



Київська Конференція
з Аналітичної Хімії
Сучасні Тенденції
2016



Тези доповідей

Київської Конференції з аналітичної хімії

Сучасні Тенденції

2016

Book of Abstracts
Kyiv Conference on analytical chemistry
Modern Trends
2016



18-22 жовтня 2016, 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



Тези доповідей
Київської Конференції з аналітичної хімії
Сучасні Тенденції
2016

Book of Abstracts
Kyiv Conference on analytical chemistry
Modern Trends
2016

КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова:

Зাপорожець О.А. – д.х.н., проф., завідувача кафедрою аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, голова відділення хімії Академії наук Вищої школи України

Науковий комітет:

Професор В. Антонович (Україна)
Професор Б. Бушевський (Польща)
Професор О. Величенко (Україна)
Професор Ю. Воловенко (Україна)
Чл.-кор. НАН України В. Георгієвський (Україна)
Професор А. Гєрак (Польща)
Професор О. Демченко (Україна)
Професор др. хаб. М. Корольчук (Польща)
Професор І. Мелі (Франція)
Професор М. Мчедлов-Петросян (Україна)
Професор О. Назаренко (США)
Професор Й. Наркевич-Міхалек (Польща)
Др. хаб. Я. Скубішевська-Зємба (Польща)
Чл.-кор. НАН України М. Слободяник (Україна)
Професор В. Сухан (Україна)
Доцент Г. Тодрадзе (Грузія)
Професор Ю. Холін (Україна)
Доцент Р. Марійчук (Словаччина)

Організаційний комітет:

Кеда Т. – к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка (голова)
Куліченко С. – к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка
Тананайко О. – к.х.н., доцент кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка
Линник Р. – к.х.н., с.н.с. хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Локальний комітет:

К.х.н. Н. Кобилінська, О. Замотаєв, к.х.н. М. Іщенко, к.х.н. С. Лелюшок, к.х.н. В. Старова, к.х.н. О. Трохименко, к.х.н. А. Трохименко к.х.н. В. Верба, к.х.н. Ю. Бас, к.х.н. О. Воловенко, PhD. Т. Ковальчук, PhD. Н. Зайцева, О. Желіба, В. Левчик, А. Паустовська, Г. Сумарокова, Ю. Цирульнева (Сингапурський університет), Д. Коритко, А. Чемний, К. Краснопольська, А. Макеєв, О. Макуха, В. Сушко, Г. Богомоллова, Т. Гнатюк, І. Козлов, Н. Гузій, О. Тарасенко.

CONFERENCE COMMITTEE

Chairman:

Zaporozhets O.A. - Dr. Sc., prof., head of analytical chemistry department of Taras Shevchenko National University of Kyiv

Scientific committee:

Prof. V. Antonovych (Ukraine)
Prof. B. Buszewski (Poland)
Prof. A. Demchenko (Ukraine)
Corr. member of NASU V. Georgievskii (Ukraine)
Prof. A. Gierak (Poland)
Prof. dr hab. M. Korolczuk (Poland)
Prof. Yu. Kholin (Ukraine)
Prof. N. Mchedlov-Petrosyan (Ukraine)
Prof. Y. Mely (France)
Prof. J. Narkiewicz-Michałek (Poland)
Prof. A. Nazarenko (USA)
Dr. hab. J. Skubiszewska-Zięba (Poland)
Corr. member of NASU M. Slobodyanik (Ukraine)
Prof. V. Sukhan (Ukraine)
Dr. G. Todradze (Georgia)
Prof. O. Velichenko (Ukraine)
Prof. Yu. Volovenko (Ukraine)
Doc. R. Mariychuk (Slovakia)

Organizing committee:

Keda T. – Dr., associate prof. of analytical chemistry department of Taras Shevchenko National University of Kyiv (Chair).
Kulichenko S. – Dr., associate prof. of analytical chemistry department of Taras Shevchenko National University of Kyiv.
Tananayko O. – Dr., associate prof. of analytical chemistry department of Taras Shevchenko National University of Kyiv.
Linnik R. – Dr., Sc. Fellow of analytical chemistry department of Taras Shevchenko National University of Kyiv.

Local committee:

Dr. N. Kobylinska, O. Zamotaiev, Dr. M. Ischenko, Dr. S. Leliushok, Dr. V. Starova, Dr. O. Trohymenko, Dr. A. Trohymenko, Dr. Yu. Bas, Dr. O. Volovenko, PhD. T. Kovalchuk, PhD. N. Zaitseva, O. Zheliba, V. Levchyk, A. Paustovska, G. Sumarokova, O. Tarasenko, Iu. Tsyrlneva, A. Chemnyi, A. Makeiev, K. Krasnopolska, O. Makuha, V. Sushko, T. Gnatiuk, I. Kozlov, N. Guzii.

ГЕНЕРАЛЬНИЙ СПОНСОР



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

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ В УКРАЇНІ – КРІЗЬ ПРИЗМУ КИЇВСЬКОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ «СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ» (2014–2016 РОКИ)

О. М. Трохименко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; trohimenko@univ.kiev.ua*

Першу Київську конференцію з аналітичної хімії започатковано у жовтні 2014 р. з нагоди 100-річчя від дня народження академіка Анатолія Терентійовича Пилипенка (1914–1993 р. р.) з ініціативи завідувачої кафедри аналітичної хімії професора О. А. Запорожець. Друга конференція відбулася у 2015 р. з нагоди 110-літньої світлої пам'яті академіка Анатолія Кириловича Бабка (1905–1969 р. р.). Наразі перебігає третя конференція, присвячена 80-річчю від дня народження заслуженого працівника освіти України професора кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка Василя Васильовича Сухана (народився 1936 р.), завідувача кафедри аналітичної хімії впродовж 1986–2000 р. р., декана хімічного факультету впродовж 1986–1997 р. р. Примітно, що до план-графіку конференцій Київського національного університету імені Тараса Шевченка на 2017 рік включено проведення четвертої Київської конференції з аналітичної хімії.

У даній роботі здійснено наукометричний аналіз матеріалів Київських конференцій з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» (2014–2016 р. р.) (таблиця).

Таблиця. Наукометричний аналіз матеріалів Київських конференцій з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» (2014–2016 р. р.)

Показник		Кількість тез на рік		
		2014	2015	2016
Опубліковано тез доповідей	Всього тез (всього авторів тез)	102 (281)	105 (230)	89 (230)
	Пленарна лекція	4	5	8
	Усна презентація	27	27	21
	Постер	47	31	22
	Заочна участь	24	36	36
Географія	Київ (КНУ імені Тараса Шевченка)	56 (37)	40 (27)	31 (27)
	Харків	12	22	5
	Одеса	14	11	12
	Дніпро (Дніпропетровськ)	7	11	15
	Ужгород	2	10	3
	Інші міста України (Львів, Луцьк, Ірпінь тощо)	6	12	11
	Закордонні учасники	15	20	11
Тематика	Нові та вдосконалені аналітичні індикаторні системи для розділення, концентрування та детектування речовин	25	31	24
	Гібридні, комбіновані та хроматографічні методи аналізу	24	15	9
	Методи дистанційного контролю, сенсорні та тест-системи в аналізі. Проблеми метрології та стандартизації	7	13	8
	Нові підходи в рішенні проблем контролю якості об'єктів у медицині, фармації, екології, промисловості тощо	29	29	36
	Аналіз біологічно активних сполук та лікарських засобів	15	12	9

Таким чином, осіння Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» з одночасним проведенням наукової ради НАН України з проблеми «аналітична хімія» на базі Київського національного університету імені Тараса Шевченка стає традиційним щорічним фаховим заходом і, сподіваємося, має перспективи свого подальшого розвитку, незважаючи на відомі усім об'єктивні труднощі.

**СТОРІНКИ ІСТОРІЇ
ЛАБОРАТОРІЇ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ № 312
ХІМІЧНОГО ФАКУЛЬТЕТУ КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

О.А. Запорожець, О.М.Трохименко, В.В. Сухан
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; trohimenko@univ.kiev.ua

Як відомо, хімічний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка розміщено у трьох будівлях, зведених відповідно у 1873, 1903 і 1963 роках. У корпусі 1903 р. весь третій поверх незмінно займала й займає лабораторія № 312 з аналітичної хімії, що складається з навчального приміщення великої площі і двох менших за площею дослідницьких кабінетів-лабораторій для науково-педагогічних працівників.

Як пише академік АН України Анатолій Терентійович Пилипенко у монографії "*Розвиток аналітичної хімії на Україні*", після 1905 р. професор О.В. Сперанський почав читати неорганічну, фізичну та аналітичну хімію, прагнучи показати у своєму навчальному курсі тісний взаємозв'язок між цими окремими галузями хімічних знань. З 1916 р. він розпочав читати курс теоретичної аналітичної хімії. Там же згадуються прізвища учня Олександра Васильовича Сперанського Володимира Петровича Затонського та всесвітньо відомого хіміка-органіка Сергія Миколайовича Реформатського, який у 1920–1925 р. р. керував викладанням кількісного аналізу. С. М. Реформатський разом із Яковом Івановичем Михайленком у 1904 р. видали монографію «Введение въ химический анализъ и таблицы качественного химического анализа», яку було перевидано в 1907 р. з доповненнями стосовно гідролізу і іонної теорії. Найвірогідніше, що робочі місця цих вчених були в лабораторії № 312. Заняття з аналітичної хімії проходили й також в лабораторії № 107 корпусу 1873 р.

В лабораторії №312 зберігається фотоальбом, укладений українською мовою акад. Анатолієм Кириловичем Бабком, асистентом Поліною Борисівною Міхельсон, старшими лаборантами Галиною Миколаївною Долінською і Олександром Петрівною Костишиною у вересні-листопаді 1957 р. (до 40 роковин Великої Жовтневої соціалістичної революції), де вказано, що керівником навчального курсу з **якісного** аналізу впродовж 1899–1941 р. р. був проф. Михайло Іванович Пер'є. Практичні заняття з якісного аналізу вели в 1910–1925 р. р. Г. В. Даїн, в 1920–1930 р. р. – Д. К. Горалевич, в 1930–1936 р.р. – майбутній акад. АН УРСР Юрій Костянтинівич Делімарський. Керівниками навчального курсу з **кількісного** аналізу були: в 1908–1919 р. р. О. В. Сперанський, а в 1919–1925 р.р. проф. Сергій Миколайович Реформатський. Практичні заняття з кількісного аналізу вели в 1883–1924 р.р. асистент М. В. Молчановський, в 1906–1924 р.р. асистент А. С. Кочубей, в 1924–1954 р. р. старший викладач С. К. Лучак, в 1924–1930 р. р. доцент В. О. Кузьмін. На посаді старшого препараторав 1925–1930 р. р. був І. Ш. Вайсберг.

Кафедру аналітичної хімії, як окрему структурну одиницю, було засновано в 1933 році. Кафедра розміщувалася на той час у двох старих корпусах (лабораторії № 312, № 312а, № 312б, № 112а, № 112б – корпус

1903 р. та №107 – корпус 1873 р.). На той час були двері між лабораторіями №112 і №107. З 1933 по 1941 роки завідував кафедрою аналітичної хімії відомий вчений-хімік доц. Михайло Іванович Пер'є. Сферою наукових інтересів М.І. Пер'є (в його публікаціях за 1936 р. він проф., за 1937 р. – доц.) був кількісний аналіз органічних речовин, зокрема, застосування різних амальгам для визначення органічних нітросполук, а саме, ізомерів нітротолуолів. На кафедрі працювали в 1935–1941 р. р. завідувач лабораторії якісного аналізу Л.І. Андрієвська, в 1938–1941 р. р. старший лаборант О.М. Гортинська, у 1934–1941 р. р. завідувача спец. лабораторією факультету Н.Д. Дубицька.

Доля завідувача кафедри М. І. Пер'є після 1941 р. невідома. Аспіранти кафедри аналітичної хімії Ф. С. Яценко та М. І. Качківський загинули смертю хоробрих під час Другої світової війни. До речі, в 60–70-ті роки минулого століття на дверях аудиторії №316 нового корпусу розміщувалася меморіальна дошка з портретом аспіранта Ф.С. Яценка.

У повоєнний час після повернення Київського університету і хімічного факультету з евакуації кафедру аналітичної хімії очолив академік АН УРСР Анатолій Кирилович Бабко. Головну наукову й педагогічну роботу кафедри на той час було зосереджено в лабораторії №312, причому ця лабораторія функціонувала як лабораторія якісного, так і кількісного аналізів. На кафедрі працювали в 1946–1948 р. р. доктор хім. наук проф. Л. М. Кульберг, в 1944–1948 р. р. доцент П. С. Савченко, в 1949–1951 р. р. старший лаборант Федір Федорович Григоренко (згодом канд. хім. наук, доц.), 1949–1951 р. р. старший лаборант кафедри Г. І. Грідчина. Членом кафедри у ті часи був і доцент Андрій Матвійович Голуб, згодом доктор хім. наук, проф., завідувач кафедри неорганічної хімії.

Персональний склад кафедри в 1957 р. був таким: завідувач кафедри академік АН УРСР Анатолій Кирилович Бабко, доцент канд. хім. наук Ігор Володимирович П'ятницький – згодом доктор хім. наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії (кабінет-лабораторія №112а, вікно на вул. Л. Толстого); доцент канд. хім. наук Мирослава Михайлівна Тананайко – згодом доктор хім. наук професор, доцент канд. хім. наук Поліна Борисівна Міхельсон (кабінет-лабораторія №112б, вікно у двір факультету); доцент канд. хім. наук Анатолій Терентійович Пилипенко – згодом доктор хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії і аналізу рідкісних елементів, перший проректор університету, академік АН України; доцент канд. хім. наук Фроїм Гершкович Жаровський, асистент канд. хім. наук Григорій Тимофійович Міхальчишин (усі – кабінет-лабораторія №312а, вікно на вул. Л. Толстого); асистент канд. хім. наук Людмила Іванівна Дубовенко – згодом доцент, асистент канд. хім. наук Галина Степанівна Лісецька – згодом старший наук. співроб., ст. викладач канд. хім. наук Нікандр Іонікієвич Кучеренко – згодом асистент (кабінет-лабораторія №312б, вікно у двір факультету); лекційний асистент Іван Петрович Середа – згодом канд. хім. наук доцент; ст. лаборанти Олександра Петрівна Костишина – згодом канд. хім. наук асистент, В.С. Сіренко, Галина Михайлівна Долінська, Ганна Львівна Розенфельд – згодом пров. інженер, А. П. Шульга; лаборанти Світлана Георгіївна Пінаєва – згодом канд. хім. наук асистент, Я. К. Бабак; ст. препаратор Тетяна Михайлівна Корінь та препаратор П.М. Дегтярьова. Більшість зі згаданих співробітників працювали або викладали в лабораторії № 312.

Деякі зі згаданих вище викладачів і співробітників працювали на факультеті до кінця 70-х років минулого століття і пізніше, деякі з них після зведення нового корпусу працювали в інших приміщеннях. З кінця 70-х років і у наступні 80-ті роки, серед інших, в лабораторії № 312 працювали професор доктор хім. наук Олександр Юрійович Назаренко, канд. хім. наук Наталія Олександрівна Ліпковська, доценти канд. хім. наук Любов Леонтіївна Коломієць та Людмила Анатоліївна Пилипенко; інженер Тетяна Олексіївна Верцимак, лаборант Лідія Пилипівна Нудьга, аспірант Ольга Антонівна Куян (Запорожець).

В 1994 р. лабораторії №312 присвоєно почесне звання лабораторії якісного аналізу імені академіка АН України Анатолія Терентійовича Пилипенка (1914–1993 р.р.).

Практично немає жодного випускника хімічного факультету, який би не вивчав у лабораторії № 312 курс аналітичної хімії. Тут студентами виконано десятки кваліфікаційних робіт бакалаврів, спеціалістів, магістрів, а деякими випускниками факультету – дисертації на здобуття наукових ступенів.

В лабораторії № 312 збереглися гарнітури з дерев'яних дубових меблів (лабораторні столи, шафи та полиці для реагентів і книжок, витяжні шафи і навіть письмовий стіл та табурети), а також технічні терези і деякий скляний посуд, внутрішні дубові двері, фаянсові умивальники-раковини тощо, що належать до періоду ~1905 р. За своїм оздобленням та озелененням лабораторія № 312 з аналітичної хімії є окрасою хімічного факультету. В лабораторії є колекція неорганічних та органічних реагентів, сплавів, солей, навчально-методичної літератури. Лабораторію обладнано аналітичними терезами, рН-метрами, фотоелектроколориметрами, спектрофотометрами різних моделей, муфельною та сушильними шафами, дистилятором, пристроями для мікроекстракції, персональними комп'ютерами, Internet-мережею тощо.

У даній роботі ми торкнулися, головним чином, персоналій. На жаль, не всіх співробітників лабораторії № 312 тут згадано з ім'ям та по-батькові, можливо когось не згадано взагалі – перепрошуємо. Про науково-педагогічну та наукову роботу колишніх і нинішніх співробітників лабораторії з аналітичної хімії № 312 можна дізнатися у відповідних періодичних фахових виданнях, на сайтах кафедри та даної конференції тощо.

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

ЗАСТОСУВАННЯ ЗАКАРПАТСЬКИХ ЦЕОЛІТІВ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

В.О. Василечко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;
Львівський торговельно-економічний університет,
вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна; e-mail: vasylechko@ukr.net*

Одним із шляхів розв'язання проблем підготовки проб води та технологічних розчинів до аналізу є метод твердофазової екстракції з використанням різноманітних сорбентів, зокрема природних цеолітів, які мають ряд переваг, порівняно з іншими сорбентами. Характеристикою цих природних алюмосилікатів є здатність сорбувати слідові кількості неорганічних та органічних речовин, стійкість до агресивних середовищ, механічна міцність, висока сорбційна ємність і селективність, можливість модифікації і регенерації, термічна стійкість, доступність, дешевизна.

Вивчена можливість використання природних закарпатських цеолітів для концентрування, розділення і визначення Cd, Pb, Cr, Mn, Cu, Ni, Co, Zn, Ag, In, Ga, Sc, Sr, La, Tb, Eu, Dy, Sm, Ce, Nd, CHCl_3 , кверцетину, дипіколінової (ДПК) та мефенамінової (МФК) кислот. В статичних та динамічних умовах досліджено сорбційні властивості термічно-, кислотномодифікованих морденіту та клиноптилоліту, Na-форми клиноптилоліту, а також клиноптилоліту, модифікованого 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН). З допомогою термогравіметричного і рентгеноструктурного аналізів виявлено відмінності в процесах регідратації немодифікованої, H- та Na-форми цеолітів, встановлено ступінь аморфізації та структурні зміни різних форм цеолітів під час нагрівання їх при різних температурах. Досліджені умови утворення H-форм клиноптилоліту, вивчені процеси, що відбуваються під час термічної модифікації H-клиноптилоліту і природної його форми, встановлені ефективності обмінних катіонів цих форм клиноптилоліту, знайдені оптимальні умови концентрування слідових кількостей металів, CHCl_3 та кверцетину на цеолітах з водних та етанольних розчинів. Сорбційна ємність закарпатських цеолітів стосовно металів є в межах 1-100 мг/г. В залежності від умов, цеоліти можуть сорбувати різні розчинні форми металів, зокрема, аква- і гідроксокомплекси. Показано, що змінюючи pH досліджуваних розчинів, а також умови модифікації цеолітів, можна суттєво впливати на їх сорбційну ємність та селективність. Запропоновані селективні методики концентрування слідових кількостей вищенаведених металів, CHCl_3 з водних та кверцетину з етанольних розчинів. Ефективними десорбентами більшості металів є розчини мінеральних кислот, солей лужних та лужноземельних металів. Десорбцію CH_3Cl здійснюють діетиловим етером або н-гексаном.

Ефективним способом підвищення чутливості та селективності люмінесцентних (ЛМ) визначень є сорбція визначуваного компоненту на тверду матрицю. При цьому пригнічується міжмолекулярний перенос енергії, що сприяє підвищенню інтенсивності ЛМ, досягається ефект вибіркового концентрування. Природні цеоліти, активовані іонами РЗЕ, виявились перспективними матеріалами для твердофазової спектрофлуориметрії. Ці сорбенти,

здатні шляхом обмінної реакції включати в ґратку іони лантановидів, які зберігають здатність взаємодіяти з органічними лігандами. Утворені на поверхні цеоліта сорбати здатні до поглинання УФ-випромінювання та інтенсивності ЛМ. Досліджені ЛМ композиції на основі закарпатського клиноптилоліту використані для розробки високочутливих селективних методик сорбційно-люмінесцентного визначення Tb, Ce, Eu, кверцетину, МФК та ДПК. Зокрема, ЛМ композиція клиноптилоліт–Tb–ДПК дає можливість визначити Tb з чутливістю 0,35 нг/мл за наявності інших РЗЕ. Допустимі кратні вмісти ($C_{РЗЕ/Tb}$) під час ЛМ визначення Tb наступні: Lu – 2000; Dy – 200; La – 100; Sm – 20; Sc, Er, Yb – 10; Tm, Pr – 2; Ho, Y, Gd, Nd – 1; Eu – 0,2; Ce(III) – 0,05.

Розроблені методики апробовані на численних прикладах аналізу природних, питних та стічних вод західного регіону України.

**Оптимальні умови концентрування РЗЕ та розсіяних металів
на закарпатських цеолітах**

Інгредієнт	Клиноптилоліт		Н-клиноптилоліт		Na-клиноптилоліт	
	а, мг/г pH t, °C	Десорбент, % десорбції	а, мг/г pH t, °C	Десорбент, % десорбції	а, мг/г pH t, °C	Десорбент, % десорбції
Eu	7,5 9,0 350	7 M HNO ₃ , 95	21,7 9,5 50	6 M HCl 100		
Tb	6,1 8,25 350	7 M HNO ₃ , 100	16,0 8,8 –	7 M HNO ₃ , 98–100	9,7 8,8–9,0 700	7 M HNO ₃ , 98–100
Ce	6,35 7,8 550	6 M HCl 95–100 NaCl (pH 4,1) 100				
In	45,5 8,0 125					
Ga	96,0 5,0 50	NH ₄ OH (1:1) 100			68,8 5,0 50	0,5 M NaOH 90
La	61,7 9,2 550	6 M HCl, 7 M HNO ₃ 1 M KCl, 1 M NaCl (pH 3,8) 100				
Nd	1,8 6,5 –					
Dy	6,87 9,0 –	6 M HCl 95 –				
Sm	7,83 9,5 300	2,8 M HNO ₃ , 2,4 M HCl 100				
Sc	6,8 8,0 –	7M HNO ₃ 100 6 M HCl 90	8,0 8,5 50	6 M HCl 98	9,9 8,0 –	

* Примітка: а – адсорбційна ємність, t – температура термічної обробки цеолітів.

НЕОДНОРІДНІ ПОЛЯРНІСТЬ І КИСЛОТНІСТЬ ПОВЕРХНІ ГІБРИДНИХ АЛКІЛ- ТА АМІНОВІСНИХ ОРГАНО- КРЕМНЕЗЕМНИХ МАТЕРІАЛІВ

I.B. Христенко¹, Р. Ільяшенко¹, А. Пантелеймонов¹,
E.V. Benvenuti², Ю.В. Холін¹

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4, e-mail: kholin@karazin.ua

²Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil

Важливими характеристиками орґано-кремнеземних матеріалів є полярність і кислотність[ідіксіть] поверхні. Функціональними групами, що визначають кислотність[ідіксіть] поверхні та впливають на її полярність, є силанольні групи. В той же час, хімічна неоднорідність поверхні (присутність груп іншого типу) може суттєво впливати на ці властивості[власність]. В доповіді представлено результати зондування поверхонь хімічно модифікованих кремнеземів та орґаносилів флуоресцентними і сольватохромними індикаторами.

Вивчали орґано-кремнеземні матеріали з іммобілізованими моно-, ди- та триметилсилільними, а також амінопропільними групами. В якості сольватохромних проб застосовували бетаїнові індикатори Райхардта: 2,6-дифеніл-4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл)фенолят та 2,6-дихлоро-4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1-іл)фенолят. Одночасне застосування цих зондів дозволяє досліджувати слабо кислі, нейтральні та основні ділянки поверхні. Флуоресцентними пробами були оксазольні похідні, що містять 4-N,N-диметиламінофеніл та 4-амінофенільні замісники. Ці барвники протонуються у слабо кислому середовищі, причому наявна велика відмінність у спектрах флуоресценції нейтральної та протонованої форм.

Зондування поверхонь зондами різних типів однозначно довело доволі високу концентрацію на поверхні всіх досліджених матеріалів кислих силанольних груп, здатних повністю або частково (залежно від матеріалу та зонду) протонувати нанесені на поверхню молекули флуоресцентних барвників з Іg К_н 3.6-4.5. Також було виявлено наявність на поверхні ділянок із суттєво різними значеннями полярності. За результатами полярності одержано кількісні характеристики кислотності та полярності поверхонь.

Отримані дані узгоджуються як з результатами квантово-хімічного моделювання поверхні орґано-кремнеземних матеріалів, так і з даними поверхнево чутливої нелінійної спектроскопії, основаної на генерації другої гармоніки і сумарної частоти, що дозволило отримати важливу інформацію щодо впливу модифікації поверхні на її властивості.

SELF-ASSEMBLING SYSTEMS BASED ON SOME SURFACTANTS, CALIXARENES AND DENDRIMERS AS NEW PROTEIN EXTRACTION DETERGENTS

V.S. Starova, O.A. Zaporozhets

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64 Volodymyrska str., Kyiv, 01033, Ukraine; e-mail: starova-v@ukr.net*

Determination of structure and properties of protein macromolecules is quite difficult issue and requires creating of new effective techniques of their extraction and purification. Thus the most of membrane proteins have been little studied and only in one functional state. Such proteins are characterized by high affinity for a lipid membrane and low solubility in water owing to presence of hydrophobic domains in their structure. At that the proteins solubilization by existing surface-active-agents is often accompanied by loss of their native state. Therefore the designing of new suitable detergents with high ability to self-aggregation, protein solubilization and its functional stabilization is still an actual issue [1].

Present study focuses on evaluation of application possibilities of new self-organized nanosystems on the basis of anionic acid-induced micellar phases of sodium dodecyl sulfate (SDS), cationic calixarenes modified by quaternary ammonium salts and noncharged supramolecular aggregates of phosphorus-containing dendrimers with terminal β -diketones groups for efficient proteins extraction. Influences of such systems on catalytic activities and colloidal stability of proteins were also investigated. Liquid micellar macrophases of SDS, molecules of dendrimers and calixarenes were synthesized by authors [2-4] respectively, and have been kindly provided to us for research.

On example of series of proteins (ovalbumin, bovine serum albumin, casein and gelatin) it was shown the ability of SDS micellar phases and dendrimers aggregates to solubilize of biologically-active substrates with different lipophilicity. The calixarenes aggregates are characterized by selective solubilization of bovine serum albumin. Possibly, it can be caused by specific hydrophobic interactions and correspondence with size of protein molecule and size of calixarenes organized nanostructure. Experimental results using series of synthetic amino acids with varying of hydrophobicity level as model compounds, confirm that stability constant of calixarene-amino acid associates increases with growing of logP value of the substrate. Stabilization of disperse state of proteins in all investigated organized assemblies were observed. This effect confirms the absence of a salting out action of chosen detergents. At that two-fold increase in catalytic activity of hemoproteins after their solubilization testifies to the stabilization of the native protein nature in such organized nanosystems. On the basis of data obtained the highly efficient techniques for extraction and detection of trace amounts proteins in the biological liquids were developed.

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

DETERMINATION OF FLUORIDE, OXALATE AND TARTRATE USING MOLECULAR SPECTROSCOPY METHODS

A.S. Paustovska, O.A. Zaporozhets, L.S. Zinko

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01033, Kyiv, 12 L. Tolstogo str.; e-mail: anastassin89@gmail.com*

Fluoride, oxalate and tartrate are vitally important for human life and health. Many different methods have been applied to determine these anions. The disadvantages of highly sensitive chromatographic methods are long-term procedures and expensive equipments. Potentiometric and spectrophotometric methods are simple and economical. However, they characterized by poor accuracy and sensitivity, respectively.

There are two ways for improving sensitivity of the spectrophotometric methods. The first one is a concentration (separation) of analytes in combination with spectrophotometric detection of the analytical response in solid phase. The second one is using more sensitive fluorescent method for the detection of the analytical response.

As a rule, spectrophotometric/fluorescent methods are based on the destruction of colored/fluorescent complexes produced by organic reagents with such cations as Zr(IV), Al(III), Ce(III), La(III), and Th(IV). More sensitive methods are known to be based on the formation of mixed-ligand complexes. Normally, mixed-ligand complexes are formed when the solvent molecules are replaced with fluoride in the coordination sphere of a metal. Usually, the complexes produced have better optical/fluorescent characteristics, as compared to single-ligand ones, and the analytical reaction in this case proves to be very selective.

The both types of the reactions have been used to developing solid phase spectrophotometric and visual test methods for fluoride determination. The interactions of Zr(IV) with Arsenazo I and La(III)/Ce(III) with Alizarin complexan in the absence and in the presence of fluoride have been investigated in the solution and on the silica gel surface.

The complex of Zr(IV) with Morin has been proposed for the fluorescent determination of the fluoride oxalate and tartrate. This choice has been done because of the ability of Zr(IV) to form stable complexes with Morin and anions. Such ability can lead to the mixed-ligand complex formation.

The effect of foreign compounds from objects of analysis on the determination of the analytes has been studied. The developed method has been successfully applied for the determination of fluoride in natural and bottled water, care products for the oral cavity, dietary supplements, saliva, iodized-fluorinated salts, and various teas, such as green, black, white, granulated ones and tea in bags; oxalate in urina; tartrate in bottled water and sugar liquor. The new methods proved to be very simple, sensitive, reproducible, accurate, and reliable.

