іл)-4-феніл-2,4-дигідро-3Н-1,2,4-триазол-3-тіон та {[5-(2-фуран)-4-феніл-4Н-1,2,4-триазол-3-іл] тіо} оцтової кислоти, побудови графіків, та визначення концентрації ацетонітрилу, яка відповідає максимальній різниці між коефіцієнтами утримання. Встановлено, що оптимальним елюент, що складається із 30% ацетонітрилу та 70% деіонізованої води з 0,1% мурашиної кислоти. Максимальна селективність детектору при визначенні компонентів спостерігається при різних значеннях m/z , а саме при 127, 262, 244 відповідно (згідно моноізотопним масам протонованих молекул). Ідентифікація сполук можлива по m/z , тому що молекулярна маса є специфічною характеристикою сполук, так і додатково по часу утримання порівняно до стандартів, так як вони повністю розділюються без перекривання піків на хроматограми. Таким чином, розроблено селективну методику, так як спостерігається хроматографічне та мас-спектрометричне розділення усіх компонентів, в тому числі від основної речовини.

СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ НАНОЧАСТИНОК ЗОЛОТА В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА

Порубльова В.В.¹, Малишева М.Л.¹, Муха Ю.П.²,
Єременко Г.М.², Смірнова Н.П.²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: porubleva.vika@mail.ru

²Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17; e-mail: iu.mukha@gmail.com

В роботі досліджено вплив кислотності вихідних розчинів тетрахло-
роауратної кислоти на формування наночастинок (НЧ) золота в присутно-
сті амінокислоти триптофану, який слугує відновником металу і одночасно
стабілізатором частинок. Формування нанорозмірного металу підтверджу-
ється появою характерної смуги поверхневого плазмонного резонансу в
спектрах поглинання розчинів. Зміна смуг поглинання в області амінокис-
лоти свідчить про окиснення триптофану до кінуреніну, більш повне у ви-
падку вихідного кислого середовища.

Механізм утворення НЧ золота у водному середовищі залежить від
наявності продуктів гідролітичного перетворення вихідного реагента – гід-
роксокомплексів, які є готовими центрами зародкоутворення та подальшо-
го росту наночастинок.

Відповідно до дзета-потенціалу та даних ЛКС одержаних систем,
найбільш стабільні та монодисперсні наночастинок золота формуються
при використанні слабкокислого розчину HAuCl_4 та триптофану в аніонній
формі.

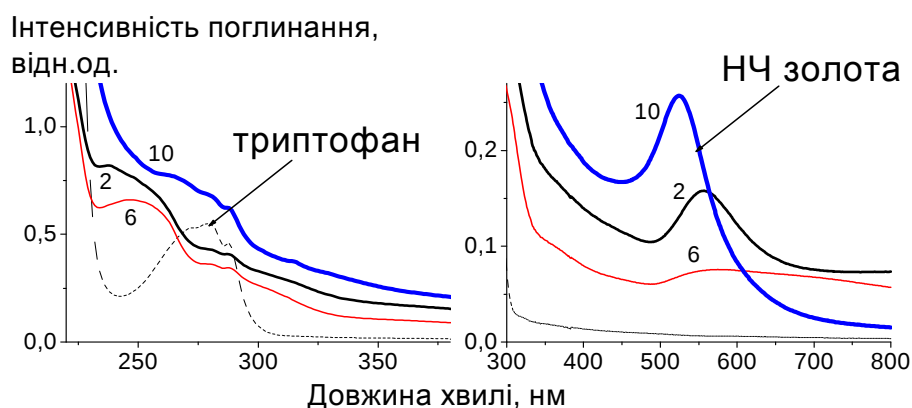


Рисунок – Спектри поглинання розчинів наночастинок золота, відновле-
них і стабілізованих триптофаном при вихідному рН тетрахлоауратної
кислоти 4 та рН амінокислоти 2, 6 та 10.