ФОСФАТНІ ГЕТЕРОПОЛІСПОЛУКИ ЯК АНАЛІТИЧНІ РЕАГЕНТИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІФЕНОЛІВ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ, КОСМЕТИЧНИХ ТА ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ЗАСОБАХ

Н.В. Луценко

*Український державний хіміко-технологічний університет,
49008, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8; e-mail: lutsenko.nat@gmail.com*

Поліфеноли відіграють важливу роль у людському організмі, попереджуючи розвиток багатьох хронічних захворювань, зокрема - хвороб серця, різних видів запальних процесів і раку. Визначення їх вмісту (зокрема, таніну, гліциризинової кислоти та стевіозиду) у субстанціях, екстрактах лікарської рослинної сировини (ЛРС), харчових продуктах, косметичних та фармацевтичних засобах є актуальним питанням сучасної аналітичної хімії.

Основними методами для визначення вмісту біологічноактивних речовин поліфенольного походження у промисловій продукції є хроматографічні методи та метод капілярного електрофорезу. Однак складність та тривалість етапів пробопідготовки, що збільшує час проведення аналізу, використання токсичних та летких речовин і коштовного обладнання перешкоджає їх широкому впровадженню.

Тому для вирішення низки аналітичних завдань перспективними є електрохімічні методи аналізу, зокрема, пряма потенціометрія з використанням іонселективних електродів (ICE).

Було досліджено взаємодію попередньо отриманих реакцією з сіллю барію катіонних комплексів танін- Ba^{2+} , гліциризин- Ba^{2+} та стевіозид- Ba^{2+} з гетерополіаніонами 12-молібдофосфатної та 12-вольфрамофосфатної кислоти. Отримані нові малорозчинні сполуки сталого складу з іонно-асоціативним характером зв'язку використані як електродоактивні речовини (ЕАР) для плівкових пластифікованих мембранних ICE.

Сконструйовано ICE з пластифікованими полівінілхлоридними мембранами чутливими до органічних комплексних катіонних часток Tan-Ba^{2+} , ГК-Ba^{2+} та St-Ba^{2+} , досліджено залежність їх електродних характеристик від різних умов (кількісний склад мембрани, природа ЕАР та мембранного розчинника-пластифікатора, рН досліджуваного розчину).

На основі отриманих експериментальних даних розроблені нові методики кількісного визначення таніну, гліциризину та стевіозиду в реальних об'єктах харчової, косметичної та фармацевтичної промисловості методом прямої потенціометрії з використанням створених ICE, які відзначаються експресністю, чутливістю та селективністю.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ

Д.В. Снигур, А.Н. Чеботарёв

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2; e-mail: denis270892@yandex.ru*

Изучение равновесных процессов в растворах, как правило, относится к задачам оптических и электрохимических методов. Наиболее предпочтительными методами исследования кислотно-основных равновесий в растворах красителей являются потенциометрия и спектрофотометрия, которые не всегда дают целостную информацию о химической системе. Качественно новым подходом для изучения протолитических процессов может стать метод химической цветометрии, заключающийся в расчете цветометрических функций на основе спектров поглощения равновесных кислотно-основных форм. Цветометрия позволяет фиксировать «тонкие» различия в спектральных характеристиках равновесных форм красителей. Не смотря на простоту аппаратного оформления и математического аппарата, работы в области применения цветометрии к исследованию протолитических равновесий носят несистематический характер.

Данная работа посвящена детальному изучению возможностей применения цветометрии с использованием различных цветометрических функций для исследования и количественного описания кислотно-основных равновесий в растворах красителей. В качестве объектов исследования выбраны как широко распространенные, так и впервые синтезированные представители (порядка 50) различных классов красителей (трифенилметановые, ксантеновые, антрахиноновые, производные пириля и азокрасители).

Проанализированы различные цветометрические функции, например удельного и полного цветового различия, показатель желтизны и связь между ними, а также принципы их расчета в рамках различных цветовых пространств. Установлено, что для определения констант ионизации пригодны все указанные функции, а использование функций полного цветового различия позволяет упростить математический аппарат. Показаны преимущества цветометрии перед классическими методами изучения кислотно-основных равновесий и определении соответствующих констант. К ним относятся отсутствие необходимости оперировать равновесными концентрациями ионно-молекулярных форм красителя в растворе, возможность выбора цветометрической функции, величина которой максимально изменяется при переходе красителя из одной равновесной формы в другую, возможность фиксировать изменения цвета, вызванное диссоциацией, кислотных групп ($-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$), отвечающих, как правило, за растворимость красителя в воде. Следует отметить, что использование значений цветометрических функций в качестве аналитического сигнала расширяет возможности исследования кислотно-основных свойств красителей и позволяет получить целостную картину о существующих равновесиях в широком диапазоне pH.

МІЖФАЗОВИЙ РОЗПОДІЛ ДЕЯКИХ АЛКАЛОЇДІВ У СИСТЕМІ ВОДА-МІЦЕЛЯРНА ФАЗА TRITON X-100

О.В. Сокирко¹, С.О. Лелюшок

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: len256a@gmail.com

Алкалоїди – особлива група нітрогеновмісних органічних речовин, що мають високу біологічну активність, завдяки якій мають сильний вплив на організм навіть у невеликих кількостях. Для аналізу об'єктів з невеликим вмістом алкалоїдів виникає потреба в попередньому концентруванні аналіту. Альтернативою класичному методу концентрування – рідин-рідинній екстракції є вилучення аналіту в міцелярну фазу поверхнево-активної речовини (ПАР). Метод міцелярної екстракції нейонними ПАР (НПАР) ґрунтується на розділенні гомогенного розчину НПАР на дві ізотропні фази при температурі помутніння. При цьому цільовий мікрокомпонент у гідрофобній, незарядженій формі переходить у фазу неіонної поверхнево-активної речовини.

У роботі було досліджено вплив кислотності середовища, концентрації НПАР та субстрату на параметри фазового розподілу алкалоїдів різних груп: кофеїн-бензоату (КБ), ізонікотинової кислоти (ІНК) та хінідину, у водно-міцелярній системі на основі Triton X-100.

Дослідження закономірностей міжфазового розподілу кофеїн-бензоату показали, що максимального ступеня вилучення кофеїн-бензоату в фазу неіонної поверхнево-активної речовини можна досягти при рН 1, концентрації Triton X-100 4-5%, концентрації кофеїн-бензоату $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, що зумовлено утворенням максимальної кількості трикомпонентного, гідрофобного асоціату кофеїн-НПАР-бензойна кислота за таких умов.

Для ізонікотинової кислоти оптимальними умовами вилучення, за яких ізонікотинова кислота переважно знаходиться у вигляді гідрофобної цвїттеріонної форми в розчині, є рН 3, концентрація Triton X-100 2-3,5%, концентрація ІНК $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Отримані дані щодо закономірностей міжфазового розподілу хінідину в системі вода-неіонна ПАР показали, що найбільший ступінь вилучення хінідину в міцелярну фазу Triton X-100 можна досягти при рН 10, оскільки за даних умов молекула хінідину існує в молекулярній незарядженій формі та є максимально гідрофобною. За концентрацій НПАР 2%, хінідину $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л спостерігається практично повне вилучення хінідину у фазу-колектор ($R > 99\%$).

Отримані дані щодо міцелярно-екстракційного розподілу алкалоїдів дозволяють розробити рекомендації по створенню методик визначення алкалоїдів з попереднім концентруванням в міцелярній фазі неіонної поверхнево-активної речовини.

FLUORESCENCE AND SOLVATOCHROMISM OF CALIXARENES MODIFIED BY QUATERNARY AMMONIUM SALTS

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

Taras Shevchenko National University of Kyiv,

64 Volodymyrska str., Kyiv, 01033, Ukraine; e-mail: anna-zimoglyad@ukr.net

Nowadays, calixarenes are considered as perspective macrocycles for development of effective drug-delivery systems and nanomarkers [1,2]. Wide application of calixarenes is caused by their ability to molecular recognition a number of biomolecules (in particular proteins, amino acids, nucleotides) in the analysis and medicine [3]. In addition, synthesis of compounds with desired physicochemical properties and geometry is facilitated because of the calixarenes capacity to form a various conformation forms. Recently, a new class of calix[4]arenes modified by quaternary ammonium salts was synthesized by authors [4]. These compounds can be easily dissolved in water and form the self-organized assembly with high ability to solubilization of proteins. The aim of the research was to establish the influence of the molecular structure of calixarenes on their fluorescence and evaluate the possibilities of their application as fluorescent nanomarkers.

Excitation spectra of these calixarenes are characterized by existence of two maxima at wavelengths 225 nm and 279 nm, and fluorescence band maxima were observed at 320 nm and 445 nm. Appearance of the second maximum on excitation and emission spectra of calixarenes possibly can be caused by presence of two conformers in solution. The increasing of solvents dielectric constants stimulates the almost linear rising of fluorescence intensity at $\lambda_{em}^{max} = 445$ nm. At that, the fluorescence band of the calixarenes at $\lambda_{em}^{max} = 320$ nm appears only in solvents, which are capable to form hydrogen bonds (e.g. in acetonitrile, alcohol and water solutions). Noteworthy, that influence of solvents dipole moment on the fluorescent properties of calixarenes is not significant. Increasing of alkyl chain length in the lower rim of calixarene molecule is also led to stabilization of two conformational forms in solution and is followed by gradual increase in intensity of excitation and fluorescence bands in a short-wave spectral range. Calixarene with six methyl groups in the lower rim of molecule has the best fluorescent properties in long-wave area ($\lambda_{em}^{max} \approx 445$ nm, $C_{CX6} = 1,0$ μ M, $I_{em} \approx 600$ c.u.). High fluorescent properties of calixarenes undoubtedly confirm the prospects of their application as fluorescent markers.

1. Sansone F., Dudic M., Donofrio G., et al. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, P. 14528–14536.
2. Francesco Sansone, Laura Baldini, Alessandro Casnati and Rocco Ungaro. New J. Chem, 2010, 34, P. 2715–2728.
3. Ludwig R. Microchim. Acta, 2005, 152, P. 1–19.
4. R.V. Rodik, A.S. Anthony, V.I. Kalchenko, Y. Mély, A.S. Klymchenko. New. J. Chem., 2015, 39, P. 1654-1664.

NEW HETEROCYCLIC DERIVATIVES OF BENZOTHAIAZOLE AS PROMISING SPECTROSCOPIC REAGENTS

Scherban V.V.¹, Kuleshova O.O.^{1,2}, Keda T.E.¹, Khilya O.V.¹,
Zaporozhets O.A.¹, Volovenko Yu.M.¹

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01033 Kyiv, Volodymyrska St, 64; e-mail: schcherban@hotmail.com*

²*LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), CNRS (UPR8241), Université
de Toulouse, UPS, INPT, 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077
Toulouse Cedex 4, France; e-mail: olena.kuleshova@lcc-toulouse.fr*

Compounds containing benzothiazole moiety are widely used in medicine and in chemistry. Benzothiazole derivatives have outstanding bioactive properties; in particular, they demonstrate anticancer, antimicrobial and anti-inflammatory activity. Benzothiazole is acceptor of electrons and in connection with another conjugated systems could be used as molecular and ion sensor due to its exceptional optical and luminescent characteristics.

In this work spectroscopic properties of new benzothiazole derivatives with isatine and pyrrolopyridine fragments were studied. It was found out that absorption band for compound with isatine fragment in DMSO consists of two peaks, one of them take up position in long wave part of the spectra (500-600 nm). In case of pyrrolopyridine substituent the absorption band is broadened and ranged from 350 to 450 nm. Its emission band is observed at 410-450 nm.

During the poster session we will demonstrate our results concerning the influence of water, protic and aprotic solvents, acids and bases as well the metal ions and anions on the optical behavior of molecules described earlier in the text.

РЕФЛЕКТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ У ВОДАХ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕАГЕНТУ ФЕНОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО

Ю.І. Мазна, О.В. Зуй

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

Присутність бромід-іонів у поверхневих та підземних водах може свідчити про наявність нафтогазових родовищ у підземних горизонтах, про забруднення води стоками лакофарбових чи фармацевтичних виробництв, або - при видобутку сланцевого газу - стічними водами гідророзриву пласта. Також броміди, присутні в джерелах питного водопостачання, перетворюються на токсичні бромати під час окиснювальної дезінфекції вод. Тому вміст бромідів у водах потрібно жорстко контролювати.

У більшості питних, поверхневих та ґрунтових вод концентрація бромід-іонів становить менше 0,1 мг/л, у зв'язку з цим для визначення вказаних іонів потрібно застосовувати достатньо чутливі методи.

В сучасних методах детектування бромідів застосовується хемілюмінесценція, іонна хроматографія, фотометрія (колориметрія) розчинів або твердої фази. Межа виявлення бромід-іонів методом іонної хроматографії без концентрування становить 0,05-0,1 мг/л, фотометричними методами - 0,01-0,1 мг/л, хемілюмінесцентними - 0,001-0,5 мг/л, проте застосування останніх стримується недостатнім розповсюдженням хемілюмінесцентної апаратури.

Найбільш доступною для більшості лабораторій є фотометрична апаратура, що використовується для вимірювання поглинання світла або його відбиття від забарвленої поверхні. Широко відомою є стандартна фотометрична методика визначення бромід-іонів, яка ґрунтується на колориметрії похідних реагенту фенолового червоного [1] з реєстрацією світлопоглинання водного шару. Межа виявлення броміду у цьому варіанті 0,1 мг/л. Нами проведено дослід з метою зниження межі виявлення вказаної методики шляхом фільтрування розчинів, що містять забарвлені похідні фенолового червоного, через фільтри різної природи і вимірювання коефіцієнта дифузного відбиття отриманих забарвлених концентратів.

При бромуванні феноловий червоний у водному розчині утворює бромфеноловий синій. Фільтрування розчинів через мембранні фільтри не дало можливості побудувати кольорову шкалу - значення коефіцієнта дифузного відбиття контрольного досліді не відрізнялося від відповідних значень для проб, що містили броміди. Проведено фільтрування розчинів через паперові фільтри, що привело до позитивного результату. Знайдено оптимальні умови визначення бромідів, з'ясовано вплив компонентів вод, запропоновано способи усунення цього впливу. Градувальний графік на броміди лінійний у межах 0,01-0,5 мг/л, межа виявлення бромід-іонів становить 5 мкг/л, що є цілком достатнім для аналізу природних і питних вод. Методику застосовано для визначення бромідів у водах різних типів.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОХІДНИХ 1,2,4-ТРІАЗОЛУ ЯК НОВИХ РЕАГЕНТІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ УРАНІЛ-ІОНУ

Павлівська Ю.А., Ващенко А.В., Старова В.С.

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

Необхідність визначення ураніл-іону в природних об'єктах обумовлена його власною токсичністю [1]. Наразі існує велика кількість методик визначення ураніл-іону у мінералах, рудах, природних водах [2], серед яких методика флуоресцентного визначення є найбільш чутливою [3]. Однак створення нових високовибіркових до ураніл-іону полідентатних лігандів, що характеризуються низькою розчинністю у воді та високим квантовим виходом залишається актуальним завданням. Похідні 1,2,4-тріазолу характеризуються інтенсивною флуоресценцією, високою гідрофобністю та здатністю утворювати стійкі координаційно-насичені комплекси з рядом лантанодів [4] та ураніл-іоном [5], що зумовлює перспективність їх використання як ефективних екстракційних та аналітичних реагентів для визначення мікрокілностей іону UO_2^{2+} в об'єктах довкілля та технологічних розчинах. Метою роботи було з'ясувати зміну гідрофобності, протолітичних та флуоресцентних властивостей ряду похідних 1,2,4-тріазолу залежно від їх будови.

Методом флуоресцентної спектроскопії було досліджено здатність похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-тріазолу до комплексоутворення з іонами уранілу. Встановлено константи стійкості таких координаційних сполук. Досліджено зміну спектральних характеристик (поглинання та флуоресценцію) похідних 1,2,4-тріазолу залежно від природи замісника в тріазольному циклі їх молекул. Високі значення молярного коефіцієнту поглинання та значна інтенсивність флуоресценції досліджених сполук обумовлює доцільність їх використання як аналітичних реагентів та флуорофорів для визначення слідових кількостей UO_2^{2+} .

Вивчено розподіл ряду похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-тріазолу в екстракційній системі вода-октанол. На основі отриманих даних були розраховані значення $\log P$ досліджених сполук та встановлено вплив замісника введеного у цикл тріазолу на їх ліпофільність. Високі значення $\log P$ свідчать про можливість використання похідних тріазолу як полідентатних екстракційних реагентів для концентрування мікрокілностей UO_2^{2+} .

1. Sztajnkrzyer M.D., Otten E. J. Mil. Med., 2004, 169, P. 212–216.

2. Рябчиков Д.И., Сенявин М.М., М: АН СССР, 1972, С. 55-165.

3. H. Zhang, YaJuan Ruana, Ling Lin, Minggui Lin, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 146, P. 1–6.

4. Prakash Gouda Avaji, B. Nagaraja Reddy and Sangamesh A. European Journal of Medicinal Chemistry, 2008, 43 (12), P. 2639-2649.

5. Vashchenko O.V., Khomenko D.M., Doroshchuk R.O., et al. Theoretical and Experimental Chemistry, 2016, 52 (1), P. 38-43.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ Рb СУЛЬФАРСАЗЕНОМ У ФАЗУ НПАР TRITON X-100

В.О. Кловак, С.О. Лелюшок

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

Міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння на сьогодні широко використовується в практиці аналізу для концентрування та розділення іонів металів, органічних токсикантів та біологічно-активних речовин. Перспективність використання міцелярної екстракції зумовлена досягненням високих коефіцієнтів концентрування мікродомішок при використанні малих об'ємів проби, здатністю міцелярної фази НПАР вилучати як гідрофобні, так і гідрофільні сполуки, легкістю сполучення з різними фізико-хімічними методами визначення.

Свинець широко застосовується в промисловості і є антропогенним забруднювачем навколишнього середовища. Основними джерелами техногенного надходження Рb у різноманітні об'єкти є промислові викиди та продукти згорання палива. У процесі розсіювання він потрапляє в організми рослин, тварин і людей. Плюмбум може накопичуватися в кістках, викликаючи їх поступове руйнування, осідати в печінці та нирках. Токсичність сполук свинцю і його здатність накопичуватися в організмі людини вимагає забезпечення контролю та оцінки його вмісту в об'єктах довкілля.

У даній роботі встановлено оптимальні умови (вплив кислотності вихідного розчину та концентрації органічного аналітичного реагенту) міцелярно-екстракційного вилучення свинцю у вигляді комплексу з сульфарсазеном (СА) в присутності катіонної поверхнево-активної речовини (КПАР) цетилпіридиній хлорида (ЦПХ). У молекулярній формі СА характеризується достатньо високою гідрофобністю, а у розчині, навіть у сильнокислому середовищі, він існує у іонній формі, яка є гідрофільною. Це дає можливість створювати достатньо концентровані розчини сульфарсазену при використанні розведених розчинів неіонних ПАР. Введення в екстракційну систему катіонних ПАР призводить до підвищення гідрофобності комплексу, що вилучається. Було встановлено, що у міцелярну фазу Triton X-100 екстрагується гідрофобна комплексна сполука Рb : СА : ЦПХ зі співвідношенням компонентів 1:1:1. Також показано прояв ефекту "гість-хазяїн" при розподілі трикомпонентного комплексу метал-реагент-КПАР у міцелярно-екстракційній системі. Можливість міцелярної екстракції свинцю сульфарсазеном була перевірена за методом "введено-знайдено". Отримані дані свідчать про повноту вилучення металу фазою НПАР у запропонованих умовах, достатню точність та чутливість визначення свинцю. Експериментальні дослідження дозволяють розробити методику атомно-абсорбційного визначення свинцю з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням Рb у вигляді комплексу з сульфарсазеном та цетилпіридиній хлоридом у фазу неіонної поверхнево-активної речовини Triton X-100.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНИЛАЛАНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЗОВАННОЙ СИСТЕМЫ ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛ – ПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

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

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65089, Одесса, ул. Дворянская 2; e-mail: alexch@ukr.net*

Смеси аминокислот являются эффективными добавками в производстве пищевых продуктов и фармацевтических препаратов. Поэтому одной из задач аналитического контроля производства аминокислотных препаратов является надежное определение этих биологически активных веществ в их смеси. Не менее важным остается разработка простых и экономически рентабельных тест-методов определения аминокислот. Этого требуют предварительные скрининговые обследования многочисленных объектов на содержание аминокислот. Применение в этих случаях таких физико-химических методов как капиллярный электрофорез, обращено-фазовая и катионообменная ВЭЖХ, часто экономически не оправдано и технически сложно.

Цель данной работы – разработка сорбционно-спектрофотометрической методики определения микроконцентраций фенилаланина в смеси аминокислот (аланина, глицина, лизина, аспарагиновой кислоты), после его предварительного сорбционного концентрирования и выделения с использованием диметилхлорсиланаэросила (**ДМХСА**) и последующего определения методом СДО. Решение указанной проблемы возможно с применением организованной системы (**ОС**) ДМХСА – полярный растворитель. Использование последней основано на сочетании экстракционного и сорбционного процессов для тонкого разделения веществ с близкими физико-химическими свойствами, а также применении современных сканер-технологий, цветометрии и СДО для прямого определения аминокислоты на поверхности полученных концентратов.

В статических условиях проведен сравнительный анализ основных параметров сорбции для аэросила А-300 и его гидрофобного аналога – ДМХСА, предварительно гидрофилизированного органическими растворителями полярного характера (этанол, ацетон, диметилсульфоксид, ацетонитрил), по отношению к водным растворам указанных аминокислот, различающихся гидрофобностью радикала и величинами изоэлектрической точки. Установлено, что слой растворителя-гидрофилизатора принимает активное участие в экстракционно-сорбционных процессах на поверхности ДМХСА, а гидрофильно-липофильный баланс молекул растворителя влияет на степень сорбции аминокислот. Анализ зависимостей степени сорбции аминокислот от pH с использованием ОС показал возможность выделения при $pH_{\text{опт.}}$ фенилаланина из смеси указанных аминокислот с последующим его определением непосредственно в фазе ОС методом СДО.

СОСТОЯНИЕ ПИЩЕВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

А.Н. Чеботарёв, Е.В. Бевзюк

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

Синтетические красители представляют собой широкий класс пищевых добавок, которые используются для обеспечения привлекательного внешнего вида, а также для компенсации потери натуральных цветов пищевых продуктов во время их обработки и хранения. В настоящее время синтетические красители используются значительно чаще, чем природные, однако в зависимости от концентрации они могут быть канцерогенами, мутагенами и аллергенами. Важным научно-прикладным аспектом исследования пищевых красителей в растворах является установление их физико-химических, кислотно-основных и других специфических характеристик. Например, значения констант ионизации (pK) являются основой для предсказания их реакционной способности. С другой стороны, в неводных растворителях с различными макрофизическими свойствами возможны изменения спектрофотометрических характеристик равновесных форм красителя, вызванные сольватохромией или таутомерией.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является изучение кислотно-основных и химико-аналитических характеристик пищевых азокрасителей тартразина, желтого «Солнечный закат», алюра красного и понсо 4R в водных и неводных растворах.

Методами спектрофотометрии и цветометрии исследованы кислотно-основные свойства пищевых азокрасителей. Определены константы ионизации функциональных групп в водных растворах красителей. Показано, что длины волн максимумов светопоглощения растворов азокрасителей в широком диапазоне кислотности среды изменяются мало, поэтому спектрофотометрические методы оценки кислотно-основных свойств красителей являются малоинформативными. Однако указанное выше не является препятствием методу цветометрии, что позволяет определить константы ионизации всех функциональных групп красителей, даже в случае существенного перекрытия спектров поглощения равновесных форм. Установлено, что в широком интервале кислотности доминирующими являются азо-формы красителей. Рассчитаны основные химико-аналитические характеристики азо-форм пищевых красителей в воде и органических растворителях. Выявлено, что молярные коэффициенты светопоглощения азо-форм красителей возрастают с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Предложены возможные схемы диссоциации функциональных групп пищевых азокрасителей красителей в водных растворах и построены диаграммы распределения их равновесных форм в зависимости от кислотности среды.

СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ БРОМФЕНОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО У ПРИСУТНОСТІ КАТІОННИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ PURO FLOCK 920 ТА ХІТОЗАН

Л.П. Жук, М.М. Алхімова, М.С. Прачова

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72; e-mail: alkhimova2011@yandex.ru

Встановлено зміну спектральних властивостей сульфоталеїнового барвника бромфенолового червоного (БФЧ) у присутності катіонних поліелектролітів: співполімера поліакриламіді Puro Flock 920 (PF 920) або поліаміносахариду хітозан (ХТ). БФЧ в області рН від 0,1 до 9,0 існує у розчині в двох іонних формах: HR^- при $\text{pH} < 5,8$, ($\lambda = 440\text{nm}$) та R^{2-} при $\text{pH} > 8,0$, ($\lambda = 574\text{nm}$).

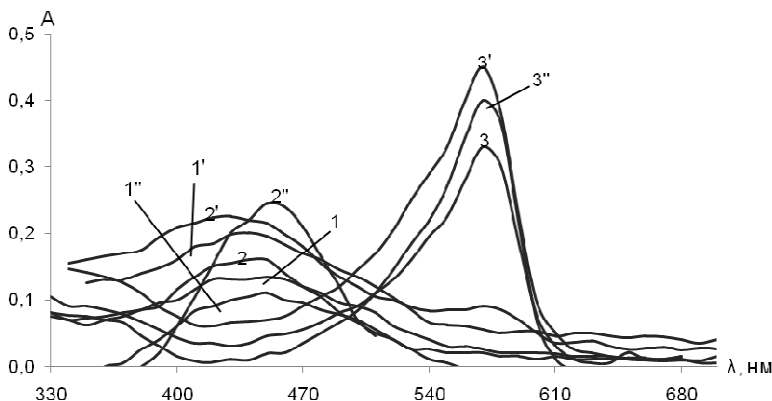


Рисунок. Спектри поглинання розчинів БФЧ (1-3), БФЧ-PF 920 (1'-3') та БФЧ-ХТ (1''-3'') при значеннях рН середовища: 0,1 (кр. 1-1''); 4,1 (кр. 2-2''); 9,1 кр. (3-3''). $C_{\text{БФЧ}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{PF920}} = 4 \cdot 10^{-3}$ г/мл, $C_{\text{ХТ}} = 2 \cdot 10^{-6}$ г/мл, $l = 1$ см

При введенні у розчини барвника PF 920 або ХТ в кислій області спостерігається згладжування двох максимумів спектра поглинання (рис.). В області рН від 2 до 6 наявність у розчинах БФЧ приводить до незначного зміщення максимуму смуги поглинання барвника гіпсохромного в присутності PF 920 або батохромного в присутності ХТ. Змінюється і інтенсивність поглинання. Оптична густина БФЧ в присутності обох поліелектролітів збільшується в усьому вивченому діапазоні кислотності.

Зазначені зміни свідчать про взаємодію барвника з поліелектролітами та утворення аддуктів, що може бути використано для створення нових аналітичних систем в широкому інтервалі кислотності середовища.

КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ДЕТЕКТУВАННЯ РУТЕНІЮ НА ПІНОПОЛІУРЕТАНІ ЯК АЛЬТЕРНАТИВА ДЛЯ КІЛЬКІСНОГО ІНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ВИЗНАЧЕННЯ

С.М. Худякова, А.Р. Швиденко

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

Рутеній, сполуки та матеріали, що містять даний елемент (сплави, каталізатори, порошки, оксидні плівки, покриття), володіють низкою цінних та специфічних властивостей. Завдяки цьому їх успішно використовують у різних галузях сучасної техніки: мікроелектроніці, радіо- та електротехніці, авіа- та ракетобудуванні. Сплав рутенію з платиною застосовується в паливних елементах штучних супутників Землі, а сплави з лантаном, церієм, скандієм, ітрієм мають властивості надпровідників. Комплекси Рутенію є перспективними хіміотерапевтичними агентами для лікування раку, оскільки вони менш токсичні та мають вибіркочу дію на пухлини.

Селективне виділення Рутенію з технологічних розчинів та його подальше визначення залишається актуальною аналітичною задачею. Використання сорбентів різної природи в рутинному аналізі в значній мірі обумовлено впровадженням дешевих способів визначення даного металу у фазі сорбенту. У даній роботі обрано пінополіуретан (ППУ) як матрицю-носіє, а як її модифікатор – 3-феніл-2,6-димеркапто-1,4-тіопірон (ФДТ). Імобілізацію даного реагенту з 0.5 мМ розчину на ППУ проводили у кислому середовищі (рН 3) за наявності 1% нПАР – ОП-7. За цих умов сорбційна ємність ППУ за ФДТ склала 28.2 мкмоль/г. Сорбент вміщували у пластиковий медичний шприц та здійснювали 20 прокачувань аналіту по 5 мл кожне через таблетку сорбента масою 5 мг (метод пульсуючої колонки). За 8 хв вилучали практично 100% Ru(IV) в інтервалі концентрацій 0.1–2.6 мкг/мл у разі кімнатної температури та фонового електроліту – суміші 2 М HCl + 4 М NaCl. При цьому забарвлення сорбенту змінювалось від жовтого до оранжевого та було стійким декілька місяців. Визначено сорбційну ємність системи ППУ–ФДТ за Ru(IV): 25.4 мкмоль/г. Таким чином, можна стверджувати, що у фазі сорбенту утворюється сполука з молярним співвідношенням ФДТ:Ru(IV)=1:1. Це узгоджується з комплексоутворенням у розчині, на відміну від окисно-відновного процесу, який домінує в реакції Ru(IV) з метилпохідним ДТ. Видимі кольорові зміни поверхні сорбенту за рахунок вилучення даного йону було оцінено для цифрових зображень, отриманих за допомогою планшетного сканера. Кольориметричні дані у форматі RGB використовували для отримання аналітичних кривих. Найбільш чутливим до зміни концентрації Ru(IV) виявився G-канал. Висушування таблеток ППУ–ФДТ після сорбції аналіта сприяло хорошій відтворюваності інтенсивності забарвлення сорбату і, відповідно, яскравості G-каналу для відсканованих зразків. Залежність даної величини від концентрації Ru(IV) в інтервалі 0.1–2.6 мкг/мл у 5 мл проби описується прямою: $y = -(27.46 \pm 0.35) + (153.40 \pm 1.26)x$, $R^2 = 0.993$; межа визначення дорівнює 0.027 мкг/мл. Правильність та відтворюваність розробленої експресної та чутливої методики підтверджена методом „введено-знайдено”. Методика успішно апробована в аналізі інтерметалідів.

ИНДИКАТОРНЫЕ АДсорбЕНТЫ для ФИЛЬТРОВ ПОДГОТОВКИ ГАЗОВЫХ ПРОБ

Р.Е. Хома^{1,2}, А.А. Эннан², Р.М. Длубовский²

¹ Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; email: rek@onu.edu.ua

² Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина;
e-mail: eskvar@ukr.net

Как известно [1-6], в целях расширения возможностей анализа многокомпонентных газовых смесей и защиты поверхности чувствительных элементов газоанализаторов, нередко производится предварительная подготовка газовой пробы, заключающаяся в пропускании анализируемой газовой смеси через специальные фильтры, содержащие адсорбенты, селективно поглощающие мешающие компоненты. В таких фильтрах неизмеряемые компоненты удаляются в слое пористого носителя (силикагель, фарфор, шамот, пемза, стекловата и т.п.), пропитанного хмреагентами. Опыт эксплуатации таких фильтров показал, что они имеют ряд недостатков и не всегда удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к подобного рода устройствам.

Нами разработаны адсорбенты нового поколения, обладающие рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционными: они обладают большей поглотительной способностью, не отравляются парами воды, работают в широком диапазоне значений температур и влажности анализируемых газовых смесей, нетоксичны. Еще одним важным отличием является свойство гранул поглотителя изменять свой первоначальный цвет в процессе поглощения того или иного удаляемого газа.

Индикаторные свойства указанных адсорбентов связаны с наличием четкого цветового перехода, обусловленного образованием окрашенных продуктов реакции при поглощении мешающих примесей активными центрами. Этот переход легко визуально фиксируется сквозь прозрачную стенку корпуса фильтра в любой момент времени эксплуатации адсорбента, что значительно облегчает решение вопроса его своевременной замены. Основой для таких поглотителей являются макропористые аниониты и катиониты на основе пористых сополимеров стирола и дивинилбензола. Для придания необходимых хемосорбционных и колористических свойств, иониты подвергались химической модификации, в процессе которой в их состав вводились легко окисляемые в газовой фазе неорганические анионы, катионы переходных металлов, органические кислотно-основные индикаторы и другие соединения, вступающие в реакции окисления-восстановления, комплексообразования, солеобразования и нейтрализации, сопровождающиеся изменением цвета гранул адсорбента. Например, при введении в состав активного центра анионита анионов-восстановителей (I^- и Br^-) сорбент приобретает способность эффективно улавливать и газы и пары, обладающие окислительными свойствами, такие как озон, фтор, оксид азота (IV) и галогены. При этом анионы (I^- и Br^-) окисляются до свободного состояния. Для усиления контрастности цвето-

вого перехода на поверхности гранул ионита могут быть иммобилизованы органические соединения, резко изменяющие свой цвет при взаимодействии с продуктами реакций, например, при поглощении хлора анионитом в бромидной форме, выделяющийся молекулярный бром взаимодействует с молекулами флуоресцеина, иммобилизованного на внешней поверхности гранул адсорбента, образуя тетрабромфлуоресцеин красного цвета.

Путем введения в состав активного центра анионита анионов-окислителей (BrO_3^- , IO_3^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) получены адсорбенты, эффективно поглощающие газы, обладающие электронодонорными свойствами (например, SO_2 и NO), с образованием окрашенных продуктов реакции. Анионит, содержащий в качестве ионогенных групп первичные, вторичные и третичные аминогруппы ($=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ и ^+N , соответственно), поглощает такие кислые газы как HCl , HF и HCN , SiF_4 , SO_2 и NO_2 , а также галогены. Иммобилизация на поверхности гранул анионита кислотно-основного индикатора, позволяет получить отчетливую индикацию "срабатывания" сорбентов. Катиониты в форме ионов переходных металлов могут быть использованы в качестве индикаторных селективных и групповых поглотителей различных газов. Так, к примеру, кобальтсодержащий анионит эффективно адсорбирует аммиак и амины из газовой фазы с образованием аминок комплексов, окрашенных в коричневый цвет, а медьсодержащий катионит поглощает газообразный сероводород с образованием черного сульфида меди.

В заключение необходимо отметить, что вопрос о применимости адсорбентов в системе подготовки газовой пробы для того или иного газоанализатора должен рассматриваться отдельно в каждом конкретном случае, и зависит от диапазона концентраций измеряемого и удаляемого компонентов, объема пробы, допускаемой погрешности и ряда других факторов, влияние которых требует дополнительного исследования.

1. Jimnez I., Villa A., Calveras A.C., Morante J.R. Gas-sensing properties of catalytically modified WO_3 with copper and vanadium for NH_3 detection // *IEEE Sensors Journal*. – 2005. – Vol. 5, No 3. – P. 385 – 391.
2. Bugayova M.E., Koval V.M., Lashkarev G.V., Lazorenko V.I., Karpina V.A., Khranovskyyet V.D. The gas sensors based on zinc oxide (The review) // *Sensor electronics and micro-system technology*. – 2005. - No. 3. – P. 34-42.
3. Rouchet R., Rosini S., Vitter G., Siebert E. Solid-state hydrogen sensor based on acid-doped polybenzimidazole // *Sensors and Actuators B*. – 2001. – Vol. 76, No 1-3. – P. 610-616.
4. Таланчук П.М., Голубков С.П., Маслов В.П. Сенсоры в контрольно-измерительной технике. – К.: Техника, 1991. – 175 с.
5. Каловода Р., Зыка Я., Штулик К. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

КОНЦЕНТРУВАННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ Nd(III) НА ПРИРОДНІЙ ТА Н-ФОРМІ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Е.Т. Стечинська¹, В.О. Василечко^{1,2}, Г.В. Гришук¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, 79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6;

²Львівський торговельно-економічний університет, 79011, Львів, вул. Самчука, 9. e-mail: millist10@gmail.com

Лантанойди – унікальні, дуже подібні між собою важкороздільні рідкісні елементи, для виявлення та кількісного визначення яких немає достатньої кількості високочутливих селективних методик. Неодим – один із найпоширеніших елементів церієвої підгрупи лантанойдів. Вміст його в земній корі становить $2,5 \cdot 10^{-5} \%$, в морській воді – $9,2 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Разом з іншими РЗЕ церієвої підгрупи Nd міститься в мінералах: монациті, бестнезиті (до 20% Nd₂O₃), ліпариті. Методи визначення Неодиму потребують попередньої пробопідготовки, яка, зокрема, включає концентрування, розділення та вилучення РЗЕ. Існує також проблема вилучення рідкісних металів із техногенних розчинів. В останні роки для концентрування і розділення лантанойдів все частіше використовують метод твердофазової екстракції [1-3].

Перспективними сорбентами для концентрування Неодиму є природні цеоліти, які на відміну від багатьох природних алюмосилікатів, виявляють високу сорбційну здатність при низькій концентрації речовини, яка сорбується, стійкість до агресивних середовищ, високу сорбційну ємність, вибірковість. В динамічних умовах методом твердофазової екстракції було досліджено сорбційні властивості природного та кислотномодифікованого закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Nd(III). Встановлено, що ефективність сорбції Nd(III) суттєво залежить від кислотності розчинів та попередньої термічної обробки зразків клиноптилоліту. Максимальна сорбційна ємність природної та Н-форми цеоліту спостерігається в нейтральних розчинах Nd(III) і становить 1810 та 3130 мкг/г сорбенту, відповідно. В розчинах з рН 6,5-7,5 слідові кількості Nd(III) існують у вигляді катіонних форм аква-комплексів $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ та катіонних гідросокомплексів $[\text{Nd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, $[\text{Nd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$. Хоча сорбційна ємність клиноптилоліту залежить від температури попередньої термічної обробки його, проте Nd(III) найефективніше сорбується на непрожарених зразках природної та Н-форми цеоліту. Для забезпечення сталості рН, йонної сили розчину, а отже поліпшення метрологічних характеристик методики доцільно використовувати буферний розчин. З цією метою апробовані буферні розчини різної природи. Найкращі результати одержані під час використання трисбуферного розчину. Найефективнішими десорбентами Nd(III) з клиноптилоліту є (2,5–7,5) М розчини HNO₃, H₂SO₄ та H₃PO₄, які забезпечують практично 100 % вилучення лантанойду з цеолітної матриці. Досліджено вплив макрокомпонентів вод на сорбцію Nd(III) на клиноптилоліті.

1. Tan X., Ren X., Chen C., Wang X. *Trend. Anal. Chem.* 2014. Vol. 208. №10. P. 2293-2298.

2. Fisher A., Kara D. *Anal. Chim. Acta.* 2016. Vol.935. P. 1-29.

3. Vasylechko V.O., Gryshchouk G. V., Zakordonskiy V.P., Vyviurska O., Pashuk A.V. *Chemistry Central Journal.* 2015. Vol.9. Issue 1:45 (7 p.).

ІОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АМФОТЕРНИХ ПАР

Р.Є. Дорошенко, М.О. Мироняк, В.І. Ткач

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
49005, Дніпро, пр. Гагаріна, 8; e-mail: mari_mir@i.ua*

Амфотерні поверхнево-активні речовини (ПАР) використовуються в якості со-ПАР в рецептурах якісних косметичних засобів для пом'якшення дії основних компонентів, що забезпечують піноутворюючу та миючу здатність - аніонних ПАР. При цьому з одного боку покращується якість піни (збільшується її щільність та «тривалість життя»), а з іншого - амфотерні ПАР захищають шкіру і волосся від пересушення, подразнення, пом'якшують, надають волоссю шовковистості.

В останній час багато виробників гігієнічних засобів замість аніонних ПАР активно використовують амфотерні поверхнево-активні речовини, і, зокрема, кокамідопропілбетаїн (лаурамідопропілпропілбетаїн) - речовину, що призначена для м'якого очищення шкіри та волосся, та використовується як підсилювач піни у шампунях, емульгатор, загущувач, антистатик та антисептик. Цей інгредієнт входить до складу шампуней, гелів для душа, засобів для ванн, рідкого мила для рук, кондиціонерів та бальзамів для волосся, зубних паст, гелів для вмивання, піноміючих засобів для дітей. В миючих засобах він може використовуватись в якості основної ПАР, або як добавка до інших поверхнево-активних речовин для покращення характеристик косметичного продукту.

Кокамідопропілбетаїн (КПБ), як амфотерна поверхнево-активна речовина, в залежності від зовнішніх умов, може проявляти властивості аніоноактивної речовини, тобто добре очищувати, але при цьому не мати негативного впливу на організм, як інші відомі аніонні ПАР. Тому можливою є розробка нешкідливих засобів для догляду за ротовою порожниною (наприклад, зубної пасти), де замість токсичних алкілсульфатів (лаурил- та лауретсульфату) буде використано саме КПБ.

Зважаючи на широке використання цієї сполуки в різних промислових зразках косметичної продукції, актуальним питанням є розробка способів кількісного визначення вмісту даної ПАР в косметичній продукції.

В якості методу визначення кокамідопропілбетаїну нами запропоновано використовувати пряму потенціометрію з використанням іон-селективних електродів, оборотних до визначуваної речовини.

В якості протіону було обрано аніон 12-молібдодифосфатної гетерополікислоти, як розчинники для мембран плівкових електродів було використано похідні фталевої кислоти – діоктил- та дибутилфталат.

Було проведено дослідження впливу різних чинників (якісний склад мембрани, вміст електроноактивної речовини, тип розчинника, кислотність досліджуваного розчину) на характеристики іон-селективних електродів.

На основі отриманих експериментальних даних, було визначено оптимальні умови роботи іон-селективного електроду, що дає можливість розробити іонометричну методику визначення КПБ в промисловій продукції.

ЗЕЛЕНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ РОЗКЛАДУ ЕСТЕРІВ ЗА ДОПОМОГОЮ 4-ГІДРОКСИСТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ

Ю.П. Жукова^{1,2}, Я.І. Студеньк¹, Р.Т. Марійчук²

¹*ДВНЗ „Ужгородський національний університет”,
88000, вул. О.Фединця 53/1, Ужгород, Україна*

²*Пряшівський університет, 08001,
вул. 17-го Листопада 1, Пряшів, Словаччина
e-mail: yulyazhukova@i.ua*

Естери органічних кислот та спиртів (складні ефіри) широко поширені в природі та промисловості. Їх застосовують при виробництві харчових продуктів, косметичних засобів, розчинників лако-фарбових матеріалів, палив двигунів внутрішнього згоряння та ін. При виробництві, та з часом, естери здатні розкладатись з утворенням кислот, внаслідок протікання різноманітних процесів, зокрема, гідролізу, що погіршує властивості продукції. Увагу привертає і проблема розробки надійних методів дослідження ефективних видів альтернативних палив, а саме тих, які містять згадані речовини, і для яких вміст кислот («кислотне число») є важливим критерієм якості.

Нами запропонований простий та доступний «зелений» титриметричний метод визначення ступеню розкладу естерів у різних об'єктах із застосуванням як індикаторів мероціанінових - 4-гідроксистирілових барвників та спиртових середовищ, що не містять небезпечних чи токсичних розчинників (толуол, диетилловий етер, тощо). Гідроксистирілові барвники з числа похідних 1,3,3-триметил-3Н-індолю, алкілбензтіазолію, 4-піридинію, та 2- і 4- хінолінію здатні змінювати колір внаслідок депротонування (дисоціації) зі зсувом максимумів поглинання більш як на 100 нм та близько двократним зростанням молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Модифікація гетероциклічного та фенольного фрагментів забезпечує одержання форм барвників, що відрізняються за значеннями pK_a в діапазоні від 5 до 10, а також дозволяє отримувати індикатори, які проявляють значні сольватохромні зміщення. Досліджені особливості та розподіл барвників у двофазних системах використано для розробки титриметричної методики визначення карбонових кислот у їх естерах.

Порівняно з відомими методиками визначення ступеню розкладу естерів можна відмітити ряд переваг розробленої, зокрема, низька токсичність та безпечність реагентів, простота, низькі концентрації, чітке встановлення точки кінця титрування, широке коло придатних об'єктів аналізу. Правильність отриманих результатів перевіряли за методами «введено-знайдено» та стандартним потенціометричним. Відносне стандартне відхилення результатів при застосуванні санті-децимолярних розчинів калій гідроксиду лежить в межах: $S_r=0,002 - 0,01$; $n=5$; $P=0,95$.

Дослідження було виконане за підтримки Міжнародного Вишеградського Фонду (номер контракту 51600463).

ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОСУЛЬФАТУ

А. Ю. Трохименко, О. А. Запорожець

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

Тіосульфати натрію і амонію застосовують у текстильній та целюлозно-паперовій промисловості при відбілюванні тканин і паперу як відновники; у фотосправі як фіксаж; у гірничодобувній промисловості як альтернатива ціанідному вилуговуванню срібла і золота; в харчовій промисловості як регулятор кислотності (харчова добавка Е539); в медицині як антидот при отруєннях алкоголем, важкими металами, ціанідами, солями йоду і бромом, а також при лікуванні алергічних захворювань, артриту, невралгії, деяких захворювань шкіри.

Відомими є методики 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 трійодиду спектрофотометрично чи у формі молекулярного йоду твердофазно-спектрофотометрично на поверхні пінополіуретану.

Метою даної роботи є розробка методик йодометричного ТСФ визначення тіосульфату із застосуванням прямої і непрямой йодометрії.

З використанням індикаторної системи I_2 -пінополіуретан розроблено кілька варіантів методик твердофазно-спектрофотометричного методу визначення тіосульфату шляхом: 1) окиснення аналіту розчиненням у воді йодом до тетратіонату, сорбції надлишку йоду пінополіуретаном і детектуванням окисника на поверхні сорбенту; 2) окиснення тіосульфату твердофазним йодом, іммобілізованим на поверхню пінополіуретану, до тетратіонату і детектуванні залишку йоду на поверхні сорбенту; 3) окиснення тіосульфату розчиненням у воді йодом у присутності формальдегіду до сульфату і сірки, сорбції надлишку йоду пінополіуретаном і його детектуванні на поверхні сорбенту; 4) окиснення тіосульфату твердофазним йодом, іммобілізованим на поверхню пінополіуретану у присутності формальдегіду до сульфату і сірки і детектуванні залишку йоду на поверхні сорбенту; 5) окиснення тіосульфату йодатом до сульфату, наступного додавання до реакційної суміші надлишку йодиду і детектування надлишку окисника на поверхні сорбенту.

У роботі порівняно метрологічні характеристики запропонованих варіантів методик твердофазно-спектрофотометричного визначення тіосульфату з використанням портативного кольориметра, настільного сканера і цифрового фотоапарату. Серед іншого, зроблено висновок, що використання твердофазного йоду, як окисника тіосульфату, є надійнішим порівняно з розчинним йодом з огляду на усунення його леткості.

КОМПЛЕКСИ МЕТАЛІВ З НЕНАСИЧЕНИМ ГЕТЕРОПОЛІАНІНОМ ФОСФОРУ СТРУКТУРИ КЕГГІНА В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

О. М. Трохименко

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; trohimenko@univ.kiev.ua*

Гетерополікомплекси фосфору структури Кеггіна $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ де Р – центральний атом комплексу, М – Mo(VI) чи W(VI) це периферійні атоми комплексу, застосовують у класичних фотометричних методах визначення різних форм фосфору після відповідної пробопідготовки об'єктів аналізу.

Максимум світлопоглинання $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ знаходиться при 310 нм ($\epsilon_{310}=1,2 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{см}^{-1}$). Оскільки розчин гетерополіаніону містить надлишок молібдату (відповідно вольфрамату), необхідний для його утворення, які також поглинають в УФ-ділянці спектру, фосфор(V) можна визначати лише при довжинах хвиль $>345 \text{ нм}$ з набагато меншою чутливістю. Оптимальне рН утворення ГПК фосфору структури Кеггіна близько 1, однак, навіть за цих умов і у присутності надлишку ліганду $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ знаходиться у рівновазі з ненасиченим моноакантним $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, що є пентадентатним лігандом по відношенню до металів, здатних до октаедричної координації. При цьому шосте координаційне місце біля металу займають оксо-, гідроксо- або акваліганд чи навіть аніон мінеральної кислоти, що використовується для створення оптимальної кислотності середовища.

Мета роботи – узагальнення даних щодо застосування комплексів металів з гетерополіаніоном фосфору структури Кеггіна для визначення форм фосфору та металів, що здатні входити до складу згаданих комплексів.

Порядок зливання реагентів та час витримування розчинів впливають на швидкість утворення комплексів металів з гетерополіаніоном фосфору структури Кеггіна, іноді – на їхній склад. Оптимальним порядком зливання розчинів є такий: до розчину фосфору у формі ортофосфату додають розчин молібдату у певному мольному надлишку, створюють оптимальну кислотність середовища для формування пентадентатного ліганду $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ і далі додають розчин відповідного металу.

Розглянуто застосування комплексів металів з $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ в аналізі:

1. Фотометрія для визначення форм фосфору, у тому числі з попереднім екстракційним чи сорбційним (пінополіуретан) концентруванням та наступним детектуванням аналітичного сигналу у фазах концентрату чи реекстракту.
2. Фотометрія на поверхні пінополіуретану для визначення відновників, що здатні частково відновлювати Mo(VI) до Mo(V) у складі згаданих комплексів.
3. Атомна абсорбція для визначення фосфору у складі комплексів металів з гетерополіаніоном за аналітичною лінією відповідних металів (Bi, Fe, Ti, Sb тощо).
4. ЯМР спектроскопія для визначення Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Nb(V), V(V) тощо за площею піків сигналу ЯМР ^{31}P згаданих вище комплексів.

КХЗ – ІНСТРУМЕНТ ДЛЯ СПРИЯННЯ МІЖНАРОДНОМУ СПІВРОБІТНИЦТВУ В ГАЛУЗІ МИРНОГО ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЇ

Н.І. Смик

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

Конвенція про заборону розробки, виготовлення, накопичення та застосування хімічної зброї (ХЗ) та його знищення (КХЗ) це перший договір в галузі роззброєння, що включає графік ліквідації цілого класу зброї масового знищення. Контроль процесу знищення ХЗ проводить спеціально створена в 1997 році міжнародна Організація по забороні хімічної зброї (ОЗХЗ, на сьогодні об'єднує 190 країн). Першочергове значення надається необоротності процесу знищення ХЗ а також безпеці населення й навколишнього середовища.

КЗХ встановлює обмеження на міжнародну торгівлю токсичними хімічними сполуками та прекурсорами, які можуть бути використані для виготовлення зброї, а також передбачає інспекції об'єктів, де ці речовини виготовляються, переробляються або споживаються. Необхідність жорсткого надзору за комерційною та промисловою діяльністю обумовлена тим, що велика кількість хімічних речовин має подвійне призначення. Тобто, окрім легального використання в промисловості, вони можуть бути застосовані у виробництві ХЗ. Наприклад, тіодигликоль є компонентом чорнила та, водночас, є прекурсором отруйних речовин (ОР) на основі іприту.

В контексті економічного та технологічного розвитку КХЗ підкреслює право кожної країни-учасниці застосовувати останні досягнення хімічної науки в мирних цілях, зокрема для розвитку промисловості, сільського господарства, медицини, фармацевтики та ін. Для забезпечення цього права ОЗХЗ реалізує ряд міжнародних програм: Програма партнерства, Курс Розвитку Аналітичних Навичок, Програма Підтримки Конференцій, Програма Дослідницьких Проектів, Програма Підтримки Стажувань, Програма Допомоги Лабораторіям, Програма Обміну Обладнанням та інші.

Міжнародне співробітництво розвивається в різних напрямках – від фінансування хімічних досліджень до гарантування юридичної підтримки; від розробки та вдосконалення лабораторного потенціалу до спеціалізованих стажувань та навчання спеціалістів з країн, що розвиваються, і має на меті сприяння міжнародній безпеці і стабільності, загальне та повне роззброєння і глобальний економічний розвиток.

<https://www.opcw.org>

Гібридні, комбіновані та
хроматографічні методи аналізу

Hybrid, combined and
chromatographic methods of analysis

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПОЛЯРНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ В АДсорбЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Николенко Н.В., Манзюк М.В.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», 49005, Днипро, пр. Гагарина, 8; e-mail: n_nikolenko@ukr.net

Хроматографическое разделение в ВЭЖХ основано на селективности сорбента и различии в термодинамических свойствах разделяемых веществ в системе сорбент-элюент. Коэффициент селективности (а) варьируют, как правило, путем изменения состава подвижной фазы [1]. При этом, чем меньше достигаемые величины а, тем большие требования предъявляются к эффективности колонки (число теоретических тарелок возрастает до 100 тыс. и более). Поэтому выбор неподвижной фазы с достаточно большим коэффициентом селективности разделяемых соединений до сих пор остается актуальной задачей ВЭЖХ.

В адсорбционной хроматографии на полярных адсорбентах (силикагеле, оксиде алюминия и др.) удерживание компонентов пробы обусловлено преимущественно их взаимодействием с гидроксильными группами и образованием водородных связей. В настоящее время установлен целый ряд эмпирических правил, согласно которым адсорбция увеличивается с ростом полярности молекул адсорбата. Теоретическое обоснование таким корреляциям, по нашему мнению, можно дать с позиций модели адсорбции с зарядовым контролем [2]. Согласно этой модели, прочность водородных связей в адсорбционном и сольватационном комплексах может быть описана взаимодействием атомов с наибольшими эффективными зарядами. В том случае, если взаимодействие наибольших по величине и противоположных по знаку зарядов (Q) двух рядом расположенных атомов преобладает над вкладом всех остальных взаимодействий зарядов и мультипольных элементов, энергия адсорбции

$$E = \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}} - \frac{Q_2 Q_3}{r_{23}} - \frac{Q_1 Q_3}{r_{13}}$$

равна: , где индексами 1, 2 и 3 обозначены, соответственно, адсорбент, адсорбат и растворитель.

Проведенные нами исследования показали, что угловой коэффициент зависимостей $E(Q_2)$ определяет селективность адсорбентов при использовании их в качестве неподвижной фазы в жидкостной хроматографии. Впервые показано, что коэффициент селективности определяется соотношением эффективных зарядов адсорбента, элюента и разделяемой пары соединений:

$$\alpha = \exp \left(\frac{Q_1}{r_{12}} - \frac{Q_3}{r_{23}} \right) \Delta Q_{НК}$$

Предложенная модель позволяет объяснить различие в поверхностных свойствах как разделяемых соединений, так и адсорбентов, и может иметь практическое применение в ВЭЖХ.

1. Snyder L.R., Glajch J.L., Kirkland J.J., J. Chromatography, 1981, 218, P.299-326.

2. Николенко Н.В., Таран И.Б., Плаксиенко И.Л. и др., Коллоидн. журн., 1999, Т.61, С.525-529.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ И УСТАНОВЛЕНИЕ ФОРМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКИХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

М.В. Горбань, М.В. Милюкин

Институт коллоидной химии и химии воды

им. А.В. Думанского НАН Украины,

03680, Киев, бул. акад. Вернадского, 42; e-mail: m_milyukin@mail.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – это опасные и распространённые органические загрязняющие вещества окружающей среды [1]. Вследствие своей гидрофобности в природной воде они ассоциируются с взвешенными частицами и вместе с ними могут переноситься на значительные расстояния [2]. Поэтому изучение дисперсно-фазового распределения ПАУ в водных системах является важной эколого-аналитической задачей. Легкие ПАУ, в состав которых входит от 2 до 4 ароматических колец, обладают лучшей растворимостью в воде, большей летучестью и меньшей токсичностью по сравнению с тяжелыми ПАУ (5, 6 конденсированных ароматических колец).

Цель данного исследования состоит в определении концентраций и установлении физических форм распределения 10 легких ПАУ (нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен) в природной воде р. Днепр в районе г. Киева в течение 2011–2013 г.г.

Общие концентрации легких ПАУ составили 5.5–287.4 нг/дм³. При этом зафиксировано преобладание нафталина, фенантрена и флуорантена. Установлено, что больше половины легких ПАУ пребывает в связанном состоянии с взвешенными частицами, усредненно: 39 % — на тонкой (размер частиц >0.45 и < 16–24 мкм) и 19 % — на грубой фракциях (>16–24 мкм). На долю водной фазы приходится в среднем 42 % легких ПАУ.

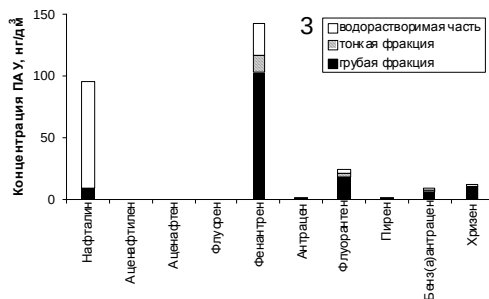


Рис. 1. Дисперсно-фазовое распределение индивидуальных легких ПАУ в природной воде р. Днепр в одной из точек отбора.

1. Милюкин М.В., Гончарук В.В. Химический мониторинг органических экотоксикантов в водных системах. Київ: Наукова думка, 2016, 312 с.

2. Heemken O.P., Stachel B., Theobald N., Wenzlawiak. Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2000, 38, P. 11–31.

ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ БЕНЗОФЕНОНІВ

В.М. Левчик, М.Ф. Зуй

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

Бензофенони, дифенілкетони – це органічні сполуки, які використовують в якості УФ - фільтрів, стабілізаторів, консервантів, фіксаторів запаху. Для запобігання негативної дії сонячних променів ці сполуки додають до складу косметичних, фармацевтичних, парфумерних засобів, деяких продуктів харчування. При застосуванні таких продуктів бензофенони можуть потрапляти в довкілля і накопичуватися в живих організмах. Токсикологічні характеристики дифенілкетонів вивчені мало, але останні дослідження показують, що бензофенони виявляють негативний вплив на здоров'я людини. Вони можуть викликати свербіння та інші алергічні реакції, токсично впливають на ендокринну і репродуктивну системи.

Аналіз бензофенонів у довкіллі та біологічних зразках включає методи попереднього концентрування та розділення в поєднанні з хроматографічними методами визначення. Однак використання класичної екстракції має ряд недоліків, основними з яких є використання великих кількостей органічних розчинників, трудомісткість, невисокі коефіцієнти концентрування. Альтернативою рідинній екстракції може бути твердофазна мікроекстракція (ТФМЕ), в якій не використовують токсичні розчинники, потрібні малі кількості зразків, має високі коефіцієнти концентрування.