Boiko H.I.	108	Войтенко З.В.	39
Chocholouš P.	33	Воловенко Ю.М.	53
Kulynych O.V.	41	Воловенко О.Б.	53
Lesia Kovalenko	147	Воронич О.Г.	126
Mattia Mori	147	Воронкіна А.І.	121
Maurizio Botta	147	Воропаєв В.О.	97
Nicolas Humbert	147	Врублевська Т.Я.	139
Rajhans Sharma	147		
Savina Malancona	147	Г	
Sklenářová H.	33	Гайдук О.В.	118
Solich P.	33	Георгієвський В.П.	137
Steven Harper	147	Георгієвський Г.В.	137
Vincenzo Summa	147	Горбань М.В.	34
Yves Mély	147	Гринько А.П.	59, 68, 72
		Грищук ¹ Г.В.	50
A		Гудзенко Л.В.	115
Алейнов П.В.	74	Гузенко, Е.М.	40
Алексеев С.О.	71		
Андрух В.	102	Д	
Антонович В.П.	101, 142	Данилко Н.М.	126
Арабаджи М.В.	107	Данильченко О.О.	68
Асмолова Н.Н.	148	Денисенко Т.О.	90
Ахалбедашвили Л.Г.	134	Джалагания С.М.	134
		Джанашвили Н.А.	134
Б		Дубенська Л.О.	109, 136
Базель Я.Р.	48, 75		
Бакланов О.М.	122, 124	Е	
Баланська Т.Ю.	152	Егорова А.В.	142
Батрак Н.В.	49	Едаменко Д.В.	60
Бевзюк Е.В.	35	Етієн М.	92
Безугла О.П.	113, 114	Є	
Беликов К.Н.	30, 42, 103	Єременко Г.М.	153
Бельтюкова С.В.	119, 120		
Блажеєвський М.Є.	88, 136	Ж	
Боркова С.	38	Жежеря В.А.	104
Буштец С.П.	127	Жук Л.П.	132, 133, 146
		Жукова Ю.П.	31
В			
Валькаріус А.	92	З	
Варченко В.В.	30, 42	Зайцев В.М.	59
Варинский Б.А.	152	Запорожець О.А.	13, 16, 27, 28, 39
Василевська С.О.	132		41, 45, 49, 52, 53
Василечко В.О.	50		54, 67, 108, 147
Васюков А.Е.	127, 129	Заруба С.В.	102
Верба В.В.	49	Захарія А.Н.	107
Вишнікін А.Б.	33, 90, 102	Захарків І.Б.	70

Захарченко Б.В.	32	Линник П.М.	104
Зварич Г.В.	72	Линник Р.П.	39, 54, 67, 104
Зинченко В.Ф.	101	Лисенко І.О.	133
Зінченко І.О.	113	Лобойченко В. М.	127, 129
Зінченко О.А.	137	Логинова Л.П.	60
Зінько Л.С.	28, 46, 67, 108	Лория Н.В.	134
Зубеня Н.В.	141	Ляпунов М.О.	113, 114
Зуй М.Ф.	64, 70		
Зуй О.В.	111	М	
Зупанец І.А.	148	Мага І.М.	76
		Мазна Ю.І.	111
І		Максин В.И.	81
Ивашко Е.В.	148	Малинка Е.В.	120
Іванова О.М.	71	Малишева М.Л.	153
		Мальцев Г. В.	142
К		Маслюк В.Т.	82
Каліненко О.С.	122, 124	Маторіна К. В.	46
Камнева Н. Н.	21	Маянская А.О.	36
Карлюк А.А.	127	Мельников А.Ю.	129
Кваташидзе Р.Ю.	134	Мельниченко Т.І.	131
Кеда Т. Є.	53	Мєх Ю.В.	33
Кисиль Е.П.	103	Милюкин М.В.	34
Кисіль А.І.	39	Михайлов В.С.	72, 73
Коваленко М.С.	129	Мілохов Д.С.	53
Ковалик А.А.	92	Мозгова О.О.	88
Койчева А.С.	37, 77	Москвіна В.С.	54
Колеснікова К.Л.	95	Муха Ю.П.	153
Колісник О.В.	144	Мчедлов-Петросян Н.О.	21
Копілевич В.А.	22		
Коркуна О.Я.	139	Н	
Кормош Ж.О.	38, 110, 141	Назарова О.С.	137
Корольчук С.	38	Нечипорук Я.С.	148
Костенко Є.Є.	106	Нижанковский С.	103
Кохан О.П.	93	Николаенко К.В.	40
Кочубей В.В.	141	Нікіфорова А.В.	64
Кравец Н.Н.	148	Носікова К.В.	146
Крук В.И.	74		
Кузнецова Е.М.	74	П	
Куликов А.Ю.	150	Павленко І.П.	68
Куліченко С.А.	24	Паустовська А.С.	28, 108
		Петренко О.Д.	131
Л		Писаревська С.В.	109
Лавра В.М.	48	Плотиця С.І.	136
Лазарева М.Ю.	88	Погодін А.І.	93
Левчик, В.М.	64	Полюжин І.П.	65
Леонова Н.О.	116	Попова Л.А.	148