В роботі досліджені і порівняні ТФМЕ покриття: карбоксен/полідиметилсилоксан, полідиметилсилоксан, карбоксен/дивінілбензол/полідиметилсилоксан. Були оптимізовані умови ТФМЕ бензофенонів: час встановлення рівноваги, час десорбції, час екстракції, сольові добавки, рН і температура сорбції. Найбільш повно бензофенони вилучались на карбоксен/дивінілбензол/поліди-метилсилоксановому покритті.

Розроблені методики ТФМЕ концентрування бензофенонів в поєднанні з ГХ/ПІД визначенням були використані для аналізу природних вод та сечі. Отримані результати свідчать про достатню точність та правильність розроблених методик.

USING AZODERIVATION REACTION TO DETERMINE THE 1,1,1-TRIFLUOROTOLUENE BY MEHODS HPLC

I.M. Maga

*Uzhgorod regional state laboratory of veterinary medicine,
39 Minajska sr. Uzhgorod, 88000, ivan-maga@mail.ru*

The 3-trifluoromethylphenoles (TFT) is the product of biodegradation of many pesticide active ingredients: Threflane, Fusiladb, Halaxitip etc, which have or have had wide application in agriculture for the cultivation of various crops. TFT under normal conditions is a yellow liquid with a TFT under normal conditions is a yellow liquid, melting point -29°C , boiling point 102°C , density 1.199 g/mL , refractive index 1.486 (at 25°C). In addition to pesticides, TFT is an intermediate commonly used in the synthesis of dyes, pigments, pharmaceuticals, and other important products. TFT has toxic and carcinogenic properties. To convert TFT into the hydrophobic form and improve its metrological characterization, the derivatization reaction with 4-nitrophenyldiazonium cation was used which results in the formation of TFF azo compound. The formation of azoderivate largely depends on the pH of the medium. To study this effect, the derivatization reaction was performed in a wide range of hydrogen ion concentration: of 2.8 to 13.1 pH. Important for the formation of TFT azo compound is the reagent concentration. To study this impact, a series of experiments was performed, with the concentration of diazonium cation varied from 1 to 30 -fold amount relative to the TFT amount. The IR spectra were recorded by Abatop (Nicolatt, USA) spectrometer with KBr pellets. Liquid chromatography was carried out using Perkin-Elmer (USA) chromatograph with a spectrophotometer detector. A stainless steel column ($250\times 4.6\text{ mm}$) was filled with "Silasorb C18". The chromatography was performed in isocratic elution mode: mobile phase content acetonitrile : water = $2 : 1$; flow rate $1.1\text{ cm}^3/\text{min}$;

$\lambda = 382\text{ nm}$; sample input $20\text{ }\mu\text{L}$. The chromatography results were processed using the "Multichrom" and "Millenium" software. For extraction and retrieval of azoderivate, several organic solvents (hexane, toluene, o-xylene, dichloromethane, chloroform, dichloroethane, ethyl acetate, butyl acetate, isoamyl acetate) were studied. The best extragents were dichloromethane and chloroform. For practical purposes, chloroform was used. The extract was examined chromatographically. The retention time was 7.8 minutes; single symmetrical peak was observed indicating that no imposition of impurities occur, which otherwise would prevent the determination. The azo derivate was preparatively isolated. The solid residue – azo derivatives TFT – was analyzed for the content of carbon, fluorine, hydrogen and nitrogen. Elemental analysis confirmed the azo derivatives composition. The structure of synthesized azo derivatives was also confirmed by IR- spectroscopy.

The linear dependence of the chromatographic peak area on TFT concentration was observed in the range 20 - 4800 mg/dm^3 . Based on these data, the methods to determine BA in soils and wastewater using high performance liquid chromatography were developed and tested on model samples and real objects. The metrological processing of the results was made. This simple, sensitive and accurate method provides an alternative way to rapidly analyze and monitor BA in soils and wastewater samples. The method, if suitably modified, can be used to determine the BA and other objects at some refinement analysis techniques.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КАТАЛІТИЧНОГО ФОТООКИСНЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В МЕТОДІ ВИЗНАЧЕННЯ ХСК

С.Ю. Кельїна¹, Ю.М. Дєдков²

¹Черноморський національний університет імені П. Могили,
54003, Миколаїв, вул. 68 Десантників, 10; e-mail: sk21@rambler.ru

²Московский государственный областной университет, Москва,
105005, ул Радио, д.10а

У повідомленні представлені результати вивчення фотокаталітичної системи нано-TiO₂ -УФ-K₂Cr₂O₇. Фотокаталізатором у ній є нано-TiO₂ (титанія, виробник Degussa, марки P25). У цьому напівпровіднику окиснювачем є позитивні вакансії – дірки (потенціал окиснення досягає 3,5 В), які утворюються при переході електронів із зони валентності в зону провідності при опроміненні фотонами UV-діапазону.

Для запобігання процесу рекомбінації електронів і дірок у систему вводиться поглинач електронів – K₂Cr₂O₇, який при рН, близьких до 0, має потенціал менший, ніж дірки ($\Phi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,36 \text{ В}$), тому не окиснює компоненти вод. При цьому кількість поглинених електронів еквівалентно кількості окисненої дірками органічної речовини, що дає можливість кількісно визначати вміст відновників у системі за зміною концентрації дихромат-іонів.

Експерименти проводилися в спеціально розробленому реакторі. Він складався з реакційної кварцової колби об'ємом 100 см³, у яку безпосередньо містилася UV лампа потужністю 9 Вт фірми OSRAM (ртутна лампа низького тиску типу HNS, діапазон 3, $\lambda = 253,7 \text{ нм}$, загальна потужність УФ-потіку 1,9 Вт), укріплена на цоколі. Реакційна суміш підтримувалася в суспендованому стані й нагрівалася за допомогою магнітної мішалки. Для підтримки постійної температури колба поміщалася у водяну баню.

На першому етапі роботи була проведена оптимізація умов фотоокиснення із застосуванням стандартної речовини – глюкози. Оптимізовані умови наступні: $C_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,005 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $m(\text{TiO}_2) = 4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, час експерименту $t = 20 \text{ хв.}$, інтервал температур 85–90 °С, $V(\text{H}_2\text{SO}_{4, \text{розб}}) = 2,40 \text{ см}^3$.

Як показали подальші дослідження, умови не підходять для окиснення важко окиснюваних речовин, наприклад, етилового спирту, ацетатної кислоти, компонентів палив, ароматичних вуглеводнів і ін.

У зв'язку із цим у якості стандартної речовини була обрана ацетатна кислота, оскільки вона є інтермедіатом каталітичного окиснення багатьох органічних речовин і бере участь у метаболізмі різних біологічних систем. На прикладі цієї сполуки були уточнені умови фотоокиснення важко окиснюваних речовин – $C_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,0025 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $m(\text{TiO}_2) = 4 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, $t = 60 \text{ хв.}$, температура $t = 85^\circ\text{C}$, $V(\text{H}_2\text{SO}_{4, \text{розб}}) = 5,00 \text{ см}^3$.

Основною відмінністю цих умов є низька концентрація поглинача електронів – калій дихромату. Оскільки ця речовина інтенсивно поглинає в УФ-діапазоні, то при високій його концентрації більша частина енергії витрачається не на процес фотоокиснення, а на порушення K₂Cr₂O₇. Наступним вирішальним фактором у процесі є час опромінення – чому він більше, тем повніше йде процес. Далі було показано, що багато органічних

відновників у цих умовах окиснюються більш, ніж на 90 %, у тому числі різні амінокислоти, барвники, нафтопродукти й ін.

На підставі цих досліджень були розроблені методики визначення ХСК у різних типах вод. У табл. представлені результати визначення ХСК різних типів вод арбітражним, прискореним та фотокаталітичним методами.

Назва проби	ХСК _{Cr} приск	ХСК _{Cr} арб	ХСК _{ф-к}	
			значення	S _r
Водопровідна вода	30	33	34	0.059
Вода бутильована «Знаменівська»	9	13	13	0.043
Вода після промислового очищення	16	22	24	0.072
Вода р. Південний Буг в р-ні міста	118	156	154	0.021
Вода р. Південний Буг до міста	86	97	101	0.032
Вода р. Інгул в р-ні міста	89	236	240	0.021
Зливові стічні води	38	52	52	0.033
Побутові стічні води	179	230	256	0.020
Стічні води молокозаво-ду «Лакталіс»	268	408	412	0.015
Стічні води Баштанського сирзаво-ду	320	510	526	0.011
Імітат стічної води ковбасного цеху	356	442	460	0.020

Як видно з таблиці, результати визначення ХПК стічних вод фотокаталітичним методом добре корелюють зі значеннями ХПК_{Cr}, отриманими арбітражним методом для випробуваних зразків вод. Були розраховані лінійні рівняння регресії й коефіцієнт кореляції: $y = 1.0054x + 0.7063$ і 0.9756 ($n = 6$), відповідно, де x і y – результати, отримані арбітражним і запропонованим методом відповідно.

Отримані дані дозволяють зробити висновок, що вивчена фотокаталітична система може бути успішно використана в методах визначення ХПК різних типів вод.

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии, М.: Химия, 1989, 448 с.
2. Shiyun Ai, Jiaqing Li, Ya Yang, Mengnan Gao, Zhensheng Pan, Litong Jin // Anal. Chim. Acta. – 2004. – 509. – Р.237.
3. Соболева Н.М., Носонович А.А., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. – 2007. – 29, № 2. – С.125–159.
4. Дедков Ю.М., Елизарова О.В., Кельина С.Ю. / Ж. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 1. С. 863 – 868.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОТОКАТЕХОВОЙ КИСЛОТЫ В ФИТОМАТЕРИАЛАХ

О.И.Теслюк¹, С.В. Бельтюкова², Е.В. Чередниченко²

¹*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
65080, Одесса, ул. Люстдорфская дорога, 86;
e-mail: olgateslyuk@rambler.ru*

²*Одесская национальная академия пищевых технологий,
65039, Одесса, ул. Канатная, 112; e-mail: okorochoco@gmail.com*

Фитоматериалы (лекарственные растения, чай) являются богатым источником фенольных соединений. Для оценки качества, стабильности и сроков хранения растительного сырья контролируют содержание как суммы фенолов, так и индивидуальных фенольных компонентов. Люминесцентные сенсоры на основе комплексов ионов лантанидов (Ln) с органическими лигандами широко применяются для высокочувствительного определения биологически-активных веществ.

Протокатеховая (3,4-дигидроксibenзойная) кислота (ПК) является представителем группы фенолокислот, в значительном количестве содержится в растительном лекарственном сырье (ромашке аптечной, зверобое, тысячелистнике), в листьях чая и может служить маркером качества сырья. Существующие методы определения ПК (ВЭЖХ, спектрофотометрический) требуют специальной пробоподготовки, длительны во времени и сложны в аппаратном оформлении. Представлялось целесообразным разработать высокочувствительную и экспрессную методику определения ПК с использованием люминесцентных сенсоров на основе комплексных соединений ионов Ln (III).

Установлено, что в тонком слое сорбента силикагеля в присутствии ПК наблюдается сенсбилизация люминесценции иона Tb(III) в комплексе с триоктилфосфиноксидом (ТОФО) в мицеллярной среде. Этот факт был использован для разработки методики определения ПК в фитоматериалах. Для выбора условий хроматографирования исследован ряд неподвижных фаз, различающимся по свойствам. Оптимальный результат был достигнут при использовании хроматографических пластин Merck TLC Aluminium Plates. В качестве элюирующих систем использованы системы кислого характера. Подвижность ПК в этих условиях составила 0,49 - 0,55. Детекцию ПК проводили с помощью люминесцентного сенсора на основе комплекса Tb (III) с ТОФО в среде неионного поверхностно-активного вещества – Тритона X-100. Оптимальное значение pH создавали добавлением 40%-ного раствора уротропина. Регистрацию интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) осуществляли при $I_{\text{излуч}}=545$ нм и $I_{\text{возб}}=365$ нм. При количественном определении проводили сравнение $I_{\text{люм}}$ Tb(III) на пластинке со стандартной шкалой. Чувствительность определения ПК составляет 0,02 мкг/мл. Точность, достоверность и правильность определения ПК проверена методом статистической обработки результатов анализа и методом «введено-найдено». При $n=5$, $R=0,95$ величина относительного стандартного отклонения S_r составляет 0,05 – 0,07.

СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖ ПАРАМЕТРАМИ УТРИМУВАННЯ ПРИ РОЗДІЛЕННІ МЕТОДАМИ ПФ-ТШХ ТА ОФ-ВЕРХ ДЛЯ АНІЛІНОВИХ ПОХІДНИХ 3-ХЛОР-1,4-НАФТОХІНОНУ

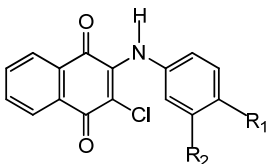
О.Я. Смірнова, Й.Й. Ятчишин, І.П. Полюжин

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

В роботах [1, 2] представлено параметри утримування та експериментальні умови розділення деяких похідних 1,4-нафтохінону в умовах рідинної хроматографії з метою розробки методик аналізу цих речовин методами ОФ-ВЕРХ (RP HPLC) з бінарними водними елюентами для метанолу та ацетонітрилу і прямофазової тонкошарової хроматографії (ПФ-ТШХ) [2]. Відомо, що вплив концентрації модифікатора, який підсилює елюаційну здатність рухомої фази, в ОФ-ВЕРХ та ПФ-ТШХ описується логарифмічними залежностями (1) та (2), відповідно, де ϕ – об'ємна частка модифікатора в бінарній суміші розчинників певного елюента.

$$\ln k' = \ln k_o - S \cdot \phi_1 \quad (1) \quad R_M = c - n \cdot \ln(\phi_2) \quad (2)$$

В даній роботі отримано співвідношення (3) між $\ln k'$ та R_M для ряду з восьми анілінових похідних 3-хлор-1,4-нафтохінону структури:



R ₁	H	CH ₃	OCH ₃	Cl
R ₂	H	H	H	H
R ₁	H	CH ₃	OH	H
R ₂	F	NO ₂	H	орто- COOH

$$\ln k' - R_M = (\ln k_o - c) + (n \cdot \ln(\phi_2) - S \cdot \phi_1) \quad (3)$$

Рівняння (3) має два доданки, один з яких змінюється в залежності від складу елюента, і відповідає площині в координатах незалежних змінних ϕ_1 та $L = \ln(\phi_2)$. Отримані співвідношення між $\ln k'$ та R_M можуть бути використані для переходу від попередніх досліджень методом ПФ-ТШХ до розробки методик в умовах ОФ-ВЕРХ для аналізу досліджених похідних 1,4-нафтохінону з використанням певних складів бінарних елюентів.

1. Смірнова О.Я., Полюжин І.П., Ятчишин Й.Й., Мусянович Р.Я. - Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2005. - № 529. - С.19-25.
2. Смірнова О.Я., Ятчишин Й.Й., Полюжин І.П. Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції аналізу-2015». Тези доповідей, 7- 9 жовтня 2015 року, м. Київ. С. 65-66.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ БАРВНИКІВ В ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТАХ

Л.П. Сидорова

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, м. Дніпро, пр.Гагаріна 72, e-mail: Sidorova_lp@i.ua*

Синтетичні харчові барвники (СХБ) знаходять широке застосування у виробництві ліків. Однак деякі з них надають певної шкоди здоров'ю людини, тому контроль їх вмісту у медичних препаратах важливий, а розробка методів їх ідентифікації та визначення актуальна.

Оскільки зазвичай в реальних зразках присутня суміш СХБ, метою даної роботи була розробка екстракційно-хроматографічної методики ідентифікації та кількісного визначення вмісту синтетичних барвників: тартазін (E102), жовтий «сонячний захід» (E110), понсо 4R (E124), індигокармін (E132), у лікарських препаратах, яка дозволила б одночасно їх визначати з одного концентрату.

Для вилучення з водних розчинів і концентрування синтетичних барвників використовували бінарну суміш екстрагентів пропанон – ізопропанол в об'ємному співвідношенні (7:3), а також кристалічний сульфат амонію, як висалювач. Об'ємне співвідношення рівноважних водної та органічної фаз 10: 1.

Після розшарування системи екстракт відокремлювали, відбирали невелику кількість та наносили на старт хроматографічної пластини. Пластину висушували на повітрі, після чого її вміщували в склянку з рухомою фазою, яка протягом 15–20 хв насичувалася парами розчинників. В якості рухомої фази запропонована суміш ізопропанол – циклогексанон – натрій гідроксид ($0,1 \text{ моль/дм}^3$) в об'ємному співвідношенні (3:6:1). Після того як фронт рухомої фази піднімався до верхнього краю пластинки не доходячи до 5 мм, пластину виймали і висушували на повітрі.

Для кількісного визначення вмісту барвників одержані хроматографічні пластини сканували на планшетному сканері, переводячи їх в комп'ютерне зображення у вигляді графічних файлів, в яких зберігалася інформація про всі кольорові переходи на їх поверхні. Далі зображення обробляли на персональному комп'ютері за програмою «ТШХ - менеджер» @ PinSoft. Принцип роботи програми заснований на перекладі графічного зображення в цифровий хроматографічний сигнал. При цьому кількісно оцінюються всі розділені компоненти одного зразка, і будується хроматограма в координатах $Y - R_f$, Y - інтенсивність забарвлення плями по відношенню до значення фону. Таким чином, визначається R_f і площа піку. У цій же програмі будували градуировані графіки за стандартними розчинами СХБ і розраховували вміст барвників в плямі екстракту.

Таким чином, запропонована хроматографічна методика ідентифікації та кількісного визначення вмісту синтетичних харчових барвників ((E102), (E110), (E124), (E132)), при їх сумісній присутності та в сумішах 2-4 СХБ. Методика може використовуватись для ідентифікації синтетичних барвників в лікарських препаратах.

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ВИЗНАЧЕННЯ ТА РОЗДІЛЕННЯ ЕНАНТІОМЕРІВ ПРИРОДНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ АМІНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Краснопольська К.С., Воловенко О.Б., Кеда Т.Є., Запорожець О.А.

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

Амінокислоти (АК) відіграють важливу роль в харчовій та фармацевтичній промисловості і можуть бути використані як блоки для синтезу аналогів біологічно активних пептидів, антибіотиків, гормонів і інгібіторів ферментів. Відомо, що до складу природних білків та пептидів входять переважно L-форми АК. На відміну від L-форми, D-ізомери проявляють іншу біологічну активність. Тому визначення вмісту цих форм у різноманітних зразках синтетичного та природного походження є важливим завданням сьогодення. Найбільш широкого застосування останнім часом для визначення енантіомерів АК набули методи ВЕРХ.

Для розділення та аналізу хіральних ізомерів АК методом ВЕРХ використовують різні підходи: дериватизацію функціональних груп АК реагентами, що мають хіральні центри, наприклад, реагент Марфея, кислота Мошера; використовують фази з прищепленими енантіоселективними центрами; модифікують рухому фазу хіральним компонентом. Однак найбільш простим в плані виконання експерименту є використання хіральних нерухомих фаз (НФ). На сьогодні запропоновано низку хіральних стаціонарних фаз для ВЕРХ на основі природних, напівсинтетичних та синтетичних сорбентів.

Виділяють кілька типів енантіоселективних нерухомих фаз [1, 2], зокрема: ковалентно закріплені на силікагелі макроциклічні глікопептиди, циклодекстрини (розроблені Армстронгом у 1980-90-ті роки); модифіковані полісахариди; фази типу Піркле, а також силікагель С-18, модифікований N-алкіл-L-4-гідроксипролінами. При цьому використовують обернено-фазовий, полярний органічний, полярний іонний та нормально-фазовий хроматографічний режими.

Вибір режиму хроматографування, а саме рухомої фази, зумовлений хімічною будовою та властивостями аналіту. В ряді випадків додають модифікуючі добавки. Так для розділення АК із захищеною карбоксильною групою використовують етилендіамін, діетиламін, а для АК, закритих по аміногрупі - трифтороцтову та оцтову кислоти для нормально-фазового режиму хроматографування, а також різноманітні буферні суміші на основі ацетатів амінів – для роботи в обернено-фазовому режимі.

Застосування різноманітних рухомих фаз та модифікуючих добавок дає можливість змінювати режим хроматографування та досягти оптимальної селективності та розділення енантіомерної пари.

1. István Ilisz, Anita Aranyi, Zoltán Pataj [et al.], J. Chromatogr., A, 2012, 1269, P. 94–121.
2. Jing Yu Jin, Su Kyoung Bae, Wonjae Lee, Chirality, 2009, 21(10), P. 871–877.

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

ВИЗУАЛЬНЫЙ ТЕСТОВЫЙ АНАЛИЗ. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Е.А. Решетняк

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

Одной из тенденций развития современной аналитической химии является стремление к удешевлению и упрощению процедуры анализа, развитие методов и средств внелабораторного анализа, применение многоступенчатого анализа со скринингом на первой ступени. Недорогой и быстрый скрининг массовых проб с использованием одного образца сравнения направлен на быстрое обнаружение аналита и дает возможность определить, превышает или нет его содержание в пробе нормируемую (опасную) концентрацию. Для решения задач современного качественного и полуколичественного анализа могут быть использованы тестовые методы. В докладе обсуждаются результаты систематических исследований и пути совершенствования метрологического обеспечения визуального тестового анализа.

Выбранная индикаторная реакция должна обеспечивать селективность по отношению к аналиту, контрастный и быстрым цветовой переход, устойчивость аналитического эффекта во времени. В работе предложено более 20 новых тест-систем с использованием пенополиуретана, желатиновой пленки, порошкообразной метилкремниевой кислоты, реагентных растворов для контроля pH, обнаружения и определения Al(III), Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Ba(II), Sr(II), суммы переходных металлов, SO_4^{2-} , п-нитроанилина, 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Сформулированы принципы иммобилизации кислотно-основных и комплексообразующих индикаторов в прозрачном и бесцветном отвержденном желатиновом геле коммерческих фотопленок: выбор pH для иммобилизации реагентов в соответствии с зарядом преобладающих форм реагентов и координатами изoeлектрической точки желатина (pH 4.5), применение поверхностно-активных веществ для управления взаимодействиями между функциональными группами желатина и анионными формами реагентов и металлокомплексов.

Выполнение неселективных индикаторных реакций на сорбентах (например, для суммарного определения ионов металлов) не снимает проблемы возможного отклонения от аддитивности аналитического сигнала. В работе экспериментально доказано, что статистические критерии (3s, t), которые ранее применяли только в спектрофотометрии растворов неразделенных смесей, 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 (реагентных индикаторных бумаг, пенополиуретана, желатиновых пленок). Для проверки аддитивности общего цветового различия металлокомплексов, иммобилизованных на бумаге, впервые применен χ^2 -критерий. Показано, что метод визуальной колориметрии можно успешно

но применять для оценки аддитивности аналитического сигнала наравне с инструментальными методами, используя значения предела визуального определения индивидуальных металлов и их суммы. Пределом определения аналита с использованием цветовой шкалы предложено считать утроенное стандартное отклонение результата определения ($3s_c$), экспериментально оцененное вблизи C_{lim} .

Сформулированы принципы применения методик бинарного отклика для экспериментальной оценки пороговых значений предела визуального обнаружения аналита (C_{min}) и концентрации аналита в образце сравнения для скрининга массовых проб ($C_{сравн}$). Предложено характеризовать качество тест-системы значением относительной ширины интервала неадекватности (ИН). Выявлены факторы, влияющие на вид кривой эффективности, и доказано, что относительная величина ИН носит предсказательный характер для объема экспериментальных данных, необходимых для надежной оценки пороговых значений концентраций C_{min} и $C_{сравн}$. 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 большого числа тест-систем на основе различных сорбентов и реагентных растворов.

Мы решили пять практических задач, предложили тест-образцы для бинарного тестирования $Fe(III)$, SO_4^{2-} и растворимого сероводорода в возвратных попутно-пластовых подземных водах, $Fe(III)$ в питьевых водах и примеси p -хлоранилина в фармацевтических препаратах, содержащих хлорексидин, на уровне их нормируемых концентраций.

Точность результата полуколичественного определения напрямую связана с используемой цветовой шкалой – набора тест-образцов, отвечающих точно известному содержанию аналита. Шкала должна быть равноконтрастной и хорошо восприниматься глазом человека. В работе проведен сравнительный анализ применения двух способов оценки качества цветowych шкал для визуальной колориметрии – метода цветометрии и статистики наблюдений. Установлено, что критерий визуального цветового различия $\Delta E^* \geq 10$ (или $\Delta E^* \geq 5$) не является универсальным при построении цветowych шкал с использованием модифицированного пенополиуретана и индикаторных бумаг, его нельзя использовать при построении шкалы на основе окрашенных прозрачных желатиновых пленок или реагентных растворов. При выборе оптимальной цветовой шкалы для визуальной колориметрии предпочтение следует отдать статистике наблюдений. На всем концентрационном диапазоне шкалы соседние эталонные тест-образцы должны различать по цвету более 90% большого числа наблюдателей (~50).

Для представления результатов определения в визуальной колориметрии предложено применять статистику интервальных данных; рекомендуется указывать число параллельных определений, средний результат и интервал разброса результатов.

ХЕМОСЕНСОРИ НА ОСНОВІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ СПІРОЦИКЛІЧНИХ РОДАМІНІВ

Ж. Кормош¹, С. Корольчук¹, Т. Савчук¹, А. Кормош¹,
С. Боркова^{1,2}, С. Супрунович¹, Н. Сливка¹

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

За останні роки сенсори на основі спіроциклічних родамінів через свою простоту та високу чутливість набули значної актуальності. Вони використовуються не тільки як засоби для ідентифікації аналіту методикою молекулярного розпізнавання, але також може бути використані як структурний елемент для створення молекулярно-чутливих пристроїв. Сенсори на основі метал-іон індукованих змін флуоресценції (кольору), як видається, є особливо привабливими через простоту та низькі межі виявлення флуоресценції. Завдяки високій чутливості та простоті прямого візуального чи інструментального детектування, особливо з можливістю регулювання хімічної природи такі речовини можуть бути використані для прямого виявлення та визначення різних форм іонів металів та окисників; в деяких випадках для визначення аніонів, які здатні конкурентно заміщувати реагент у координаційній сфері катіонів металів.

Розроблено та оптимізовано методики синтезу, препаративного виділення та очистки цілого ряду спіроциклічних похідних родамінів на основі гідразидів, гідразонів та етилендіамінатних похідних. Показано, що синтезовані реагенти є ефективними хемосенсорами. Встановлено, що введенням у структуру спіроциклічних родамінів різних функціональних груп можна прослідкувати закономірність впливу структура – активність. Більшість з них демонструють високу селективність і чутливість до іонів Cu(II) в нейтральному забуферованому водному (водно-органічному) розчині. До іонів Fe(III) досліднені хемосенсори проявляють більшу чутливість в кислих розчинах. Методом спектрофотометрії, спектрофлуориметрії та потенціометрії досліджено взаємодію одержаних спіроциклічних родамінів 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 хемосенсорів.

ЕЛЕКТРОДИ, МОДИФІКОВАНІ ЧАСТИНКАМИ ЗОЛОТА ТА ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОМАТЕРІАЛАМИ, ЯК ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ СЕНСОРІВ НА ГІДРОГЕН ПЕРОКСИД

Гусейнов А.В., Коритко Д.М., Тананайко О.Ю.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Льва Толстого, 12; arturkun@ukr.net*

Визначення гідроген пероксиду є важливим завданням при аналізі фармацевтичних препаратів, об'єктів навколишнього середовища, а також харчових продуктів. Одним з кращих методів швидкого та точно визначення H_2O_2 є застосування амперометричних сенсорів. Недоліками існуючих сенсорів на пероксид є недостатня чутливість та невисокий час життя, через швидке вимивання модифікатора з поверхні електроду.

Перспективним шляхом вирішення проблеми є модифікація електродів речовинами, що проявляють каталітичну активність по відношенню до пероксиду гідрогену. Використовуючи золь-гель технологію, стає можливим міцно закріпити модифікатор у мезопористій плівці SiO_2 .

Метою даної роботи було одержання чутливого елемента амперометричного сенсора на основі друкованих вугільних електродів, модифікованих частинками золота та вуглецевими наноматеріалами, іммобілізованими у плівці силіцій діоксиду. Серед вуглецевих наноматеріалів були досліджені багат шарові вуглецеві нанотрубки та наночастинки карбон флуороксида. Поверхню електрода модифікували золотими частками шляхом електролітичного осадження із розчину $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Оптимальний потенціал осадження частинок золота склав $-0,7$ В. На відміну від немодифікованого вугільного електрода, на електроді із золотими частинками спостерігався пік окиснення пероксиду гідрогену при $E = 0,6$ В, що залишався стабільним протягом 50 сканувань. На золотому електроді потенціал окиснення H_2O_2 становив $0,7$ В, а струм окиснення 1мМ H_2O_2 був у два рази менший, ніж на вугільному електроді, модифікованому золотими частинками. Отримані дані свідчать про більшу каталітичну активність осаджених частинок золота, порівняно із суцільним шаром. Поверхню електродів із золотими частинками надалі модифікували багат шаровими вуглецевими нанотрубками, іммобілізованими у плівці SiO_2 за золь-гель технологією. В результаті струм окиснення пероксиду гідрогену значно зріс, а потенціал максимуму зсунувся ще на $0,05$ В у негативну область порівняно з електродом, модифікованим лише золотими частинками. Одержано калібрувальний графік для визначення гідроген пероксиду методом циклічної вольтамперометрії. Інтенсивність струму пропорційна концентрації H_2O_2 в діапазоні $0,01 - 1$ мМ. Межа виявлення за 3S-критерієм становить $7,0 \times 10^{-6}$ М. Паралельно досліджувався електрод, модифікований плівкою SiO_2 із наночастинками карбон флуороксида. На циклічній вольтамперограмі 1 мМ H_2O_2 на електроді, модифікованому флуороксидом карбону, спостерігалися значний зсув потенціалу окиснення ($E_{\text{ox}} = 0,2$ В) та поява струму відновлення при $E_{\text{red}} = -0,2$ В. Одержані результати свідчать, що саме частинки карбон флуороксида сприяють покращенню оборотності процесу окиснення-відновлення H_2O_2 на поверхні модифікованого вугільного електроду. Це дозволяє значно знизити потенціал детектування H_2O_2 , що важливо в

подальшому для розробки амперометричних біосенсорів. Досліджено вплив деяких відновників на результати визначення пероксиду за допомогою одержаних сенсорних елементів, показана перспектива розробки без-ферментного сенсора на глюкозу на основі електрода, модифікованого частинками золота та вуглецевими нанотрубками.

Зроблено висновок про перспективність застосування планарних вугільних електродів, модифікованих частинками карбон флуороксида, а також частинками золота та вуглецевими нанотрубками, як чутливих сенсорів для амперометричного визначення гідроген пероксиду.

ПРИСКОРЕНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СКАНДІУ В РОЗЧИНАХ

А.Ю. Чернявська, Л.П. Сидорова, Т.С. Чмиленко, Ф.О. Чмиленко

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна 72, e-mail: Sidorova_lp@i.ua

Розробка та застосування тест-методів, що відрізняються експресністю та простотою використання, є одним з актуальних напрямків аналітичної хімії скандію. Підвищена увага дослідників до цього елемента пов'язана з розвитком мікроелектроніки, ракетобудівництва та інших галузей техніки.

З використанням кольорових реакцій на скандій з хромазуролом S (ХАЗ) та еріохромціаніном (ЕХЦ) розроблено тест-методику для його ідентифікації та кількісного визначення. В якості твердої матриці для іммобілізації системи використано сорбенти: оксид алюмінію, хроматографічний папір, пінополіуретан та тканини (льон, бавовна, атлас).

Одночасно досліджено вплив на систему ХАЗ (ЕХЦ) – скандій катіонних модифікаторів: поліелектроліту – полісульфонілпіперидиніл-метилєнгідроксид (ПСПМГ) та кПАР – цетилпіридиній хлорид (ЦП). Показано, що в залежності від природи сорбенту модифікатор має різний вплив, як на процес сорбції комплексу ХАЗ (ЕХЦ) – Sc, так і на час його існування. Для розробки методики з покращеними метрологічними характеристиками властивості аналітичної реакції варіювали, змінюючи послідовність модифікації та іммобілізації.

Встановлено режим сорбції, вплив концентрації реагентів ЕХЦ (ХАЗ) та ЦП (ПСПМГ) на сорбцію скандію у вигляді потрійного комплексу. Підібрані оптимальні умови сорбції та побудовано ізотерми сорбції систем: Sc – ЕХЦ – ЦП, Sc – ХАЗ – ПСПМГ на ППУ та на бавовні, розраховані параметри сорбції $A_{\text{гран.}}$ та $K_{\text{адс.}}$. Запропоновано тест-системи для візуального визначення скандію у вигляді потрійних комплексів в інтервалі концентрацій від $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Для кількісного визначення скандію одержані тест шкали сканували, розраховували параметри кольорових функцій, знаходили значення каналів R, G і B. Будували графік залежності інтенсивності каналу від концентрації і за даними величини апроксимації вибирали той графік в якому величина апроксимації буде ближча до 1. Рівняння градувальних графіків наведені в табл. 1.

Рівняння градувальних графіків оптимальних каналів

Потрійна система	Рівняння градувального графіку	Коефіцієнти кореляції
Sc - ХАЗ - ПСПМГ на ППУ	$y = -1,0713x + 10,91$	$R^2 = 0,9692$
Sc - ХАЗ-ПСПМГ на бавовні	$y = 1,2565x - 1,7125$	$R^2 = 0,9578$
Sc - ЕХЦ - ЦП на ППУ	$y = -2,5916x + 13,614$	$R^2 = 0,9939$
Sc - ЕХЦ - ЦП на бавовні	$y = 1,7576x + 13,34$	$R^2 = 0,9035$

Кращі результати спостерігались при визначенні скандію у вигляді потрійної системи Sc -ЕХЦ-ЦП на ППУ зі зміною кольору від рожевого до синього; сорбційному визначенні скандію на сорбентах (ППУ, бавовна), модифікованих по чергову ПСПМГ та ХАЗ при оптимальному значенні pH 5,5 зі зміною кольору від світло коричневого до синього.

ХЕМОМЕТРИЧНІ ТА АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ АВТЕНТИЧНОСТІ МОЛОКА

В. М. Іщенко¹, О.В. Кочубей-Литвиненко¹, Н.П. Суходольська¹, М.В. Іщенко²

¹Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: ischenko_vn@ukr.net

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вулиця Володимирська, 64; e-mail: gorbag@ukr.net

Молоко та молочні продукти відносяться до найбільш цінних харчових продуктів і становлять в продовольчій корзині українців близько 60%. В той же час молоко є одним із семи топ-продуктів, які можуть бути сфальсифіковані [1]. Українські експерти з безпеки харчових продуктів вказують на те, що близько 30% продуктів на українському ринку є сфальсифікованими. Причому молочні вироби серед підробок значаться в групі лідерів [2]. Серед різних способів фальсифікації молока наразі стає особливо поширеним підміна молока його відновленим аналогом, тобто «молоком», одержаним із сухих сумішей так зване відновлене молоко. В роботі [3] був розрахований економічний ефект від використання сухих сумішей для виробництва молока, який може складати 10 530 млн. грн. на рік.

Метою даного дослідження була оцінка можливості поєднання фізико-хімічних методів аналізу молока з хемометричними методами для подальшої ідентифікації різних зразків молока, зокрема, виявлення молочного продукту, виготовленого із сухих сумішей. Для дослідження були відібрані різні зразки молока та молочних сумішей, які умовно були розділені на три групи: перша група – це питні види молока вітчизняного виробництва, придбані в супермаркетах м. Києва. Друга – натуральне молоко, яке було придбано у індивідуальних сільгосптоваровиробників Київщини. Третя група зразків – відновлене молоко.

Такі основні показники якості складу молока як вміст жиру, білку, лактози, сухого знежиреного молочного залишку, води, густину та температуру замерзання визначали на ультразвуковому аналізаторі молока «Екомілк-Бонд» (Болгарія). Вміст металічних елементів Кальцію та Магнію визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. В роботі використовували атомно-абсорбційний спектрометр AAS1N (Carl-Zeiss Jena, Німеччина). Відносне значення окисно-відновленого потенціалу зразків вимірювали платиновим електродом на йономері І-160 М.

Для опису та візуалізації одержаного масиву даних нами було використано метод головних компонент (МГК). МГК є одним із методів розпізнавання образів і широко використовується для аналізу, класифікації та зменшення розмірності числових масивів даних. Встановлено, що за сукупністю показників досліджені зразки молока утворюють чітко роздільні групи, що може бути покладено в основу методики класифікації.

1. Moore, J.C., Spink, J., & Lipp, M. J. Food Sci., 2012, 77, P. 118–126.

2. Електронний ресурс <http://www.visnuk.com.ua/ua/pubs/id/5249>

3. Меліх Е.А. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Европейская наука XXI века - 2009». Том 4. Економічні науки. – Przemysl, Poland: Nauka i studia, 2009. – С. 50-52

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ З ПВХ-МАТРИЦЕЮ В АНАЛІЗІ ФАРМПРЕПАРАТІВ ТА ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ

К. В. Маторіна

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49050, Дніпро, пр. Гагаріна, 72; e-mail: matorina_katerina@ukr.net*

Для надійної ідентифікації визначуваних речовин у складних біологічних матрицях використовують комбінацію хроматографічного розділення контрольованих компонентів зі спектральним детектуванням або поєднанням гібридних методів. Потенціометрія забезпечує експресний контроль визначуваного компоненту без зміни складу зразку (недеструктивний), у широких межах його вмісту, характеризується достатньою селективністю, точністю визначення, зручна, проста та доступна. Ці переваги забезпечили потенціометричним сенсорам гідне місце у технологічному контролі, рутинному аналізі промислових та побутових стоків, при аналізі фармацевтичних препаратів, біорідин, харчових продуктів. Розвиток сенсорних технологій вирішує різноманітні питання діагностики та моніторингу функціонування живих організмів та об'єктів навколишнього середовища, контролю якості продуктів харчування та фармацевтичних препаратів. Особливу цікавість викликає область низьких концентрацій визначуваних компонентів. При формуванні супрамолекулярних ансамблів для нових сенсорів особливо важливими є оптимізація комбінації компонентів мембрани, зміна якої дозволяє отримати багатокомпонентні системи з унікальними транспортними властивостями відносно різноманітних йонів органічної та неорганічної природи, макромолекул поліелектролітів.

Проведено скрінінг ЕАР на основі асоціатів катіонних та аніонних барвників з полівінілпіролідом (ПВПД) та потрійних металополімерних комплексів (ПМПК) – йон металу – аніонний барвник – ПВПД за критерієм придатності бути чутливим елементом сенсору та його внеском у формування властивостей системи. З метою встановлення морфології, гомогенності складу та розміру компонентів електродно-активної маси потенціометричного сенсору провели мікроскопічні дослідження у відбитому світлі при 200-кратному збільшенні. Синтезовані пластифіковані ПВХ-мембрани мають макропори, розмір яких варіюється в інтервалі 1,5-7,0 мкм. Залежно від розміру пор у набряклій полімерній сітці вона стає проникною не тільки для малих молекул, у тому числі й розчинника, а також для розчиненої у ній речовини, розміри молекул якої мають значний об'єм. Синтезовані мембрани мають йонні канали, через які реалізується йонний транспорт. Проведено дослідження поверхні мембран, які не контактували з розчином визначуваної речовини, та тих, які використовувалися як чутливі елементи потенціометричних сенсорів. Зафіксована жорсткість структури ПВХ-мембран, тобто невелика схильність до перебудови структури каналу при переносі різноманітних йонів. Введення ПВПД до складу ЕАР створює умови для формування мембран з високою пористістю у верхньому шарі та субшарі. Визначено вплив активних матеріалів для виготовлення потенціометричних сенсорів з ПВХ-матрицею. Функціональні групи матричного полімеру схильні до утворен-

ня водневих зв'язків з молекулами води, що забезпечує селективну проникненість компонентів із розчину. Вміст пластифікатору дибутилфталату впливає на електродно-аналітичні властивості полімерних мембран наступним чином: 10-20% - спостерігається дрейф потенціалу та відсутність відтворюваності, 30% - збільшується час встановлення стабільного потенціалу, що пояснюється зростанням опору мембрани, 70% - пластифікатор не поєднується з ПВХ, 50-60% - оптимальні характеристики. Отримані експериментальні дані стосовно впливу природи та концентрації ЕАР на електродні характеристики, стабільність та стійкість параметрів при роботі потенціометричних сенсорів. Показана можливість використання у якості ЕАР асоціатів катіонних барвників з бурштиновою, саліциловою та фолієвою кислотою, а також вітаміном В₁₂. Оптимальним є 5-10% вміст ЕАР. Визначені основні електрохімічні параметри потенціометричних сенсорів та проведена оцінка їх аналітичних можливостей. При порівнянні крутизни електродної функції, величини робочого діапазону концентрацій, межі виявлення, часу відгуку та коефіцієнтів селективності встановлено, що найліпші електродно-аналітичні властивості мають полімерні мембрани на основі ПМПК (іон металу-ПВПД-аніонний барвник). Особливістю електрохімічної поведінки сенсорів на основі ТМПК є те, що електродна функція змінює знак на протилежний при концентрації зовнішнього розчину менше, ніж $1 \cdot 10^{-6}$ М. Виявлено, що сконструйовані сенсори дають відтворювані результати у достатньо широкому інтервалі рН 5,0–9,0. Метрологічні характеристики потенціометричних сенсорів залежать від концентрації ЕАР у фазі мембрани та процесу її вимивання з мембрани у досліджуваній розчин. Так зване «самообслуговування» сенсорних систем полягає у тому, що в області малих концентрацій (10^{-8} – 10^{-10} моль/л) сенсор проявляє відгук на йони аналіту, які потрапили у досліджуваний розчин з фази мембрани. При цьому мембрана містить відповідний йонний асоціат (або ПМПК). Отже, межа виявлення та чутливість сенсорної системи безпосередньо залежить від коефіцієнту розподілу ЕАР між досліджуванним розчином та середовищем мембрани. Оптимальні експлуатаційні характеристики запропоновані сенсори мають в інтервалі 3–8 одиниць рС. Дрейф потенціалу сенсорів не перевищує 2–3 мВ/добу, час відгуку складає 1 хвилину для розчинів в області низьких концентрацій $1 \cdot (10^{-5}$ – $10^{-10})$ моль/л. Час життя синтезованої мембрани не перевищує 10-12 місяців. Заміну мембрани необхідно проводити після 40-50 вимірів.

Сконструйовані сенсори використані в аналізі (об'єкт (визначуваний компонент): харчових продуктів (яблучний сік, світле пиво, напівсухе червоне вино (Е-1201 - ПВПД), витяжки капусти, картоплі, банану, яблука (Мо(VI)), квас, вино червоне, листя горіху волоського (Е-363 – бурштинова кислота)), фармпрепаратів (саліцилова мазь, саліцилово-резорциновий розчин (саліцилова кислота), розчин для ін'єкцій В₁₂ (ціанокобаламін), дієтична добавка «Еліт» (БК), БАД «Wellness» (Мо(VI), вітамін В₉ (фолієва кислота)), стічні води фармвиробництва (ПВПД), біорідин (цільна кров (Мо(VI)), сеча (Мо(VI), ПВПД)). Сконструйовані сенсори задовільняють наступним вимогам: автономність, безперервність вимірювань, двоготрималий строк експлуатації, мініатюрність, простота виготовлення, дешевизна, перешкодостійкість.

СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ И ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИКАТОРОВ В СРЕДЕ ОТВЕРЖДЕННОГО ЖЕЛАТИНОВОГО ГЕЛЯ

О.Ю. Коновалова¹, Е.А. Решетняк¹, Н.А. Никитина¹, Т.Б. Починок²,
П.В. Анисимович²

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
61022, Харьков, пл. Свободы, 4; e-mail: o.konovalova@hotmail.com

²ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Оптически прозрачные полимерные материалы с иммобилизованными реагентами перспективны для анализа объектов окружающей среды, биологических проб. К таким материалам относят желатиновые пленки, в частности, готовые слои отвержденного желатинового геля коммерческих фотографических пленок. Такие пленки эластичны, обладают высокой механической, химической и термической устойчивостью. Иммобилизация реагентов в твердой матрице может изменить их свойства вследствие изменения микроокружения, в том числе, могут измениться протолитические и спектральные свойства индикаторов. Выявленные эффекты могут характеризовать и свойства самой среды, в которой находится реагент. Незаменимым инструментом подобных исследований являются красители, в частности, кислотнo-основные и сольватохромные индикаторы. Изучение процесса внедрения кислотнo-основных индикаторов позволяет определять локальный электрический заряд среды, а с помощью сольватохромных бетаиновых индикаторов можно оценить локальную полярность среды.

В работе применяли фотопленку для офсетной печати фирмы AGFA, из которой предварительно полностью удаляли галогениды серебра. Для изучения протолитических свойств индикаторов в среде отвержденного желатинового геля фотопленки использовали шесть красителей разных классов: этилэозин (ЭЭО), бромкрезоловый зеленый (БКЗ), малахитовый зеленый (МЗ), нейтральный красный (НК), пирогалловый красный (ПГК) и бромпирогалловый красный (БПГК). В качестве сольватохромных зондов для оценки полярности среды желатинового геля фотопленки и желатинового геля на стеклянной подложке, изготовленного в лабораторных условиях, применили семь бетаиновых индикаторов Райхардта разной гидрофобности: 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят (I); 4-(2,4,6-три(4-третбутилфенил)пиридиний-1-ил)-2,6-ди(4-третбутилфенил)-фенолят (II); 4-[4-(4-карбоксилатфенил)-2,6-дифенилпиридиний-1-ил]-2,6-дифенилфенолят натрия (III); 2,6-дифенил-4-[2,4,6-три(4-перфторгексилфенил)пиридиний-1-ил]-фенолят (IV); 2,6-циклонанометилен-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят (V); 2,6-циклододекометилен-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолят (VI); 2,6-дипиридил-4-(2,6-дипиридил-4-фенил-1-пиридиний)фенолят (VII).

Для выбора оптимальных условий извлечения реагентов в желатиновые пленки учитывали значение pH в изоэлектрической точке от-

вержденного желатинового геля фотопленки ($pI = 4.5$) и электростатическое взаимодействие преобладающих заряженных форм реагентов с желатиновой матрицей. Катионные формы индикаторов НК (HR^+) и МЗ (R^+) извлекали в фазу желатина при pH 6-7, т.к. при $pH > 4.5$ суммарный сеточный заряд отвержденного желатина отрицательный. Анионные формы индикаторов ПГК (H_3R^-), БПГК (H_2R^{2-}), БКЗ (HR^-), ЭЭО (R^-) извлекали при pH 1-4, т.е. в условиях, когда желатиновая матрица несет положительный заряд.

Полосы поглощения кислотных и основных форм всех иммобилизованных в желатиновой пленке индикаторов сместились в видимой области спектра на 10-25 нм по сравнению с их водными растворами. Сдвиг λ_{max} является доказательством взаимодействия красителей со средой желатинового геля. Связывание красителей желатиновой матрицей привело к смещению кислотно-основного равновесия индикаторов по сравнению с их водными растворами. Эффект среды оценили как разность величин показателя кажущейся константы кислотности индикаторов в двухфазной системе вода / желатиновая пленка (pK_a^{app}) и показателя константы кислотности красителей в воде (pK_a). Для индикаторов ЭЭО, ПГК, БПК и БКЗ, которые диссоциировали при $pH < pI$, значения показателей констант кислотности снизились на 0.2–1.9 ед. Для индикаторов НК и МЗ, диссоциирующих при $pH > pI$, показатели констант кислотности увеличились на 2.3 и 0.5 ед., соответственно. Выявленные эффекты среды желатиновой матрицы коррелируют с эффектами, которые наблюдали для тех же индикаторов в мицеллярных растворах катионных и анионных ПАВ [1].

Полярность среды отвержденного желатинового геля фотопленки оценили при pH 12; в этих условиях бетаиновые индикаторы Райхардта находились в виде окрашенной формы $R^{\pm}$. Индикатор I окрашивал все изучаемые образцы пленок; индикатор V окрашивал только фотопленку; индикаторы III и VII с наиболее гидрофильными заместителями заметно окрашивали только желатиновые пленки на стеклянной подложке; индикаторы II, IV и VI с наиболее гидрофобными заместителями ввести в желатиновый гель не удалось. О полярности изучаемой среды судили по значениям эмпирического параметра полярности $E_T(30)$ и нормализованного параметра полярности E_T^N , которые вычисляли, используя спектрофотометрические данные. Полученные с использованием индикатора I значения параметров $E_T(30)=47$ и $E_T^N=0.487$ сравнили со значениями параметров на шкале полярности растворителей по Райхардту [2]. Пришли к выводу, что среда отвержденного желатинового слоя фотопленок при pH , далеких от изоэлектрической точки, занимает промежуточное положение между ацетоном и этанолом и близка к полярности нитрометана, пентанола-2, пропиленкарбоната. Среда желатинового геля на стеклянной подложке более полярна, чем в фотопленке, и ее свойства сильно меняются со временем вследствие постепенного обезвоживания геля.

1. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах, Харьков: Издательство Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, 2004, 326 с.
2. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии, М.: Мир, 1991, 763 с.

МЕТРОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ В ЗАКОНОМІРНОСТЯХ РОЗПАДУ РАДІОІЗОТОПІВ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

В.І. Максін, О.З. Стандритчук

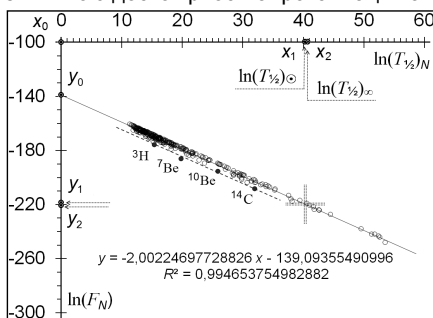
Національний університет біоресурсів і природокористування України.
03041, м. Київ, вул. Героїв оборони, 15, Україна; e-mail: ozrest@ukr.net

Робота виконана на стику проблем аналітичної хімії та квантової метрології взаємоузгодження фундаментальних фізичних, космологічних, фізико-хімічних і біологічних констант. На сучасному етапі для надточних прецензійних визначень одиниць, часу, простору і маси використовують механізми квантових переходів та радіоактивного розпаду окремих атомів.

Використання відповідних шкал на основі групи атомів, а тим більше – усіх хімічних елементів проблематичне через відсутність відповідних строгих лінійних взаємозалежностей. Тому в продовження попередніх досліджень [1-3] з тією ж ідеєю всеосяжного узгодження усіх процесів на шляху еволюції природи, яке може бути розкрито тільки в комплексі на стику дисциплін, проведений науковий пошук таких лінійних залежностей на основі досліджень закономірностей сумарного розпаду у вибірці усіх 2969 відомих на сьогодні радіоізоотопів хімічних елементів.

Зокрема, досліджено залежність від періоду напіврозпаду $T_{1/2N}$ радіонукліда величини $F_N = G(M)^2 (cT_{1/2})^{-2}$ – сили гравітаційного збурення простору, створюваного масою довкола ядра атома на відстані вільного пробігу фотона за час, що дорівнює періоду напіврозпаду ядра, тобто на поверхні умовної сфери з радіусом $r = cT_{1/2N}$. Досліджено також залежності інших похідних від згаданої функції F_N , наприклад, повної енергії $U_N = G(M)^2 (T_{1/2})^{-1}$.

Загальний вигляд повної логарифмічної залежності $\ln(F_N) = f(\ln T_{1/2})$ для вибірки із 297 “середньо” і “довго живучих” радіонуклідів з рівнянням лінійного наближення та величиною достовірності апроксимації показано на рисунку.



Як видно із наведеного рисунка залежність $\ln(F_N) = f(\ln T_{1/2})$ строго лінійна і відповідає рівнянню $y = -ax - b$ та величиною $R^2 \approx 1$. При цьому нами виявлено зв'язок коефіцієнтів рівнянь ліній апроксимації з важливими фундаментальними константами з можливістю взаємного уточнення.

Зокрема, тангенс кута нахилу ліній наближення, який дорівнює першому коефіцієнту рівняння ($\tan \alpha = a = 0,0022469772826$) відповідає куту

$\angle\alpha = -63,460674162546^\circ \dots$, що дуже близьке до $(360^\circ/\angle\alpha_0)^2 = \Delta t_{AT} = 32,184$ с – зміщення між ефемеридним (ЕТ) та атомним (ТАІ) часом, при якій нуль пункт шкали ТАІ і атомний час на дату введення (1 січня 1958 року) якомога точніше збігався з Всесвітнім часом UT2. Причому зворотне обчислення $\angle\alpha_0 = -63,457431697^\circ \dots$, і $a_0 = -2,0019635420 \dots$ через відповідне співвідношення $a_0/a = k_T = 0,999858441 \dots$ узгоджує важливу просторову одиницю $V_0 = 0,022413968196094262 \dots \text{м}^3/\text{кмоль}$ – мольний об'єм будь якої речовини у газоподібному стані за нормальних умов ($P_0 = 101325$ Па і $T_0 = 273,15$ К.) з часом $t_A = 2\pi T_8 (k_T V_0)^2 = 3,15569259747$ с - астрономічна одиниця (тривалість тропічного року в 1900).

Встановлений зв'язок коефіцієнта a і R^2 із співвідношенням атомної одиниці до маси електрону $(m_e/m_p) = k_R/(2+a) = 1822,8884850$ де коефіцієнт $k_R = (128 + \Delta n)^2 / [2 + 2R^2(2000 - 10)]$, а $\Delta n = 5,11848627\text{e-}7$, дуже мала поправка.

Особливо слід відзначити пов'язаність механізмів радіоактивного розпаду атомів з параметрами розширення всесвіту, на що вказує зв'язок відповідних значень X_0, X_1, X_2 , та Y_0, Y_1 і Y_2 при розв'язанні рівнянь апроксимації з накладенням параметрів величин часу існування всесвіту $t_\infty = t_A \cdot 13,70536 \cdot 10^9$ с, та стандартного часу вигорання зірки з масою Сонця $t_8 = t_\infty \cdot T_8 = t_\infty \cdot 1010$ с (відповідні позначки на рисунку) з сталу Габбла:

$$\left| \frac{10^{-6} t_{\frac{1}{2}\odot}}{k_\odot (M_\odot)^2} \right| \equiv \frac{10^{-6}}{k_1 M_\odot} \cdot \sqrt{\frac{G}{F_{x1}}} = \frac{1}{4\pi} \mu_\odot H_a^\circ, \quad \left| \frac{10^{-6} t_{\frac{1}{2}\infty}}{k_\infty (M_\odot)^2} \right| \equiv \frac{10^{-6}}{k_2 M_\odot} \cdot \sqrt{\frac{G}{F_{x2}}} = \frac{1}{4\pi} \mu_\odot \bar{H}_a^\circ,$$

$$k_1 = 1 - \frac{1}{\ln \sqrt{F_{x1}}} = 0,99089959347 \dots, \quad k_2 = 1 + \frac{1 + \alpha^{-3} 10^6}{32} = 1,04339355866 \dots;$$

де,

$H_a^\circ = 4\pi \cdot \alpha_0 \mu_0^{-1} = 72971,71635$ (м/с)/Мпк – стала Габбла для наближених до

нас галактик, $\bar{H}_a^\circ = 4\pi \mathfrak{H}_{S\frac{1}{2}} = 95004$ (м/с)/Мпк – середньозважена стала Габбла для швидкостей розтікання у вибірці із 1355 Галактик.

Усі обчислення узгоджуються з найновішими уточненими даними гравітаційної константи [4], та іншими фундаментальними константами [5].

1. Максим В.І., Стандритчук О.З. Отражение общих эволюционных процессов природы в радионуклидных рядах // Проблеми чорнобильської зони відчуження. Науково-технічний збірник. К.: Наукова думка –1996. – Вип.4. –С. 70-44.
2. Максим В.І., Стандритчук О.З. Аспекти порушення вікової рівноваги ізотопів хімічних елементів у біосфері з позицій екології // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. –2009. –1, № 1–2. –С. 52-62.
3. Максим В.І., Стандритчук О.З. Альтернативний погляд на процеси метаболізму з дослідженням його параметрів у теплокровних видів. // Біоресурси і природокористування. –2013. –Т.5, № 5-6. –С. 24-37.
4. Precision measurement of the Newtonian gravitational constant using cold atoms. G. Rosi, F. Sorrentino, L. Cacciapuoti, M. Prevedelli & G. M. Tino. // Nature. –2014. – 510. –p. 518–521, (26 June 2014).
5. 2014 CODATA. Recommended values of the fundamental physics and-chemistry constants NIST SP 959 (Aug 4, 2015 5). See: P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor. — <http://arxiv.org/abs/1507.07956v1.pdf>.

Нові підходи, методи та зонди для
біохімічних, медичних,
фармацевтичних та екологічних
досліджень

New approaches, techniques and
probes for biochemical, medical,
pharmaceutical and environmental
research

FLUORESCENT LABELLING OF NUCLEIC ACIDS: DESIGN AND APPLICATIONS

Marianna Sholokh¹, Rajhans Sharma¹, Kamal K. Sharma¹, F. Przybilla¹,
J. Godet¹, Mattia Mori², Roberto Improta³, Bruno Botta²,
Olga Zaporozhets⁴, Yitzhak Tor⁵, and Yves Mély¹

¹Laboratory of Biophotonics and Pharmacology, UMR 7213 CNRS, Université de Strasbourg, 74 route du Rhin, 67401 ILLKIRCH, France; e-mail: yves.mely@unistra.fr,

²Dipartimento di Biotecnologie Chimica e Farmacia, Università degli Studi di Siena, via A. Moro 2, 53100, Siena, Italy,

³Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Biostrutture e Bioimmagini, 80136 Napoli, Italy,

⁴Department of Chemistry, Kyiv National Taras Shevchenko University, 01033 Kyiv, Ukraine,

⁵Department of Chemistry and Biochemistry, UCSD, La Jolla, USA

One of the most explored fluorescent nucleoside analog, 2-aminopurine (2Ap), has been the nucleoside of choice to study nucleic acid structure, dynamics and protein recognition due to its small footprint and availability. However, 2Ap suffers from a dramatic decrease of its fluorescence quantum yield when included in oligonucleotides and from the fact that its residual emission frequently does not represent biologically relevant conformations. To conquer 2Ap's deficiencies, deoxythienoguanosine (dthG) was recently developed (1). A side-by-side comparison of dthG and 2Ap has been performed to assess the ability of dthG and 2Ap to substitute a key dG residue in (-)PBS, a (-)DNA copy of the HIV-1 primer binding site both in its stem-loop and duplex configuration (2). In contrast to 2Ap, this fluorescent nucleoside when included in (-)PBS or (-)/(+)PBS duplex fully preserves their stability and exhibits a respectable quantum yield as well as a simple fluorescence decay. In further contrast to 2Ap, the fluorescently detected dthG species reflect the predominantly populated G conformers, which allows exploring their relevant dynamics. These features make the dthG nucleoside surrogate a perfect tool to faithfully monitor the conformations and dynamics of G residues in oligonucleotides (3). Alternatively, nucleic acids can be labeled by labeled nucleotides and 5'-coupled fluorophores undergoing FRET (Förster Resonance Energy Transfer). In this context, we developed simple one-step and one-pot assays based on FRET to efficiently screen drugs targeting HIV-1 proteins. Efficient drug candidates targeting HIV-1 reverse transcriptase and the nucleocapsid protein were disclosed (4-6).