Порубльова В.В.	153	Трофімчук О.О.	52
Пузирна Л.М.	112	Трохименко О.М.	15, 16, 43, 44
		Трохименко А.Ю.	45
Р		Турчин В.О.	59
Ракс В.А.	59		
Рахлицкая Е.М.	36	Ф	
Решетняк Е.А.	84, 86	Федосенко А.А.	142
Ридчук П.В.	139	Фершал М.В.	75, 93, 94
Руденко О.	64	Фізер О.І.	26
Рыбьянова Л.П.	148	Фокіна М.Г.	68
		Фурик Н.І.	93
С		Х	
Сабко В.Е.	148	Хиля В.П.	54
Савчук Т.	38	Хиля О.В.	53
Семенишин Д.І.	141	Холін Ю.В.	17
Сердюк А.І.	127	Хома Р.Е.	37
Сидорова Л.П.	96	Худякова С.М.	95
Сидорова М.Г.	96		
Симканич О.І.	82	Ц	
Симонова Т.Н.	62	Циганок Л.П.	90
Сіколенко Т.В.	71		
Скремінська Н.П.	53	Ч	
Скринник М.М.	34	Чайківська Р.Т.	125
Сливка Н.	38	Чеботарьов О.М.	35, 36, 37, 40, 51, 77, 107
Смик Н.І.	52	Чемний А.Я.	39
Смірнова Н.П.	153	Чередниченко Е.В.	119
Смірнова О.Я.	65	Чивирева Н.А.	101
Смітюк Н.М.	121	Чмиленко Ф.О.	96
Смолінська М.Я.	139	Чорний О.М.	133
Снигур Д.В.	37, 51, 77	Чумак Н.В.	35
Созанський М.А.	125		
Стаднік В.Є.	125	Ш	
Старова В.С.	27, 32, 41	Шабалкіна Х.Б.	50
Стоянова І.В.	101	Шаповал П.Й.	125
Студеняк Я.І.	25, 26, 31, 75, 93, 94	Шапошник А.В.	32
Сумарокова Г.С.	67	Шевченко В.Н.	84
Супрунович С.	38	Шейна Т.В.	103
Сухан В. В.	44	Шепелева Ю.І.	54
Сухарев С.М.	82	Шунков В.С.	112
Сухарева О.Ю.	82		
Т		Щ	
Тананайко О.Ю.	83, 92	Щербакова Т.М.	77
Творинська С.І.	109	Э	
Ткаченко В.В.	21	Эннан А.А.	37
Тодрадзе Г.А.	134		

Ю

Юрченко О.І.	116, 122, 124
Юшкевич О.С.	54

Я

Янкович Г.Є.	75, 94
Яны М.В.	62
Ятчишин Й.Й.	65



Agilent Technologies

Authorized Distributor

"АЛСІ-ХРОМ" - Ваш надійний професійний партнер у вирішенні аналітичних завдань лабораторій

Провідна українська компанія "АЛСІ-ХРОМ" здійснює постачання та сервісне обслуговування устаткування Agilent Technologies - світового виробника високоточних аналітичних приладів для хімічного аналізу. Для успішної і безперебійної роботи великого парку встановленого обладнання важливе місце в роботі фірми "АЛСІ-ХРОМ" приділяється забезпеченню замовників необхідними запасними частинами та витратними матеріалами. Компанія має понад двадцятирічний досвід роботи на ринку аналітичного обладнання. Поставка та встановлення приладів, навчання персоналу, консультації, інформаційна та методична підтримка, оперативне, якісне вирішення потреб користувачів обладнання здійснюється в будь-якій точці України.

Провести своєчасну діагностику обладнання, правильно підібрати і своєчасно поставити необхідні матеріали завжди допоможуть співробітники компанії "АЛСІ-ХРОМ". Для швидкого і чіткого реагування на запити користувачів обладнання на фірмі створено склад запасних частин і витратних матеріалів. На складі завжди є мінімальний набір необхідного приладдя для газової і рідинної хроматографії. В рамках договорів, що укладаються з користувачами приладів, можливо резервування потрібних позицій і забезпечення запасними частинами згідно з графіком технічного обслуговування.

Досвід і знання фахівців компанії, світовий рівень сервісної служби "АЛСІ-ХРОМ" забезпечують замовникам гарантію ефективної роботи аналітичного обладнання та вирішення найскладніших аналітичних завдань лабораторій.



**АНАЛІТИЧНЕ ОБЛАДНАННЯ.
ВИТРАТНІ МАТЕРІАЛИ. ЗАПАСНІ ЧАСТИНИ.
ПОСТАВКИ. НАВЧАННЯ. СЕРВІС.**

ТОВ "АЛСІ-ХРОМ"

вул. Івана Кудрі, 22/1, офіс 70, Київ, 01042

тел.: (44) 521-95-40, факс: (44) 521-95-35

e-mail: lab@alsichrom.com

www.alsichrom.com



Київська Конференція
з Аналітичної Хімії
Сучасні Тенденції
2015



7-9 жовтня 2015, Київ