1. D. Shin, R. W. Sinkeldam, Y. Tor, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 14912;
2. M. Sholokh, R. Sharma, D. Shin, R. Das, O. A. Zaporozhets, Y. Tor, Y. Mély, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 3185.
3. M. Sholokh, R. Improta, M. Mori, R. Sharma, C. Kenfack, D. Shin, K. Voltz, R.H. Stote, O.A. Zaporozhets, M. Botta, Y. Tor, Y. Mély, Angew Chem Int Ed Engl. 2016, 55, 7974-8.
4. K.K. Sharma, F. Przybilla, T. Restle, C. Boudier, J. Godet, and Y. Mély. Anal. Chem. 2015, 87, 7690-7.
5. K.K. Sharma, F. Przybilla, T. Restle, J. Godet, and Y. Mély. Nucleic Acids Res. 2016, 44, e74.
6. W.A.M. Elgaher, K.K. Sharma, J. Hauptenthal, M. Pires, E. Real, F. Saladini, Y. Mély, and R.W. Hartmann. J Med Chem. 2016, 59, 7212-22.

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХЛЕБОПРОДУКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

О.И. Юрченко, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук, О.Н. Бакланов

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
61022, Харьков, пл. Свободы, 4; e-mail: yurchenko@karazin.ua*

Сухая минерализация хлебопродуктов, даже при использовании интенсификации, целесообразна только при массовых анализах в связи с длительностью процесса, 6-12 ч. в зависимости от содержания сахара в продукте. Чаше применяется метод мокрой минерализации хлебопродуктов, как более приемлемый по срокам проведения стадии пробоподготовки (3–5 ч). Ускорение процесса до 2–3 ч достигается проведением его в автоклавах. Применение микроволновой интенсификации хлебопродуктов в комбинации с использованием автоклавов позволяет сократить процесс пробоподготовки хлебопродуктов до 1-3 ч.

Применение ультразвука (УЗ) для интенсификации мокрой минерализации жиров и масел, мясопродуктов, сахара и продуктов на его основе ускоряет процесс в 3-10 раз.

Нами предложена следующая методика анализа хлебопродуктов. Навеску хлебопродукта массой 2.00 г (при анализе хлеба) или 1.00 г (при анализе сладких хлебопродуктов) (взвешенных с погрешностью не более 0.0002 г) помещают в пробирку и добавляют в первом случае 3 мл HNO_3 (1:1); во втором – 3 мл смеси HNO_3 (1:1) и HCl (1:1) в соотношении 3:1 или смеси HNO_3 с пероксидом водорода в соотношении (1:1).

Пробирку устанавливают в трубчатый магнитострикционный излучатель и воздействуют на полученную смесь УЗ частотой 20...44 кГц, интенсивностью не менее 5 Вт/см² и длительностью не менее 2 мин. Минерализат разбавляют бидистиллированной водой до объема 6 мл.

Для определения свинца, меди и кадмия к минерализату добавляют 0.5 мл 15 %-го раствора нитрата аммония и разбавляют бидистиллированной водой до объема 6 мл. 20 мкл полученного раствора вводят в графитовую печь. Определение выполняют по температурно-временным программам. В качестве защитного газа используют аргон, на стадии атомизации используют режим «газ–стоп».

В ходе работы изучено использование ультразвука для интенсификации мокрой минерализации различных хлебопродуктов. Применение ультразвука ускоряет процесс мокрой минерализации в 3-5 раз. Экспериментально установлено, что в основе интенсифицирующего действия ультразвука на процессы мокрой минерализации хлебопродуктов лежит протекание звукохимических реакций с участием радикалов, для инициирования которых необходимо введение в систему химических реагентов-окислителей. Разработана экспрессная методика анализа хлебопродуктов, которая позволяет максимально извлекать токсичные элементы из анализируемых проб.

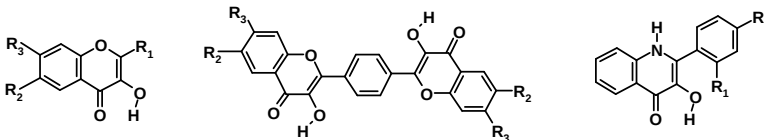
ФЛУОРЕСЦЕНТНА ВІДПОВІДЬ СЕРІЇ ХРОМОНІВ ТА ХІНОЛОНІВ НА АДЕНОЗИНТРИФОСФАТ

В.Г. Пивоваренко¹, О.І. Бугера¹, А.С. Климченко², І. Мелі²

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: pvg_org@ukr.net

²Laboratoire de Biophotonique et Pharmacologie, UMR 7213 du CNRS, Faculté de Pharmacie, Université de Strasbourg, 67401 Illkirch, France

Аденозин-5'-трифосфат (АТФ) є універсальною одиницею енергії та медіатором багатьох біохімічних процесів. За нейтральних рН він існує у вигляді тетраніону. Визначення локальної концентрації АТФ та динаміки її змін є складною проблемою внаслідок присутності ряду близьких за будовою аніонів (АДФ, ГТФ тощо) і жорстких вимог за селективністю та афінитетом до АТФ. Нещодавно встановлено, що 2-(4-диметиламінофеніл)- 3-гідроксихромон селективно зв'язується з АТФ у межах 0,03-3 мМ його концентрацій, уможливаючи флуоресцентну детекцію цього аніону [1,2].



Ми дослідили флуоресцентну відповідь серії сполук: двадцяти шести 3-гідроксихромонів, трьох біс-флавонолів та чотирьох 3-гідроксихінолонів при їх зв'язуванні з АТФ у водному буфері, рН 7,2. Сполуки різняться за розміром планарної ароматичної частини та за положенням або електронними властивостями замісників. Виявлено, що всі сполуки утворюють з АТФ комплекси різної стехіометрії, які ідентифікуються за яскравою флуоресценцією при збудженні на частоті, що на 3000-6000 см⁻¹ зміщена у червоний бік відносно максимуму збудження вільного барвника. Такий тип флуоресцентної відповіді для більшості барвників уможливорює детекцію АТФ у межах чотирьох порядків концентрації, від 0,001 до 14 мМ, тоді як відомі барвники ефективні лише в межах двох порядків концентрацій АТФ. Амплітуда відповіді на зв'язування з АТФ така ж, як у найкращих з відомих зондів. Оскільки комплексоутворення відбувається за нейтральних рН, більшість сполук можуть бути використані як флуоресцентні зонди у інтенсометричному та ратіометричному методах визначення концентрації АТФ у біосистемах. Результати також свідчать, що природні 3-гідроксифлавоноли в клітинах можуть перебувати у комплексі з АТФ аніоном.

1. V. G. Pivovarenko, O. B. Vadzyuk, S. O. Kosterin. J. Fluorescence, 2006, 16, 9-15.
2. D.A. Yushchenko, O.B. Vadzyuk, S.O. Kosterin, G. Duportail, Y. Mely, V.G. Pivovarenko. Analytical Biochemistry, 2007, 369, 218-225.

SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES FOR BIODETECTION

R. Mariychuk

*Department of Ecology, Faculty of Humanities and Natural Sciences,
University of Prešov, 17th November str. 1, 08116, Prešov, Slovakia; e-mail:
ruslan.mariychuk@unipo.sk*

Over the last two decades, there has been intensive research on the development of biodetection techniques for the diseases diagnosis and environmental analysis of biological agents. Due to the impressing development in nanotechnology, research has begun to explore new biosensing strategies based on novel nanomaterials. One promising approach is the application of the extraordinary optical properties of noble metal nanoparticles. The absorption and scattering cross sections of metal nanoparticles are orders of magnitude stronger than that of organic dyes. Therefore, nanoparticles act as excellent sensors for optical detection due to their enhanced absorption. Additionally, the localized surface plasmon resonance property of the nanoparticles makes label-free and real-time biodetection possible. The metal nanoparticles, mainly in gold related nanostructures, have been recognized widely in various biodetections. The surface plasmon absorption spectra are well known to be strongly dependent on the size, shape, composition, and surrounding medium of nanoparticles. We briefly review the synthesis for metal nanoparticle systems with non-spherical shapes.

Noble metal, especially gold, nanoparticles have been used for various biomedical applications [1–3]. One of the most interesting properties of gold nanoparticles is geometry dependent absorption spectra. The size effect on the surface plasmon absorption of spherical gold nanoparticles is presented in the red-shift of the spectral peak with increasing particle size and for gold nanospheres with diameters of tens of nanometers exhibiting an absorption peak at around 560 nm [4]. Later, the existence of the shape effect was observed. For instance, the resonance of peak absorption of gold nanorods depends only weakly on their diameter and overall dimension, with it instead shifting strongly to the longer wavelength with the aspect ratio of non-spherical shape [4, 5].

In this presentation, we discuss the synthetic schemes developed for various types of dispersed gold nanostructures in aqueous solutions and optical properties of noble metal nanoparticles, which are widely adopted in the area of biodetection.

The development in synthesis of nearly monodispersed gold nanocrystals with controlled sizes and shapes is important for both fundamental science and their applications. The preparation of gold nanoparticles in aqueous solution described by Faraday [6] is so far the first well-documented method. Later, synthesis of other types of noble metal nanocrystals [7] and growth of size- and shape-controlled gold nanocrystals through electrochemical method [5, 6] and seeded growth [8, 9] have been developed in aqueous solution.

Synthesis of monodispersed gold nanoparticles in aqueous by the use of standard citrate reduction method is probably the most known wet chemical approach. Its historical development first by Turkevich et al. [9] in 1951,

and later by Frens [10] in 1973, has been widely recognized. The ingredients and their functions associated with this method have been clearly described and re-investigated recently.

The synthesis of gold nanorods was first demonstrated by using the co-surfactant system under an electrochemical method [4, 5]. Thus, the prepared nanorods suspended in an aqueous solution were synthesized inside an electrochemical cell and were stabilized by the tetradodecylammonium bromide and hexadecyltrimethylammonium bromide. The aspect ratios of gold nanorods can be finely controlled; subsequently the resulting peak absorption of their surface plasmon resonance can be precisely tuned.

A seed-mediated growth method was developed for several types of gold nanostructures, such as nanorods, nanoprisms, nanostars, nanoshells etc [11]. Later, the preparation of gold nanoshells was elaborated through reacting aqueous HAuCl_4 solutions with solid templates such as silver nanoparticles [12]. More recently, gold nanocages were first synthesized by the use of a polymer-assisted followed by a galvanic replacement reaction between solutions containing gold precursor salts and silver nanostructures prepared through polyol reduction [13].

In recent years, the implementation of green chemistry methods for synthesis of different chemical products has become a considerable importance. Green chemistry, or sustainable chemistry, is a kind of philosophy in chemistry and chemical engineering focused on the design of products and processes that minimize the use and production of hazardous substances. The number of reports about successful application of green synthesis methods for preparation of nanomaterials has reached one of the highest numbers. Biosynthetic production of metallic nanoparticles is an object of interest of researchers not only because it meets the criteria for eco-friendly synthetic route with high energy efficiency and low price. But also because it opens wide possibilities to produce biocompatible nanoparticles with wide varieties size, dispersity and shape. The recent trends in green production of silver and gold nanoparticles will be discussed. The advantages of using plant and plant-derived materials for synthesis of non-spherical metal nanoparticles for medicinal applications will be presented.

1. A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. B. Jr., and P. G. Schultz, *Nature*, 382, 609 (1996).
2. A. K. Boal, F. Ilhan, J. E. DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, and V. M. Rotello, *Nature*, 404, 746 (2000).
3. T. A. Taton, C. A. Mirkin, and R. L. Letsinger, *Science*, 289, 1757 (2000).
4. S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 103, 8410 (1999).
5. S. S. Chang, C. W. Shih, C. D. Chen, W. C. Lai, and C. R. C. Wang, *Langmuir*, 15, 701 (1999).
6. Y. Y. Yu, S. S. Chang, C. L. Lee, and C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 101, 6661 (1997).
7. M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 147, 145 (1857).
8. A. Henglein, *J. Phys. Chem. B*, 104, 1206 (2000).
9. N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, 105, 4065 (2001).
10. J. Turkevich, J. Hillier, and P. C. Stevenson, *Discuss. Faraday Soc.*, 11, 55 (1951).
11. G. Frens, *Nature Phys. Sci.*, 241, 20 (1973).
12. N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, 105, 4065 (2001).
13. Y. Sun, *Anal. Chem.*, 74, 5297 (2002).
14. J. Y. Chen, F. Saeki, B. J. Wiley, H. Cang, M. J. Cobb, Z.-Y. Li, L. Au, H. Zhang, M. B. Kimmey, X. D. Li, and Y. N. Xia, *Nano Lett.*, 5, 473 (2005).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИКАНТОВ В РАПЕ И ПЕЛОИДАХ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА В ПЕРИОД ЕГО ЗАПОЛНЕНИЯ МОРСКОЙ ВОДОЙ

В.П. Антонович, К.К. Цымбалюк, Н.А. Чивирева, И.В. Стоянова

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

Неконтролируемое использование питающих Куяльник рек, неблагоприятные климатические условия привели к катастрофическому высыханию лимана, грозящему превратить уникальный лечебный водоем в соляную пустыню. Как один из самых быстрых, дешевых и экологически безопасных методов спасения был выбран вариант, предусматривающий наполнение Куяльника водами Черного моря. Противники такого способа высказывали опасения, что в результате поступления в лиман морской воды произойдет повышение концентраций неорганических и органических токсикантов в рапе и пелоидах лимана, а также реализуется возможность образования малорастворимого сульфата кальция (гипса). В 2013 году сотрудники УкрНИИ медицинской реабилитации и курортологии, Института морской биологии НАН Украины и Физико-химического института им. А.В.Богатского НАН Украины выполнили исследования по бальнеологическому, гидробиологическому и химическому обоснованию возможности наполнения обмелевшего Куяльницкого лимана морской водой. На основании полученных результатов был сделан комплексный вывод об экологической безопасности этой процедуры.

В декабре 2014 г был введен в строй трубопровод, по которому морская вода начала поступать в лиман. Дожди, снег, подземные пресноводные источники в 2015 году привнесли в лиман порядка 4 млн. м³ воды. В итоге уровень воды в Куяльницком лимане поднялся в среднем на 30 см, а запас воды в этом водоеме в мае 2015 года составляет 25 млн.м³.

В рамках плана работ по мониторингу Куяльницкого лимана в период его наполнения морской водой (начиная с декабря 2014 г.) сотрудниками ФХИ им. А.В.Богатского НАН Украины (с привлечением специалистов УкрНЦЭМ и УкрНИИ медицины транспорта) проведены определения приоритетных экотоксикантов (ионов токсичных элементов, полиаренов нефтяного происхождения, наиболее распространенных пестицидов) в пробах морской воды, рапе и пелоидах Куяльника.

Пробы объектов мониторинга отобраны 22.12.2014г, 28.01.2015г, 27.02.2015г, 23.03.2015г и 26.05.2015г (А1- у трубы, по которой морская вода поступала в лиман, А2 - далее от трубы, А3 - в точке, наиболее удаленной от трубы).

Определение ионов металлов-токсикантов (Hg, Pb, Cr, Fe, Zn, As, Cu, Cd) проводили методом атомной абсорбции (прибор ААС-800 "Varian") с электротермической атомизацией в графитовой печи GTA-100. Полициклические ароматические углеводороды (полиарены, ПАУ; нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)флуорантен, хризен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, индено (1,2,3-сд)пирен, дибенз(а,н)антрацен, бенз(г,н,и)перилен) определяли хромато-масс-спектрометрически на приборе Agilent7890А/5975С. Хлориро-

ванные пестициды (а-ГХЦГ, ГХБ, b-ГХЦБ, линдан, гептахлор, альдрин, ДДЕ, ДДД, ДДТ) определяли методом газожидкостной хромато-графии (прибор Mega-2 HRGC 8560 «Fisons Inst.») с электронно-захватным детектором.

В докладе в табличной форме представлены результаты всех проведенных определений (измерений).

На основании установленных содержаний некоторых тяжелых металлов, полиаренов, хлорированных пестицидов в воде и донных отложениях Одесского залива, рапе и пелоидах Куяльницкого лимана констатируется большая загрязненность приоритетными токсикантами рапы лимана по сравнению с морской водой.

Полученные результаты указывают на более высокие концентрации практически всех «тяжелых» металлов в рапе лимана по сравнению с водой Одесского залива, а также на уменьшение их концентраций в рапе по мере ее разбавления морской водой.

За исключением «тяжелых» полиаренов (фенантрена, флуорантена, бенза(а)антрацена, хризена) нефтяного происхождения содержания ПАУ в воде Черного моря и рапе Куяльницкого лимана не превышают их ПДК. Как и в случае «тяжелых» металлов», содержания практически всех суперэтоксикантов выше в рапе, чем в морской воде. Необходимо отметить уменьшение концентраций полиаренов в рапе по мере ее разбавления запускаемой морской водой.

Повышенные содержания в рапе лимана некоторых полиаренов, линдана можно объяснить значительной антропогенной нагрузкой на акваторию Куяльника.

На основании результатов гидрохимического мониторинга Куяльницкого лимана в начальный период его заполнения морской водой показано, что ее поступление в лиман не приводит к увеличению в нем концентраций основных экотоксикантов. Установлено, что с наполнением Куяльницкого лимана морской водой вероятность образования в рапе труднорастворимого гипса резко уменьшается. Результаты проведенных исследований подтверждают предварительный вывод об экологической безопасности (в химическом плане) наполнения лимана морской водой.

CARBON MATERIALS IN WATER PURIFICATION

V.V. Lisnyak

*Kyiv National Taras Shevchenko University,
01033, Kyiv, vul. Volodymyrska, 64; e-mail: lisnyak@univ.kiev.ua*

Different heavy metal ions are released to wastewater with the rapid industrialization, including Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} . Among all water contaminations, they have the highest toxicity and are not biodegradable. Wastewaters from many industries are discharged into the environmental that can cause a serious harm to human health via drinking water. The heavy metal ions may also be enriched by precipitation/adsorption and transports through the food chains. Thus, the pollutant removal from wastewater is becoming a crucial issue. To eliminate the ions, the most efficient commercial solution is the use of adsorption technology. Several types of carbons, clays, and zeolites adsorb the best metal ions from aqueous solutions. Despite removing heavy metal ions from wastewater, the medium sorption capacities and efficiencies limit their application.

This talk will present progress in efforts aimed at translating approaches for their adaptation into industrially feasible technologies for water treatment, in deionization systems used [1]. The chemical functionalization is one way to tailor carbon-based materials, enabling the formation of a uniform surface coverage and maintaining the initial porous network [2-4]. These tailorable, carbons are synthesized by wet alkaline pre-treatment of lignocellulosic resources, followed by heat treatment. Further activation results in micro- or micro/mesopore structure. The larger mesopores support faster electrolyte transport [3]. Characteristics of carbons having relatively high surface areas and hierarchical pore structures will be presented, as well as measurements of their sorption characteristics under conditions relevant to applications. The adsorption of harmful and toxic metal ions, including Cu, Co, and Mn, etc., from wastewaters and test aqueous solutions, was modeled. Additionally to carbon materials, the application of carbon nanotubes as sorbents for the concentration and separation of metal ions was considered. The special attention is paid to Cu^{2+} adsorption, which was used as a test, as in [4], and examined in details by statistic-and-error analysis. The choice of correct isotherm was validated within F and Akaike information criterion tests.

The results show that the experimental data can be effectively described by Koble-Corrigan and Dubinin-Radushkevich isotherm. The Dubinin-Radushkevich modeling gives satisfactory and excellent agreements with the experiment depending on the carbon functionalization degree. The surface heterogeneity was estimated from the Jossens isotherm. The most oxidized carbons have the highest surface heterogeneity that can be explained by elevated oxidant strength and radical oxidation reactions passage.

1. *General Electric*, Handbook of Industrial Water Treatment, Fairfield.: GE Co., 1997-2012.
2. *Tangsathitkulchai C., Ngernyen Y., Tangsathitkulchai M.*, Korean J. Chem. Eng., 2009, 26, P. 1341–1352
3. *de Mesquita J.P., Martelli P.B., de Fátima Gorgulho H.*, J. Braz. Chem. Soc., 2006, 17, P. 1133–1143.
4. *Pyrzynska K.*, Anal. Sci., 2007, 23, P. 631–637.

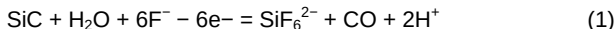
CARBON FLUOROOXIDE NANOPARTICLES, ELECTROCHEMICALLY DERIVED FROM SiC

Sergei Alekseev¹, Dmytro Korytko¹, Bohdan Oliynyk¹, Oksana Nahorna¹,
Vladimir Lysenko² and Alain Geloën²

¹ *Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64 Volodymyrska Street, Kyiv-01601, Ukraine; e-mail: alekseev@univ.kiev.ua*

² *Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), UMR-5270, CNRS, INSA de Lyon, Université de Lyon, 7 Avenue Jean Capelle, Bâtiment Blaise Pascal, Villeurbanne, F-69621, France*

To produce the nanoparticles (NPs) of semiconductors with perfect crystallinity and low number of defects the top-down approach consisting in partial dissolution of bulk semiconductors is efficiently used. Particularly, for the past two decades, the SiC NPs were fabricated from bulk SiC wafers by their electrochemical oxidation in HF-containing liquids. The solid residue of SiC dissolution was successfully applied for fluorescent labeling of living cells^{1,2}. However, until the recent time, no detailed study of the SiC oxidation process was performed and it was believed to correspond to the reaction (1)³:



According to our recent findings an electrochemical dissolution of SiC in HF:H₂O and HF:C₂H₅OH mixtures resulted in two major products: highly-porous SiC and a silicon-free substance named CFO ("carbon fluorooxide", C₁₀₀H₁₀₄F₂₀O₅₁ brutto-formula for HF:C₂H₅OH etchant)⁴. The ratio CFO:SiC in the etching product is determined first of all by SiC wafer conductivity, electrolyte composition and current density; particularly for highly conductive wafers, high HF concentration and C₂H₅OH presence in the etchant mainly the CFO is formed, while low-conducting wafers and diluted aqueous HF resulted mainly in porous SiC.

The CFO product is readily soluble in polar organic solvents demonstrating intense yellowish-green photoluminescence under UV excitation. Furthermore, the cells labeling activity of the SiC etching products is caused not by the SiC NPs but by the CFO.

Careful study of the CFO by a wide complex of characterization techniques (FTIR spectroscopy, temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD-MS), ¹H, ¹³C, and ¹⁹F NMR, XPS, AFM and others) allowed to reveal the CFO structural model. Particularly it contains relatively large (up to 20 nm diameter) but thin (one or few atomic layers) nanoparticles or polymeric molecules, which includes flat domains of relatively small aromatic (graphene) and partially fluorinated (graphane) regions, surrounded by fluorinated hydrocarbon groups, carboxylic acid (–CO₂H) and ethyl ester (–CO₂C₂H₅) groups as well as relatively long polycarboxylated alkyl chains (Fig. 1). Surprisingly, overall spectral and chemical properties of "inorganic-derived" CFO strongly mimic the properties of natural humic acids.

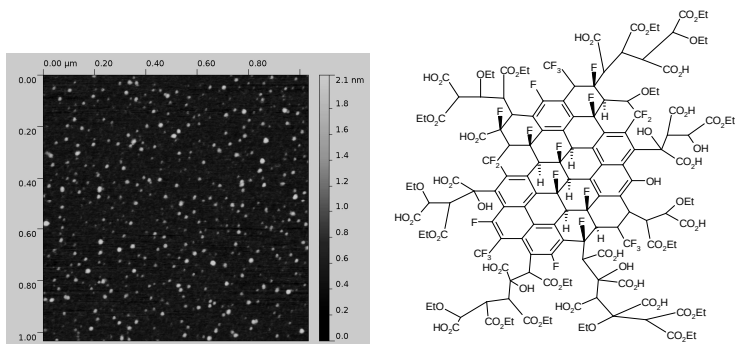


Fig. 1. AFM image of the CFO NPs on the mica surface and model of the CFO chemical structure.

Presence of large number of carboxylates (up to 7 mmol/g) as well as labile conjugated fluorine atoms allowed easy functionalization of the CFO with amines, alcohols, etc. In particular, grafting of octadecyl groups makes CFO NPs soluble in hydrocarbons.

The CFO demonstrate relatively low cytotoxicity and accumulates inside nucleus of 3T3-L1 cultured fibroblasts cells. The distribution of the CFO inside the cells is governed by its chemical functionalization: the substitution of carboxylates by ethylenediamine moieties drives the CFO into the cytosol. The sonosensitizing properties of CFO allowed selective killing of the cells which uptake this substance; this property makes the CFO prospective as anti-cancer agent. Other possible fields of the CFO application, proved by preliminary experiments, include laser-desorption mass spectrometry (ionization matrix) and volt-ampereometric analysis (mediator).

1. Fan J., Li H., Jiang J., So L. K. Y., Lam Y. W., Chu P. K., Small, 2008, 4, 1058-1062.
2. Serdiuk T., Alekseev S., Lysenko V., Skryshevsky V.A., Geloan, A., Nanotechnology, 2012, 23, 315101.
3. Shishkin Y., Ke Y., Devaty R. P., Choyke W. J., J. Appl. Phys., 2005, 97, 044908.
4. Alekseev S., Korytko D., Iazykov M., Khainakov S., and Lysenko V., J. Phys. Chem. C, 2015, 119 (35), pp 20503–20514. .

Модифікація органічних аналітичних реагентів полііонами

А.Ю. Чернявська, Ф.О. Чмиленко

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, Дніпро, просп. Гагаріна, 72, e-mail: anna-chernyavska@mail.ru*

Сополімери акриламідів виявляють флокулюючі властивості щодо широкого кола дисперсних систем і застосовуються в якості флокулянтів для очищення природних і промислових вод, біологічних рідин, плівкоутворювачів для фармацевтичних препаратів. У воді для флокулянтів такого типу ГДК становить 0,4 - 2 мг/л. Для визначення поліелектролітів застосовують спектрофотометричні методики з різними органічними реагентами (ОР), які засновані на утворенні асоціата ОР-ПЕ або потрійного металополімерного комплексу ОР-ПЕ-Метал. Методики характеризуються надійністю, простотою та експресністю [1].

В роботі використані представники барвників трифенілметанового ряду, фенолкарбонових кислот трифенілметанового ряду, триоксифлуоронів та катіонний поліелектроліт сополімер акриламідів з різною густиною заряду (густина заряду, %, $\text{Mr} \cdot 10^{-6}$): FO4140 (5%, 4), FO4190 (10%, 4), FO4290 (20%, 4), FO4400 (30%, 4), FO4490 (40%, 4), FO4650 (55%, 4), FO4700 (70%, 4), FO4800 (80%, 4), FO4990SH (95%, 8).

При введенні поліелектролітів до розчину органічного реагенту у всіх випадках відбувалося зміщення максимуму світлопоглинання (наприклад, для еріохромціаніну R (EXЦ) $\Delta\lambda = 60$ нм), депротонізація органічних реагентів відбувається у більш кислій області рН. Найбільший ефект при введенні поліелектроліту проявляється для рівноваги $\text{H}_2\text{R}^+ \leftrightarrow \text{HR}^{2+}$ (для бромпірогалолового червоного (БПЧ), фенолового червоного (ФЧ)), $\text{H}_2\text{R}^{2+} \leftrightarrow \text{HR}^{3+}$ (для хромазуrola S (XAS), EXЦ). Методом насичення за поліелектролітом встановлено, що склад асоціату ОР-ФО залежить від густини заряду поліелектроліту. Отримані залежності каламутності та електропровідності від концентрації поліелектроліту. Каламутність системи залежить від числа осново-моль заряджених ланок поліелектроліту. Визначені оптимальні умови утворення потрійних металополімерних комплексів (ПМПК) XAS-FO-Sc та БПЧ-FO-Mo. Утворення ПМПК підтверджено трьохкомпонентними діаграмами. Склад ПМПК не залежить від густини заряду поліелектроліту.

Розроблено методики визначення густини заряду поліелектролітів серії FO в інтервалі густини заряду 5 – 95 %, концентрації полімеру FO4650 в його розчині для водопідготовки в інтервалі концентрацій $(1 - 7,5) \cdot 10^{-9}$ моль/л у вигляді асоціату XAS-FO, і водопровідній воді у вигляді системи БПЧ-FO4650-Mo в інтервалі концентрацій 0,4 - 8 мг / л. Методики апробовано на реальних об'єктах.

Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе, Днепропетровск: Изд-во ДНУ, 2012, 224 с.

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.В. Манзюк, Н.В. Николенко, В.И. Супрунович

*Украинский государственный химико-технологический университет,
49005, Днепро, пр. Гагарина, 8; e-mail: manzyuk.marina@gmail.com*

Известно, что благородные металлы способны реагировать с йодид-ионами не только по механизму окислительно-восстановительного взаимодействия, но и с образованием малорастворимых осадков и комплексных соединений. Такая их особенность значительно расширяет сферы использования разных форм йода в качестве аналитических реагентов и, по нашему мнению, позволит разработать новые альтернативные методики определения благородных металлов с улучшенными метрологическими характеристиками.

К преимуществам йодометрии также следует отнести возможность относительно легкой автоматизации процесса определения за счет использования электрохимических методов фиксации конечной точки титрования. Благодаря тому, что реакции восстановления йода и окисления йодид-ионов термодинамически и кинетически обратимы, применение редокс-пары $I_2/2I^-$ в анализе позволяет использовать не только потенциометрию или амперометрию, но и биамперометрическое титрование (титрование с двумя индикаторными электродами). Биамперометрия не требует использования каломельного электрода и пригодна для анализа разбавленных, мутных, окрашенных или агрессивных растворов, что делает ее особенно привлекательной для производственного контроля.

В качестве титранта для определения благородных металлов методами потенциометрического и биамперометрического титрований предложено использовать йодид и трийодид калия. KI_3 является уникальным реагентом, способным реагировать с металло-ионами, которые образуют малорастворимые йодиды. Помимо этого, преимущество трийодида калия состоит в том, что при хранении его растворов общий баланс по йоду остается постоянным, а концентрацию их – титр по определяемому веществу, легко проверить по стандартным растворам соответствующего компонента. Проведены исследования по взаимодействию благородных металлов с трийодидом калия, определены условия и особенности проходящих процессов. Установлено, что ионы Hg_2^{2+} , Hg^{2+} и Ag^+ реагируют с трийодидом калия с образованием двух малорастворимых осадков MeI_n и йодата $Me(IO_3)_n$, где n – заряд катиона. В реакции с KI_3 ионы $PdCl_4^{2-}$, $AuCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$ образуют йодиды соответствующих металлов, а осадки йодатов не образуют.

Исследовано реакцию $Pt(IV)$ с KI , которая протекает медленно с последовательным замещением хлорид-ионов и с отсутствием аналитического сигнала при использовании электрохимических методов для фиксации точки эквивалентности. Предложено определение $Pt(IV)$ йодидом калия проводить в присутствии $Ce(SO_4)_2$ в среде 6 М серной кислоты. В рекомендованных условиях реакция протекает быстро и количественно с образованием малорастворимого осадка PtI_4 . Точка эквивалентности фиксируется по резкому изменению потенциала или тока при потенцио-

метрическом или биамперометрическом титрованиях соответственно. Методом ЯМР ^{195}Pt спектроскопии доказано, что введение сульфата церия(IV) в систему $\text{PtCl}_6^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4$ приводит к образованию промежуточного внешнесферного комплекса $\{[\text{PtCl}_6][\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]_3(\text{R})_n\}^z$ (где R – смесь SO_4^{2-} и HSO_4^-), способствующего обмену галогенид-ионами аналита и титранта при постепенном добавлении к раствору йодида калия.

Разработаны новые методики электротитриметрического определения Pd(II), Au(III), Rh(III) и Pt(IV), а также их смесей йодидом и трийодидом калия. Показано, что предложенные методики характеризуются экспрессностью, чувствительностью, воспроизведением результатов ($S_r < 3\%$) и апробированы на реальных объектах.

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТУ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ

*Г.С. Сумарокова, Л.С. Зінько, Р.П. Линник, А.С. Паустовська,
К.А. Поліщук, Ю.С. Прокапало, Н.С. Крилова, О.А. Запорожець*

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

Оскільки лімітуючим фактором росту водних організмів є доступність розчинних сполук фосфору, збільшення у водоймах концентрації фосфату вище його середнього значення ($0,34 \text{ мгPO}_4/\text{л}$) зумовлює бурхливий ріст хвороботворних організмів та водоростей, що має негативні наслідки для життя інших гідробіонтів. Тому, вміст ортофосфату у природних водоймах визначається як найбільш показовий індикатор рівня їх органічного забруднення.

Разом з тим контроль даного показника у водних об'єктах має бути першочерговою задачею роботи екологічних служб. Проте, через брак доступних та дешевих методів рідко вдається забезпечити необхідну частоту та якість проведення таких перевірок. Тому метою даної роботи стала розробка швидких, доступних та чутливих методик визначення ортофосфату у природних об'єктах.

Альтернативою класичним методам визначення ортофосфату, що ґрунтуються на утворенні у сильнокислому середовищі фосфоровмісних молібденових гетерополікислот (ГПК), запропоновано методики, в основі яких покладена конкурентна взаємодія між комплексом Zr(IV) з Арсеназо I та визначуваним аніоном зі спектрофотометричним детектуванням, а також між комплексом Zr(IV) з Морином та визначуваним аніоном з люмінесцентним детектуванням. Показано, що у присутності фосфату інтенсивність забарвлення комплексу Zr(IV) з Арсеназо I та інтенсивність люмінесценції комплексу Zr(IV) з Морином знижуються. Встановлено оптимальні умови проходження індикаторних взаємодій. Порівняно зі спектрофотометричною, люмінесцентна методика характеризується ширшим лінійним діапазоном визначуваних концентрацій та вищою чутливістю. Методики є придатними для аналізу вод з підвищеним сольовим фоном та прісних вод.

Розробка тест-систем також вважається одним із найбільш перспективних напрямків експрес-аналізу. Показано, що іммобілізація відновленої молібдодистібієвофосфатної (МСФ) ГПК на поверхню органо-мінерального аніонообмінника забезпечує високі коефіцієнти розділення, значно покращує селективність визначення. Отримання аналітичного відгуку (АВ) відбувається безпосередньо у фазі сорбенту, що додатково спрощує процедуру визначення. Розроблена для напівкількісного аналізу кольорова тест-шкала дозволяє визначати концентрації фосфату в межах $0,03\text{--}0,78 \text{ мгPO}_4/\text{л}$ у водах з підвищеним сольовим фоном.

Для визначення ультранизких концентрацій фосфату у підземних водах розроблено систему, яка передбачає сорбційне вилучення аналіту у формі відновленої МСФ ГПК у фазу модифікованого кремнезему з подальшим хемілюмінесцентним (ХЛ) детектуванням продуктів взаємодії ГПК з розчином люцигеніну при $\text{pH} > 12$. Детектування АВ можна проводити у режимах накопичення світла, реєстрації інтенсивності світіння, а також за площами ХЛ кривих. Кращі метрологічні характеристики отримано при реєстрації АВ у режимі накопичення світла. Більшість металів та неметалів, які складають основу мінерального складу підземних вод, не заважають визначенню. Вплив високих концентрацій нітрату можна усувати додаванням сульфамінової кислоти.

КОНДЕНСОВАНІ ЦІАНОПІРИДИНИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ АЦИДИМЕТРИЧНІ ЗОНДИ

Мілохов Д.С., Макеев А.М., Шеменген Р.В., Кеда Т.Є., Хиля О.В.,
Запорожець О.А., Воловенко Ю.М.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; milokhovds@gmail.com*

Одним із перспективних напрямків застосування флюоресцентної спектроскопії є створення «On/Off» зондів, що мають здатність змінювати свої люмінесцентні властивості ("вмикати" або "вимикати" світло) при зміні оточуючого середовища, за рахунок перерозподілу енергії у флюорофорі, зокрема при комплексоутворенні, протонування, ізомеризації тощо.

Нітрогеновмісні гетероциклічних сполуки вбачаються перспективними флюоресцентними зондами. Для їх розробки було застосовано синтетичний потенціал 2-гетарил-2-гетариліденацетонітрилів. Взаємодія 2-гетарил-2-гетариліденацетонітрилів з метиленактивними сполуками в якості С-нуклеофілів або С,N-бінуклеофілів відбувається за участю прихованої карбонільної групи в складі гетариліденового фрагмента, азагетероциклічного замісника та нітрильної групи, що приводить до утворення конденсованих похідних 1-аміно-, 1-іміно- та 1-оксо-4-ціанопіридинів [1].

Із використанням методів молекулярної спектроскопії вивчено властивості цих сполук, розраховані умовні константи протонування. Показано, що досліджені сполуки є чутливими до зміни кислотності середовища і за моделлю дії їх можна поділити на «off-on» чи «on-off»-реагенти. Запропоновано схеми "вмикання-вимикання" флюоресценції реагентів та показано перспективність їхнього використання як ацидиметричних зондів у різних діапазонах кислотності мікропроб.

1. Demyd S. Milikhov, Olga V. Khilya, Alexander V. Turov, Volodymyr V. Medvediev, Oleg V. Shishkin, Yulian M. Volovenko. *Hydroxypropyl substituted nitrogen bridgehead fused cyanopyridines // Tetrahedron*. – 2014. – Vol 70. – P. 1214-1222.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА QUECHERS ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСТАТКОВ ФУНГИЦИДОВ И ИНСЕКТИЦИДОВ В КЛУБНИКЕ

А.П. Гринько, Е.М. Кузнецова, П.В. Алейнов, В.С. Михайлов,
Г.В. Зварич, И.П. Павленко

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

Увеличение масштабов и ассортимента применения пестицидов в сельскохозяйственной практике, в частности, на овощах и фруктах, потребляемых в сыром виде, значительно осложняет идентификацию и количественное определение пестицидов в процессе анализа проб продовольственного сырья и пищевых продуктов.

При проверке наличия пестицидов в продуктах питания важнейшее значение имеет точность анализа. Проверка безопасности пищевых продуктов начинается с надежной пробоподготовки. В то время, как скорость, селективность и чувствительность аналитических приборов растут, подготовка проб к анализу может отнимать много времени. Традиционные способы пробоподготовки в анализе пестицидов в пищевых продуктах, фруктах, овощах имели множество ограничений, включая необходимость использования большого количества посуды, дополнительного оборудования, большого числа реактивов, которые к тому же могут загрязнять пробу, и требуют больших временных затрат.

Метод QuEChERS («быстро», «просто», «бюджетно», «эффективно», «надежно» и «безопасно») был представлен Michelangelo Anastassiades на 4th European Pesticide Residue Workshop (Rome, Italy, May 28-31, 2002) как простой, эффективный и доступный способ экстракции остатков пестицидов из различных матриц фруктов и овощей. QuEChERS является официальным методом анализа пестицидов, принятым Европейским Союзом и AOAC.

В отличие от других способов пробоподготовки, используемых для селективной экстракции целевых аналитов, метод QuEChERS ориентирован на устранение компонентов матриц, которые можно разделить на различные категории в зависимости от пигментации, количества жиров, восков и содержания воды в пробе.

В качестве объекта исследований нами была выбрана клубника, которая является продуктом детского питания и требует более пристального внимания при определении присутствия в ней возможных остатков пестицидов. Так, согласно исследованиям Экологической рабочей группы (США), в 98 % всех образцов клубники обнаруживаются остатки пестицидов на различных уровнях.

На основе метода QuEChERS был разработан и провалидирован multi-residue метод определения остатков фунгицидов и инсектицидов, применяемых на клубнике в Украине. Идентификация и количественное определение остаточных количеств пестицидов осуществлялось с использованием газового и жидкостного хромато-масс-спектрометров фирмы Schimadzu.

АТОМИЗАТОР ГРАФИТОВАЯ «ВТУЛКА-ФИЛЬТР» С ГРАФИТОВОЙ «НИТЬЮ-КОЛЛЕКТОРОМ» ПРИ ПРЯМОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ Cu, Zn, Pb, Cd И Se В НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

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*

Электротермическое атомно-абсорбционное определение (ЭТААС) Cu, Zn, Pb, Cd и Se в биологических жидкостях (кровь, моча, слюна и грудное молоко) используется при диагностике некоторых заболеваний, а также при изучении их токсической нагрузки на организм человека. Однако, в данном случае, необходимо принимать во внимание различного рода помехи, обусловленные неселективным поглощением света и влиянием на результаты анализа минеральных и органических компонентов перечисленных материалов. Для их устранения или снижения перспективно использование атолизатора графитовая «втулка-фильтр» (ГВФ), в т.ч. с графитовой «нитью-коллектором» (ГН), эффективность которой отмечена при решении ряда аналитических задач [1-4].

Данное исследование посвящено изучению особенностей нагрева атолизатора «ГРАФИТ-2», выбору условий и установлению аналитических характеристик прямого ЭТААС определения Cu, Zn, Pb, Cd, Se в крови, моче, слюне и грудном молоке с помощью атолизатора ГВФ с ГН и смесью растворов нитрата Pd и Mg в качестве химического модификатора (ХМ).

Предлагается физико-математическая модель нагрева продольно нагреваемой печи атолизатора «ГРАФИТ-2» с ГВФ [5], которая, в отличие от описанной ранее [6], учитывает вклад теплопередачи от раскалённых стенок печи через слой защитного газа (аргона), заполняющего её внутреннюю полость и ГВФ.

Рассмотрено влияние минеральных (NaCl, KCl, KH_2PO_4 , Na_2SO_4) и органических (белков, жиров, углеводов, мочевины) компонентов указанных биологических жидкостей на испарение, атолизацию, неселективное и относительную величину атомного поглощения света при определении Cu, Zn, Pb, Cd и Se. Установлено, что использование ГВФ с ГН и Pd-Mg ХМ позволяет улучшить условия минерализации, значительно уменьшить или полностью устранить спектральные и не спектральные помехи, а также от 1,5 до 5 раз повысить чувствительность ЭТААС анализа.

Для прямого ЭТААС определения в крови и моче Pb, Cd и Se с помощью ГВФ с ГН и Pd-Mg ХМ оценена неопределённость результатов соответствующего анализа.

Точность полученных данных подтверждена их сравнением с данными другого метода («гидридный вариант» ААС определения Se), с паспортными данными соответствующих стандартных образцов состава крови (Seronorm™ Trace Elements Serum L-1) и мочи (Seronorm™ Trace Elements Urine L-2), а также методом введено-найденно. Время одного элементо-определения не превышает 10 мин, а величина относительно стандартного отклонения (S_r) $\leq 0,08$.

1. Ngobeni P., Canário C., Katskov D.A., Thomassen Y., J. Anal. At. Spectrom., 2003, 18(7), P. 762–768.
2. Canário C., Ngobeni P., Katskov D.A., Thomassen Y., J. Anal. At. Spectrom., 2004, 19 (11), P. 1468–1473.
3. Zacharia A., Zhuravlev A., Chebotarev A., Arabadji M., Food Analytical Methods, 2015, 8 (3), P. 668–677.
4. Zacharia A., Zhuravlev A., Gucer S., Chebotarev A., Arabadji M., Dobrynin A., J. Food Compos. Anal., 2015, 38, P. 62–68.
5. Захария А.Н., Журавлев А.С., Чеботарев А.Н., Арабаджи М.В., Методы и объекты химического анализа, 2014, 9(1), С. 39–49.
6. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Katkovnik V.J., Tittarelli P., Spectrochim. Acta Part B, 1997, 52, P. 1377–1394.

ФЛУОРЕСЦЕНТНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ ФЛАВОНОЛІВ З ПІДВИЩЕНИМ АФІНІТЕТОМ ДО АДЕНОЗИНТРИФОСФАТУ

О.І. Бугера¹, Н.А. Мельничук¹, А.П. Нетребчук¹,
І. Мелі², В.Г. Пивоваренко¹

¹ *Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: golowanowa@gmail.com;*

² *Laboratoire de Biophotonique et Pharmacologie, UMR 7213 du CNRS,
Faculté de Pharmacie, Université de Strasbourg, 67401 Illkirch, France*

Відомо, що 4'-диметиламінофлавонол (зонд FME [1,2]) має високу селективність флуоресцентної відповіді на аденозинтрифосфат (АТФ) серед низки нуклеозид- моно-, ди- і трифосфатів у водному буферному розчині, рН 7,4. Проте його афінитет до АТФ поступається афінитету найкращих з відомих зондів. Завданням даної роботи була розробка будови, синтез похідних 4'-амінофлавонолу та молекулярних пінцетів на основі флавонолів, а також дослідження зв'язування цих сполук з АТФ з метою збільшення ефективної константи стабільності комплексів та пониження межі детекції АТФ. За нашими розрахунками, додаткові водневів'язки та стекингові взаємодії приведуть до зростання стабільності комплексу сполук з АТФ при збереженні селективності на високому рівні. Ефективні константи стабільності комплексів зонд – АТФ (М-1) Нижня межа детекції АТФ (μМ) Встановлено, що зв'язування флавонолів з АТФ, ГТФ та АДФ відбувається шляхом послідовного утворення комплексів стехіометрії 2:1, 1:1, 1:2 та 1:3. Ефективні константи дисоціації комплексів досліджених сполук з АТФ (6-8·10⁻⁵ моль/л) у 30-50 разів нижчі константи сенсора FME [1]. Виявлено сполуки, що мають вищу селективність до АТФ (у межах від 0.16 до 1000 μМ АТФ) та до ГТФ (у межах від 0.16 до 400 μМ ГТФ).

1. V. G. Pivovarenko, O. B. Vadzyuk, S. O. Kosterin. J. Fluorescence, 2006, 16, 9-15.
2. D.A. Yushchenko, O.B. Vadzyuk, S.O. Kosterin, G. Duportail, Y. Mely, V.G. Pivovarenko. Analytical Biochemistry, 2007, 369, 218–225.

НОВІ МІКРОЕКСТРАКЦІЙНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ АНІОНІВ

С. В. Заруба¹, А. Б. Вишнікін¹, V. Andruch²

¹Дніпропетровський національний університет ім. Олеса Гончара,
просп. Гагаріна 72, 49010 Дніпропетровськ e-mail: zaruba.sv@gmail.com

²P.J. Šafárik University, Moyzesova 11, 04001 Košice, Slovak Republic

Сучасними тенденціями розвитку хімічного аналізу є мініатюризація і створення методик, які б відповідали принципам «зеленої аналітичної хімії». У відповідності з цими вимогами, відбувається заміна існуючих екстракційних методик, які широко використовуються для контролю якості продуктів металургійного, хімічного, харчового і інших виробництв, стану навколишнього середовища, при аналізі чистих речовин та т.п., на мікроекстракційні. Мікроекстракційні (МЕ) методи аналізу дозволяють вирішальним чином зменшити використання небезпечних органічних розчинників, покращити чутливість за рахунок збільшення ступеню концентрування (у 1000 і більше разів), спростити та прискорити проведення аналізу.

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

Вперше запропоновано визначати ортофосфат-іони методом вортекс рідинно-рідинної МЕ (ВРРМЕ) та дисперсійно рідинно-рідинної МЕ у плаваючому закріпленні краплі (ДРРМЕ-ПЗК) вищого спирту – ундеканолу. Методики засновані на взаємодії ортофосфат-іону з розчином, що містить іони молібдату та стибію, утворення відновленого молібдостибію фосфорного гетерополікомплексу з подальшою екстракцією ундеканолом (ДРРМК-ЗК) або метилізобутил кетоном (ВРРМЕ). Вимірювання поглинання екстрактів проводили у мікрокуветі з товщиною оптичного шару 10 мм, та об'ємом приблизно 10 мкл. У ДРРМЕ-ПЗК методиці вперше запропоновано проводити дисперсійну мікроекстракцію з відносно великого об'єму водної фази (25 мл) у порівнянні з іншими МЕ методиками, а заморожування органічної фази – у динамічному режимі. Останній підхід дозволив уникнути використання центрифуги для розділення органічної та водної фаз. Використання вортекса, дозволяє виключити застосування дисперсійного розчинника та суттєво скоротити час проведення аналізу. Також, у ВРРМЕ методиці було досягнуто дещо вищої чутливості, зменшення трудомісткості процесу та кращої селективності по відношенню до арсенат-іонів.

Розроблено просту та чутливу методику визначення йодид-іонів у вигляді йодного асоціату з астрафлосином (АФ) та подальшою ВРРМЕ сумішшю розчинників амілацетату (в якості екстрагенту) та тетрахлорометану (в якості допоміжного розчинника). Визначення базується на окисненні йодиду йодатом у присутності хлоридної кислоти. В результаті утворюється комплексний аніон ICl_2^- , який у присутності астрафлосину екстрагується у вигляді $\text{ICl}_2\text{-АФ}$ екстракційною сумішшю. Це перша робота по використанню ВРРМЕ для визначення неорганічних аніонів, та в якій вперше запропоновано використовувати допоміжний розчинник. Це дозволило спростити відбір органічної фази після екстрагування та розділення фаз.

Йодат та йодид (сумарний йод) запропоновано визначати у вигляді іонного асоціату (ТБА- I_3) трийодид-аніона з тетрабутиламмоній катіоном та подальшою ВРРМЕ процедурою в амілацетат. Визначення йодат-іону включає утворення ТБА- I_3 в результаті відновлення йодату за допомогою надлишку ТБА-І у кислому середовищі та наступною екстракцією амілацетатом. Новий підхід запропоновано для визначення йодиду (або сумарного йоду). N-бромосукцинімід (NBS) використано для окиснення йодиду до йодату. Надлишок окисника видаляється за допомогою щавлевої кислоти. Після цього аналіз проводиться як при визначенні IO_3^- .

Вперше показано можливість використання та переваги оптичного зонду для проведення МЕ у краплю. Сульфіти визначали краплинною мікроекстракцією у вільному просторі ВП-КМЕ у вигляді леткого сульфур (IV) оксиду, який поглинався розчином реагенту, що складався з Fe(III) та 1,10-фенантроліну (Phen). SO_2 відновлював Fe(III) у результаті чого, утворювався червоний комплекс $Fe(Phen)_3^{2+}$. Тіоціанат-іони аналізували за допомогою МЕ у краплю з прямим зануренням у вигляді іонного асоціату з АФ – ПЗ-КМЕ. Використання оптичного зонда дозволило об'єднати відбір екстракту та перенесення його до детектора в один етап, що спрощує та прискорює проведення аналізу.

Розроблені методики були застосовані для визначення відповідних аналітів у різних типах вод, харчових продуктах та біологічних рідинах людини. Основні характеристики розроблених методик представлено у таблиці. Їх правильність контролювалася за допомогою стандартних методик та/або методом введено-знайдено.

Таблиця – Характеристика мікроекстракційних методів визначення неорганічних аніонів

Тип МЕ	Екстрагент	Аналіт	ЛД, мкг/л	МВ, мкг/л	Аналізовані об'єкти
ДРРМЕ-ПЗК	55 мкл ундеканолу в 1000 мкл етанолу	PO_4^{3-}	1.24–18.6*	0.23*	Річкова та водопровідна води
ВРРМЕ	100 мкл МІБК	PO_4^{3-}	0.78–15.5*	0.18*	Річкова, водопровідна і дистильована води
ВРРМЕ	250 мкл амілацетату	I^-	17–170	1.86	Мінеральна вода
ВРРМЕ	150 мкл амілацетату	I^-	4–64	1.1	Мінеральна та морська води
ВРРМЕ	150 мкл амілацетату	IO_3^-	5–55	1.5	Мінеральна та морська води, йодована сіль
ВП-КМЕ	25 мкл реагенту	HSO_3^-	32–320**	8**	Вино, сік, джем
ПЗ-КМЕ	40 мкл амілацетату	SCN^-	0.3–4.4 [‡]	0.12 [‡]	Людська слина

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

ВИЗНАЧЕННЯ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ КОМПОНЕНТІВ 1,10-ДЕКАМЕТИЛЕН-БІС(*N,N'*-ДИМЕТИЛ-МЕНТОКСИКАРБОНІЛМЕТИЛ)АМОНІЮ ДИХЛОРИДУ З ВИКОРИСТАННЯМ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Лесик І.П.¹, Ткачук О.В.², Кеда Т.Є.², Запорожець О.А.²

¹ *Державна служба з лікарських засобів та контролю за наркотиками у Київській обл.,
01033 Київ, вул. С. Петлюри, 16, e-mail: lesikig@gmail.com*

² *Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033 Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: tkeda@ukr.net*

Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ) широко застосовується в аналізі лікарських засобів переважно для напівкількісного визначення (візуальна оцінка) домішок та ідентифікації компонентів лікарських засобів і лікарської рослинної сировини. Методи ТШХ набули найбільшої розповсюдженості в 90-х роках ХХ століття та на початку ХХІ століття завдяки вибірковості та економічності. Основним недоліком була складність проведення кількісного визначення з прийнятними статистичними показниками. Застосування НРТLC денситометра CD 60 фірми DESAGA, Sarstedt-Gruppe повертає тонкошарову хроматографію до сучасних, селективних та кількісних методів аналізу. Можливість виконувати детектування флуоресцентного сигналу режимі значно розширює перелік завдань, які можна виконувати із застосуванням зазначеного обладнання.

Зокрема перспективною є розробка гібридної у поєднанні з детектуванням флуоресцентного випромінювання методики визначення домішки *N,N,N',N'*-тетраметил-1,10-діамінодекану в субстанції 1,10-декаметилен-біс(*N,N'*-диметилментоксикарбонілметил)амонію дихлориду на рівні нижче 0,1% з використанням флуоресцентного проявника. Відомі на сьогодні методики або мають гіршу чутливість, або при проявленні дають не стійке забарвлення, що дає значну похибку при візуальній оцінці. Варто зазначити, що запропонований метод дає можливість кількісно встановити вміст домішки *N,N,N',N'*-тетраметил-1,10-діамінодекану, на відміну від розроблених раніше напівкількісних методик. Одночасно з проведенням визначення домішок проводиться ідентифікація основного компоненту – 1,10-декаметилен-біс(*N,N'*-диметилментоксикарбонілметил)амонію дихлориду.

МОНІТОРИНГ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ВОДНОМУ БАСЕЙНІ ДОБРОТВІРСЬКОЇ ТЕПЛОЕЛЕКТРОСТАНЦІЇ

Т.Я. Врублевська, А.Б. Най, О.С. Бонішко, О.П. Добрянська

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила та Мефодія, 6; e-mail: tvrublevska@yahoo.com*

Сьогодні гостро постала проблема якості природних вод та їх контролю на вміст забруднювачів, серед яких значна увага приділяється важким металам. Виникла необхідність створення системи екологічного моніторингу та контролю за станом води природного походження на основі сучасного аналітичного методу.

В Львівській області основним джерелом енергії є власне Добротвірська теплова електростанція, яка в процесі виробництва електроенергії затрачає велику кількість палива. Продукти розкладу та залишки вугілля накопичуються та розсіюються в повітряному просторі та приводять до забруднення і підігрівання шарів атмосфери.

Мета роботи: проведення аналізу на вміст важких металів (Cu(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Sr(II), Mn(II), Fe(III)) у водному басейні Добротвірської теплоелектро-станції (ТЕС). Одержані результати порівняти з гранично допустимими концентраціями (ГДК), а також в'яснити вміст важких металів у водоростях та мулі водоймища.

У відібраній воді р. Західний Буг, яку використовують на ТЕС, визначили вміст вказаних важких металів. Концентрація досліджуваних аналітів, окрім плумбуму та кадмію, не перевищує гранично допустимих норм. Їх коефіцієнт забруднення менше 1, в той час як для іонів кадмію та плумбуму – коефіцієнт більше 1. Звідси випливає, що забрудненість води р. Західний Буг зумовлена Плумбумом та Кадмієм, вміст яких вищий за ГДК. Ці показники вказують на те, що перевищення вмісту плумбуму пов'язане з його концентрацією в атмосфері, оскільки за даними хімічного складу повітря вміст плумбуму є завищеним, внаслідок спалювання вугілля, звідки він потрапляє у річкові води. Кадмій потрапляє у довкілля через скидання використаної води. Це підтверджують й наші експериментальні дані розподілу металів у річці вздовж смт. Добротвір. Так, концентрація кадмію та плумбуму більша в околиці Добротвірської ТЕС, тоді як концентрація інших металів зростає з віддаленістю від ДТЕС.

Для перевірки можливості сорбування досліджуваних іонів металів у водоростях та мулі Добротвірського водосховища, ми провели детальний аналіз на їх вміст з попередньою пробопідготовкою рослин, які були взяті з досліджуваного водоймища. Для цього відібрали зразки рослин та мулу, висушували та зважували на аналітичній вазі. Дальше проводили мокре озонлення окиснювальною сумішшю концентрованих кислот HClO_4 та HNO_3 у співвідношенні 1:1. Проби кількісно перенесли у мірні колби ємністю 50 мл. Далі визначення важких металів проводили методом атомної-абсорбції та фотометричним методом (Fe^{3+}), способом порівняння та добавок.

Згідно одержаних результатів аналізу можна стверджувати, що вміст Pb(II) і Cd(II) перевищує ГДК у всіх досліджуваних об'єктах, вміст інших металів не перевищує гранично допустимої концентрації, що підтверджує наші припущення наведені вище.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СИНТЕТИЧНИХ БАРВНИКІВ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

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

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

Барвники відіграють значну роль у харчовій промисловості, при цьому якість харчових продуктів тісно пов'язана з органолептичними показниками. Саме колірна гама значною мірою зумовлює привабливість і різноманітність асортименту продуктів харчування. Колір харчового продукту має для споживача велике значення: це показник свіжості та якості продукту. Тому виробники часто використовують барвники, щоб надати продуктам гарного та яскравого вигляду.

Індустріалізація продовольчих систем у харчовій промисловості збільшилася із використанням саме різноманітних синтетичних барвників. Синтетичні харчові барвники (СХБ) на даний момент використовуються частіше, ніж натуральні, а спектр їхнього застосування надзвичайно широкий. СХБ володіють значними технологічними перевагами, проте більшість із них шкідливі для нашого організму. Попри жорсткий контроль цього питання, є необхідність в розробленні методик для якісної ідентифікації і кількісного визначення СХБ, як для підтвердження якості і безпечності харчових продуктів, так і для виявлення можливих фальсифікацій.

Електрохімічні методи, зокрема вольтамперометрія широко застосовується для моніторингу якості харчових продуктів [1], і успішно конкурує з спектрофотометрією і хроматографією, які традиційно частіше використовують для цього. Це визначило мету наших досліджень.

Досліджені синтетичні харчові барвники тартразин (Е 102) (ТАРТ) і жовтий "сонячний захід" (Е 110) (ЖСЗ) належать до класу азобарвників, тому є електроактивними і відновлюються на ртутному краплинному електроді в інтервалі рН 3 – 11 з утворенням одного необоротного піку. Найвищі струми відновлення одержані в межах рН 8,8 – 9,0 для ТАРТ і 5,8 – 6,1 для ЖСЗ. Методика була використана для визначення ЖСЗ у напоях "Longer", "Shake", "Mirinda".

Вольтамперометрично можна визначати ТАРТ і ЖСЗ у суміші без їх попереднього розділення: у кислому середовищі піки відновлення чітко роздільні. Це дало змогу проаналізувати газовану воду "Мультивітамін" на вміст СХБ.

В усіх зразках визначена кількість барвників відповідала заявленій виробниками.

1. Ahmad H. Alghamdi, Arabian Journal of Chemistry, 2010, 3, P. 1-7.

КОНТРОЛЬ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ФАРМОБОРУДОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ М НОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ

*А.В. Егорова¹, А. А. Федосенко², Ю. В. Скрипинец¹, И. И. Леоненко¹,
Г. В. Мальцев², В.П. Антонович¹*

¹*Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАНУ, Україна,
65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86,
e-mail: yegorova@interchem.com.ua*

²*ОДО «ИНТЕРХИМ», Україна,
65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86*

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) со спектрофотометрическим детектированием разработаны методики определения остаточных количеств мажорного компонента после отмывки фармацевтического оборудования, на котором производятся многокомпонентные лекарственные формы (таблетки, саше). Составы препаратов и некоторые метрологические характеристики новых методик анализа представлены в таблице.

Таблица. Аналитические характеристики разработанных методик ВЭЖХ-определения парацетамола

Препарат	Состав	Интервал линейности, мкг/мл	ПО, мкг/мл
АМІЦИТРОН® ПЛЮС від кашлю	Парацетамол 500 мг Гвайфенезин 200 мг Фенилэфрина гидрохлорид 10 мг	0,05–5,0	0,013
АМІЦИТРОН®	Парацетамол 500 мг Фенилэфрина гидрохлорид 10 мг Фенирамина малеат 20 мг	0,2–20,0	0,060
АМІЦИТРОН® ЕК-СТРАТАБ	Парацетамол 650 мг Фенилэфрина гидрохлорид 10 мг Хлорфенирамина малеат 4 мг	0,015–7,5	0,006
ТЕОФЕДРИН ІС®	Парацетамол 200 мг Теофиллин безводный 100 мг Кофеин безводный 50 мг Эфедрина гидрохлорид 20 мг Фенобарбитал 20 мг Цитизин 0,1 мг	0,05–10,0	0,042
ПЕНТАЛГІН ІС®	Метамизол натрия 300 мг Парацетамол 200 мг Кофеин-бензоат натрия 50 мг Фенобарбитал 10 мг Кодеина фосфат 9,5 мг	0,05–10,0	0,019

Для каждого препарата экспериментально установлены оптимальные условия анализа: тип сорбента, состав элюента, длина волны и время детектирования. Во всех случаях обеспечен выход из колонки всех компо-

нентов, минимизировано время анализа. В качестве определяемого выбран мажорный компонент (парацетамол), обладающий наихудшей растворимостью. В случае препаратов АМИЦИТРОН® ПЛЮС від кашлю и ТЕОФЕДРИН IC® дополнительно определяли второй мажорный компонент (гвайфенезин и теофеллин, соответственно).

Методики разработаны в соответствии с методическими и метрологическими требованиями [1,2] и валидированы по следующим показателям: специфичность, линейность, точность, предел количественного определения. Установлено, что предложенные методики характеризуется удовлетворительной линейностью, низкими значениями пределов обнаружения (ПО) парацетамола и позволяют получать достоверные результаты контроля очистки поверхностей оборудования. Эффективность метода отбора проб составляет более 90 %.

Смывы с поверхности фармоборудования отбирают хлопковыми аппликаторами (свабами) Alpha® Sampling Swab марки TX 715, смоченными в смеси этанол-вода (50:50). Сваб со смывом с поверхности предварительно очищенного фармоборудования (площадь смыва – 100 см²) помещают в химический стакан вместимостью 25 мл, прибавляют 5,0 мл соответствующей подвижной фазы и проводят десорбцию в течение 10 мин. Полученный раствор фильтруют через мембранный фильтр (0,20 мкм; Minisart RC 15, «Sartorius», Германия) и хроматографируют.

Для примера на рисунке приведены хроматограммы (а) и градуировочный график (б) модельных растворов парацетамола в условиях ВЭЖХ-методики (препарат АМИЦИТРОН®).

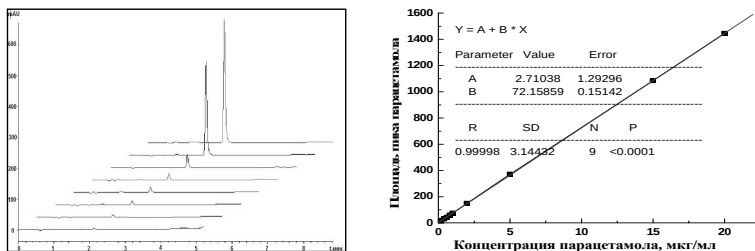


Рис. Хроматограммы модельных растворов парацетамола и градуировочный график для его определения

Проведено ВЭЖХ-определение остаточных количеств парацетамола (а также гвайфенезина и теофеллина) на поверхностях оборудования предприятия ОДО «ИНТЕРХИМ». Полученные результаты подтвердили удовлетворительное качество очистки.

1. McCormick P.Y., Cullen L.F., "Cleaning Validation," in *Pharmaceutical Process Validation*, edited by Berry R.I., Nash R.A, second edition, Marcel Dekker, Inc., New York, P. 319-341.
2. А.В. Егорова, А.А. Федосенко, Г.В. Мальцев, В.П. Антонович. Аналітика і контроль, 2015, Т. 19, № 4. С. 387-392.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РОДІЮ(III) З ВИКОРИСТАННЯМ 5-ГІДРОКСИІМІНО-4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2-ОНУ

Д.Ю. Шевчук, П.В. Ридчук, О.С. Тимошук

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

Каталітичні струми водню (КСВ), які простежуються на полярограмах розчинів платинових металів знайшли широке практичне застосування в аналітичній хімії платиноїдів. Виникнення піків КСВ спричинене зниженням перенапруги виділення водню на поверхні ртутного катода при відновленні платинових металів, зокрема родію. Наявність в розчинах металів платинової групи деяких органічних реагентів може спричинити стрімке зростання піків КСВ (так звану «екзальтацію» каталітичного полярографічного струму). Такий ефект є важливим для вольтамперометрії платиноїдів, оскільки його використання дає змогу значно покращити чутливість вольтамперометричного визначення та розширити інтервал визначуваних концентрацій.

Як новий органічний реагент, що може покращити хіміко-аналітичні характеристики вольтамперометричного визначення родію ми пропонуємо 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он (НІТО). Вибір цього реагента пов'язаний з попередньо одержаними нами експериментальними даними щодо додаткового каталітичного впливу фуранових похідних оксимового ряду на КСВ в розчинах платиноїдів.

Нами встановлено, що введення в НІТО розчин, який містить іони Rh(III) спричиняє значне зростання піку КСВ (рис. 1, а). Максимально вищезазначений ефект проявляється при рН 1,0 на фоні 0,3 М NaCl за 50-кратного концентраційного надлишку органічного реагента (рис. 1, б).

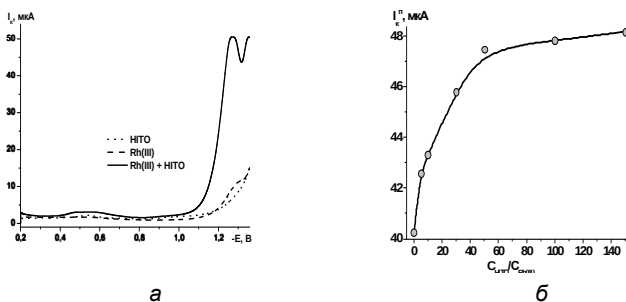


Рис. 1. Вольтамперограми розчинів НІТО та Rh(III) за наявності та відсутності НІТО (а); залежність струму піку КСВ в розчинах Rh(III) від концентраційного надлишку НІТО (б).

($C_{\text{Rh(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{\text{НІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М (а), рН = 1,0, $\mu = 0,3$ М, $V = 1,0$ В/с).

На основі проведених досліджень запропоновано чутливу методику вольтамперометричного визначення ($C_H = 1,6 \cdot 10^{-8}$ М). Інтервал визначуваних вмістів перевищує два концентраційні порядки.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГЕРМАНІЮ ТА СТАНУМУ З НОНІЛФЛУОРОНОМ В ПРИСУТНОСТІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ

Л.О. Іваниця, Т.С. Чмиленко

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
49010, Дніпро, пр. Гагаріна, 72; e-mail: k.lidiya@gmail.com*

Модифікуюча дія водорозчинних полімерів (ВП) успішно використовується для підвищення чутливості та селективності стандартних спектрофотометричних методик визначення металів. Ефективність модифікації хіміко-аналітичних властивостей органічних реагентів розчинами ВП подібна до організованих середовищ у мицелярних розчинах поверхнево-активних речовин. Перевагами ВП у порівнянні з поверхнево-активними речовинами є відповідність принципам «зеленої хімії».

Нами запропоновано використовувати полігексаметиленгуанідиний хлорид (ПГМГ, $M_r \approx 1 \cdot 10^4$) та полівінілпіролідон (ПВПД, $M_r \approx 8 \cdot 10^3$) у якості модифікаторів реакцій комплексоутворення Ge(IV) та Sn(IV) з нонілфлуороном (НФ). Для кількісного утворення комплексів Ge(IV)–НФ та Sn(IV)–НФ достатньо вводити модифікатори у концентраціях 0,03 г/л ПГМГ або 0,16 г/л ПВПД. Встановлено, що співвідношення метал : НФ у бінарних комплексах зберігається рівним 1:2.

Найбільший вихід забарвленої сполуки отримано у разі попередньої модифікації НФ розчином ВП. Збільшення оптичної густини розчинів комплексів Ge(IV) та Sn(IV) з НФ при введенні ПВПД сягає 3,5 разів порівняно з немодифікованою системою.

Показано, що ПВПД володіє більш сильною модифікуючою дією порівняно з ПГМГ, на основі чого розроблено методики визначення Ge(IV) та Sn(IV) у середовищі ПВПД. Інтервал оптимальних значень кислотності складає рН 1–4, час встановлення рівноваги – 45 хв. при визначенні Ge(IV), та 60 хв. при визначенні Sn(IV). Інтервал визначуваних концентрацій для Sn(IV): 0,18–0,90 мкг/мл (рівняння градуального графіку $A_{520} = 1,19 \cdot C_{Sn(IV)} + 0,170$, $R^2 = 0,973$); для Ge(IV): 0,01–0,06 мкг/мл (рівняння градуального графіку, $A_{515} = 23,4 \cdot C_{Ge(IV)} + 0,041$, $R^2 = 0,981$).

Знайдені допустимі кількості супутніх металів при визначенні в присутності ПВПД: в методиці визначення Ge(IV) не заважають 2-кратні надлишки Fe(II) і Fe(III), 10-кратні надлишки Sn(IV); присутність V(IV), Cu(II), Cd(II), Co(II) заважає вже при мольному співвідношенні $C_{Ge(IV)} : C_{Me} = 1:1$. Визначенню Sn(IV) не заважають 2-кратні надлишки V(V) та 10-кратні надлишки Zn(II).

Методики апробовано для визначення германію в часнику та алоє ($S_r = 0.031 \pm 0.045$), олова у гранаті ($S_r = 0.030 \pm 0.037$). Правильність отриманих результатів підтверджена незалежними методиками.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

А.М. Кравченко, С.А. Доленко

*Інститут колоїдної хімії і хімії води НАН України,
03680, Київ, бульвар Академіка Вернадського, 42;
e-mail: sdolenko@ukr.net*

Фенолы являются сырьем для различных отраслей промышленности, что обуславливает присутствие фенолов и продуктов их превращения в природных водоемах, куда они попадают с бытовыми сточными водами и со стоками предприятий [1, 2]. Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа) [3]. Существующие методы очистки и обезвреживания (адсорбция, экстракция, окисление и т.д.), требуют существенных капитальных затрат, расхода энергии и реагентов. Поэтому актуальной задачей современной науки является поиск более эффективных способов обезвреживания фенолов. Перспективными методами представляются комбинированные окислительные процессы, получившие название Advanced Oxidation Processes (AOP). Среди них ведущее место принадлежит технологиям, которые используют обработку ультрафиолетовым (УФ) излучением. При этом предпочтительным диапазоном излучения является диапазон 200 - 280 нм, поскольку большинство компонентов, содержащихся в воде, поглощают излучение именно в этом диапазоне. Однако весьма интересным для проведения AOP является диапазон 100 - 200 нм, который относится к вакуумному ультрафиолетовому излучению (ВУФ). В указанном диапазоне коэффициент поглощения дистиллированной воды имеет высокую величину ($10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$) [4], что приводит к эффективному разложению молекул воды, обеспечивая образование ряда активных форм, таких как гидроксильный радикал ($\text{OH}\cdot$), радикал водорода ($\text{H}\cdot$), гидратированный электрон (e_{aq}^-), анион-радикал (O_2^-), пероксидный радикал ($\text{HO}_2\cdot$), которые усиливают разложение органических соединений и таким образом снимают необходимость использования дополнительных реагентов-окислителей (H_2O_2 -УФ; O_3 -УФ; H_2O_2 - O_3 -УФ), что в свою очередь обуславливает перспективность H_2O -ВУФ процессов. Поэтому целью работы является исследование возможности использования ВУФ-фотолиза для снижения концентрации фенола в воде.

При проведении экспериментальных исследований в качестве ВУФ-излучателя со спектральной областью излучения 185 - 254 нм использовали кварцевую аргонно-ртутную лампу низкого давления ДРБ-20 в очень малом слое жидкости. Диаметр лампы - 17, длина - 470 мм. Лампа имеет две интенсивные линии излучения при $\lambda \approx 254 \text{ нм}$ и $\lambda \approx 185 \text{ нм}$. Поток излучения при $\lambda = 185 \text{ нм}$ составляет до 39% от $\lambda = 254 \text{ нм}$ в вакууме. В качестве УФ-излучателя с пиковым значением $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ нм}$ применяли ртутную газоразрядную лампу низкого давления ДБ-8 (ГОСТ 17516-72, ТУ16-535.273-75). Лампа изготовлена из увиолевого стекла и имеет длину 302,5 мм и диаметр 16 мм.

Исследование проводили на модельных растворах с исходным содержанием фенола 10 мг/дм^3 . Процесс деструкции фенола оценивали по его остаточной концентрации в растворе и содержанию общего органического углерода. Остаточную концентрацию фенола определяли флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости ФЛЮО-РАТ 02-3М. Анализ общего органического углерода проводили методом высокотемпературного каталитического окисления органических веществ на платиновом катализаторе с использованием анализатора общего органического углерода TOC - VCSN (Shimadzu). Параллельно проводили определение содержания пероксида водорода по фотометрической методике, основанной на окислении восстановленной формы фенолфалеина пероксидом водорода в присутствии ионов меди (II) в качестве катализатора.

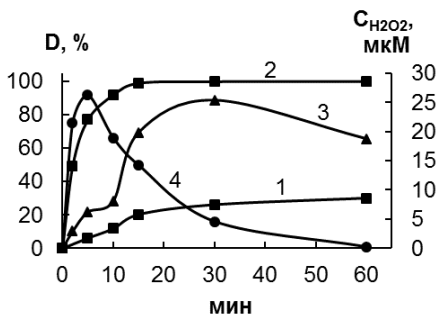


Рис. Влияние длительности УФ-облучения на степень деструкции фенола в растворе лапой ДБ-8 (1), ДРБ-20 (2-4) и на кинетику образования пероксида водорода (4). Степень деструкции по содержанию фенола (1,2) и по общему органическому углероду (3).

Установлено, что эффективность деструкции фенола с использованием излучения в ВУФ диапазоне в 3 раза выше, чем при использовании излучателя с пиковым значением $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ нм}$ (кривые 1-2). При этом ВУФ-излучение обеспечивает полную деструкцию фенола за 15 мин. Кривая 3 показывает, что окисление фенола проходит в несколько стадий с образованием промежуточных органических соединений и для более глубокого окисления необходимо ~ 30 мин. Уменьшение концентрации пероксида водорода (кривая 4) указывает на его участие в окислительном процессе, обеспечивая более эффективную деструкцию фенола.

1. Вишняков В.Г., Лохматова Т.Ф. Электрохимический метод очистки сточных вод: Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. М.: Изд. НИИТЭ-ХИМ, 1974. № 12. с. 71–88.
2. Яковлев С.В., Демидов О.В. Современные решения по очистке природных и сточных вод // Экология и пром. России, 1999. № 12. с. 12–15.
3. Трубникова Л.А. Органические токсиканты в активном иле предприятий нефтехимии // Экология и пром. России, 1999. № 4. с. 40–43.
4. Weeks J.L., Meaburn G.M. Absorption coefficient of liquid water and aqueous solutions in the far ultraviolet // Rad. Research, 1963, 19, P.559–567.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ У ВИНАХ

Мех Ю.В., Денисенко Т.О., Вишнікін А.В.

*Днепропетровский національний університет імені Олеся Гончара,
м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72. denisenko_tatyana@i.ua*

Виноградні вина – це багатокомпонентні системи, що налічують декілька сотень хімічних речовин, склад яких варіює залежно від різновиду й сорту винограду, кліматичних, геологічних, агротехнічних та інших умов. Найбільш важливими компонентами, що входять до складу вина та суттєво впливають на здоров'я людини, є фенольні сполуки, мінеральні речовини, вітаміни, амінокислоти, тощо. За якісним та кількісним вмістом цих компонентів можна судити про натуральність напоїв і правильність технології їх виробництва. Важливе технологічне значення у виноробстві відіграє аскорбінова кислота (АК, вітамін С), її використовують для забезпечення стійкості вина. Зазвичай вміст АК у вині складає 50-150 мг/дм³, подальше збільшення її вмісту підсилює розпад природних барвників під час зберігання.

Для визначення АК у вині запропоновано спектрофотометричну методику з використанням комплексу купруму(II) з неокупроїном (Cu(II)-Nc), (CUPRAC метод) [1]. Використання цієї методики потребує попередньої пробопідготовки, яка полягає у пропусканні розчину, який аналізують, через аніоніт. Таким чином нейтралізують заважаючий вплив бісульфіту натрію. Далі сполуки, що містяться у вині та мають відновні властивості, взаємодіють з Cu(II)-Nc у нейтральному середовищі (рН 7), час реакції 30 хвилин. У результаті утворюється інтенсивно забарвлений хелатний комплекс Cu(I)-Nc, спектр поглинання якого має максимум при 450 нм. Щоб врахувати вміст поліфенольних сполук, які здатні відновлювати Cu(II)-Nc, вплив АК знищують шляхом барботування киснем протягом 1,5 годин при рН 8. Після цього до розчину знов додають Cu(II)-Nc та вимірюють оптичну густину. За різницею оптичних густин двох дослідів визначають вміст АК у вині. Головний недолік цієї методики – низька селективність відносно великої кількості відновників. При визначенні АК у червоному вині забарвлення антоціанів позбуваються шляхом екстракції хлороформом.

Нами розроблена методика для визначення АК у винах, яка позбавлена цих недоліків. У якості реагента запропонований бісмутовмісний 18-молібдодифосфорний гетерополікомплекс (ГПК) структури Доусона (18-BiМФК). При його реакції з АК при рН 1,5 утворюється інтенсивно забарвлена гетерополісинь (ГПС), спектр поглинання якої має максимум при 690 нм. Визначенню АК з 18-BiМФК при рН 1,5 не заважають бісульфіт натрію, фенольні сполуки, антоціани, полімерні поліфеноли, амінокислоти та відновлюючі сахари. Крім того, без іону Бісмуту(III), що входить до складу ГПК, час реакції є надто довгим. Його присутність в ГПК дозволяє скоротити час реакції до 5 хвилин.

Для приготування реагенту в мірну колбу об'ємом 50 мл вносять 5 мл 0,01 моль/л 18-МФК, 10 мл 0,01 моль/л Бісмуту(III) та 10 мл 0,5 моль/л H₂SO₄, доводять дистильованою водою до позначки та перемішують. Для проведення аналізу в мірну колбу об'ємом 25 мл вносять 1

мл розчину реагенту, доводять об'єм приблизно до 15 – 20 мл дистильованою водою, додають аліквоту розчину АК, через 1 хв вносять 1 мл 0,5 моль/л розчину H_2SO_4 , доводять дистильованою водою до позначки та перемішують [2].

Перш ніж запропонувати 18-ВіМФК, як реагент для визначення АК у вині, ми попередньо дослідили вплив оксикислот, які у великій кількості містяться у дослідних зразках, на окиснену та відновлену форму ГПК. Нами показано, що введення до реагенту оцтової (24), бурштинової (24), цитратної (4); оксалатної (16), винної (34) кислот з концентрацією, яка відповідає їх реальному вмісту у вині (наведена у дужках в ммоль/л) призводить до різкого зменшення оптичної густини, а отже до руйнування окисненої жовтої форми 18-ВіМФК. Вплив цих оксикислот на ГПК зникає при зниженні їх концентрації відповідно до 10^{-4} моль/л для бурштинової, цитратної, оцтової кислот та 10^{-5} моль/л для оксалатної, винної кислот. На відміну від жовтої форми, присутність оксикислот не впливає на стійкість синьої відновленої форми ГПК. При цьому вид спектра ГПС та кут нахилу градувального графіку суттєво не змінюються. Отже 18-ВіМФК може бути використаний для визначення АК у вині за умови невеликого надлишку реагенту, який дозволяє компенсувати втрати ГПК, які виникають у наслідок взаємодії жовтої форми з оксикислотами.

Градувальний графік лінійний у широкому діапазоні концентрацій 6 – 60 мкмоль/л та описується рівнянням $A = -0,015 + 11,8 \cdot C_{\text{АК}} \cdot 10^2$, $R^2 = 0,996$. Розроблена методика була апробована на реальних зразках вин.

1. K. Güçlü, K. Sözgen, E. Tütem, M. Özyürek, R. Apak. Spectrophotometric determination of ascorbic acid using copper(II)–neocuproine reagent in beverages and pharmaceuticals, *Talanta*, 2005, 65, P. 1226–1232.
2. Г.О. Петрушина, Ю.В. Мєх, Л.П. Циганок, А.Б. Вишнікін, Д.В. Підгорна. Спектрофотометричне визначення аскорбінової кислоти з використанням бісмутовмісного 18-молібдодифосфату, *Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія*, 2014, 22 (1), С. 36–44.

ЕКСТРАКЦІЙНО-АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕ- ЯКИХ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ОБ'ЄКТАХ ПРИРОДНОЗАПОВІДНОГО ФОНДУ

О.Ю. Сухарева, С.В. Делеган-Кокайко, С.М. Сухарев

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

Серед поширених забруднювальних речовин особливої уваги заслуговують сполуки важких металів (ВМ), які володіють високою рухливістю у довкіллі, здатністю до біокумуляції та токсичністю. При цьому, наявність чисельних джерел забруднення важкими металами вимагає систематичного їх контролю у об'єктах довкілля. Вміст сполук ВМ у природних об'єктах може коливатись у широких межах і, в окремих випадках, зокрема у природних водах, вимагається попереднє концентрування ВМ у поєднанні з аналітичним закінченням. Серед методів попереднього концентрування (та розділення) ВМ часто застосовують мікроекстракцію, сорбцію твердофазними реагентами (в т.ч. реагентами іммобілізованими на твердих сорбентах), мембранні та інші методи, які поєднують із спектральними методами аналізу, що дозволяє вирішувати проблему визначення вмісту ВМ на рівні фонових значень. Крім того, попереднє концентрування і відділення ВМ від матриці досліджуваного об'єкту вирішує можливі проблеми матричних перешкод, які притаманні електротермічній атомно-абсорбційній спектроскопії (ЕТААС). В той же час, пошук нових систем концентрування ВМ у поєднанні з їх визначенням методом ЕТААС є актуальним, адже якщо реагент, який забезпечує концентрування, є ефективним модифікатором у методів ЕТААС, це дозволяє відчутно покращити метрологічні параметри методик.

Дана робота присвячена вивченню можливості мікроекстракційного концентрування деяких важких металів (Cu, Zn, Pb, Cd) з використанням ацилгідразонів саліцилового альдегіду (АГСА) та їх визначення методом ЕТААС. Вибір реагентів визначався тим, що АГСА утворюють в межах слабкого середовища координаційні сполуки ВМ, які добре вилучаються гомологами бензену і при цьому, АГСА є ефективними хімічними модифікаторами в методі ЕТААС. Знайдені оптимальні умови для мікроекстракційного концентрування ВМ (мікроекстракцію проводять бензеном, дисперсійний розчинник – диметилформамід) і показано, що при рН 3,0-6,5 ступінь вилучення ВМ у вигляді координаційних сполук з АГСА досягає 91-95%, при максимальному ступені концентрування 10:1. Одержаний екстракт безпосередньо використовують для визначення ВМ методом ЕТААС.

На основі проведених досліджень розроблено та апробовано нову методику екстракційно-атомно-абсорбційного визначення ВМ у природних річкових водах (басейни річок охоплюють об'єкти природнозаповідного фонду Закарпатської області). Пропонована методика є простою у виконанні та має задовільні метрологічні характеристики.

ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ КОРОННОГО РОЗРЯДУ І ВУФ–ВИПРОМІНЮВАННЯ ДЛЯ ДЕСТРУКЦІЇ АПАР

О.В. Мамаєнко, С.О. Доленко

*Інститут колоїдної хімії і хімії води НАН України,
03680, Київ, бульвар Академіка Вернадського, 42;
e-mail: mamaenko_@ukr.net*

Коронний розряд і ВУФ–випромінювання можуть використовуватися для очищення і знезараження води. Перспективність даних способів обумовлена тим, що вони відносяться до безреагентних методів очищення. Їх застосування не вимагає використання додаткових реагентів (окислювачів або каталізаторів). Окислення токсикантів відбувається високореакційними частками активованого кисню, найбільш активними з яких є $\text{OH}\cdot$.

В нашій роботі на прикладі додецилбензолсульфонату натрію (ДБС) оцінено ефективність використання імпульсного позитивного коронного розряду і ВУФ–випромінювання для деградації АПАР.

Розчини АПАР обробляли імпульсним позитивним коронним розрядом через газову фазу при напрузі 14 кВ і силі струму 500 μA . Відстань між електродами і поверхнею рідини 15 мм. УФ–обробку здійснювали в спектральній області випромінювання 185–254 нм, використовуючи кварцеву аргонно-ртутну лампу низького тиску ДРБ-20 в дуже малому шарі рідини.

Дослідження проводили на модельному розчині з вихідною концентрацією ДБС 10 мг/дм³. Процес деградації ДБС оцінювали за його залишковою концентрацією в розчині і вмістом загального органічного вуглецю. Залишкову концентрацію ДБС визначали екстракційно-фотометричним методом з метиленовим синім. Аналіз загального органічного вуглецю проводили методом високотемпературного каталітичного окислення органічного вуглецю на платиновому каталізаторі з використанням аналізатора загального органічного вуглецю TOC - VCSN (Shimadzu). Паралельно проводили визначення пероксиду гідрогену за фотометричною методикою заснованою на окисненні відновленої форми фенолфталейну пероксидом гідрогену в присутності іонів міді (II) в якості каталізатора.

Показано, що як ВУФ–опромінення, так і обробка водних розчинів плазмою зменшує концентрацію ДБС. При цьому кращі результати досягаються при обробці розчинів УФ–лампю, ніж - коронним розрядом. В обох випадках деградація АПАР може відбуватися в основному завдяки безпосередньому впливу опромінювання на молекули АПАР, а також за участі утворених окисників, насамперед $\text{OH}\cdot$. При цьому $\text{OH}\cdot$, які утворюються при дії ВУФ–випромінювання окислюють АПАР, а $\text{OH}\cdot$, що утворюються при дії плазми переважно рекомбінують до пероксиду гідрогену, на що вказує зменшення концентрації H_2O_2 в першому випадку і однакове збільшення, в порівнянні з холостим дослідом, - у другому випадку. Отже, використання УФ–лампи із спектром випромінювання 185–254 нм для деградації АПАР є ефективнішим, ніж використання імпульсного позитивного коронного розряду.

МАГНІТНИЙ КАЛІЙЦИНКОВИЙ ГЕКСАЦІАНОФЕРАТ(II) ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ЦЕЗІЮ-137 ДЛЯ ЙОГО ВИЗНАЧЕННЯ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

В.С. Шунков, Л.М. Пузырна, Г.М. Пшинко

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

До основних дозоутворюючих компонентів радіоактивно забруднених природних водних середовищ та ґрунтів належить ^{137}Cs , для якого характерний великий період напіврозпаду ($T_{1/2} \approx 30,2$ років) та висока радіотоксичність (β^- , а його дочірній продукт ^{137}Ba – γ -випромінювачі). У водних об'єктах домінує значна частка ^{137}Cs знаходиться у вигляді водорозчинних катіонних форм. Це підвищує міграційну здатність вказаного радіонуклідів у біотичному циклі та ускладнює видалення з природних водних середовищ, що навіть при їх значному рівні радіоактивності масова концентрація ^{137}Cs надзвичайно мала на фоні вмісту основних макрокомпонентів. Допустима $\Sigma\beta$ -активність у джерелах питного водопостачання не повинна перевищувати 1 Бк/дм³ [1]. Тому актуальною залишається необхідність попереднього концентрування радіонуклідів цезію при екологічному контролі рівня забруднення вод.

Досить перспективним методом концентрування ^{137}Cs з водних розчинів є використання високоселективних сорбційних матеріалів, що містять гексаціаноферат-іони, зокрема магнітного калійцинкового гексаціаноферату(II) ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$). У роботі встановлено, що у широкому діапазоні рН (зокрема в області рН, характерній для природних вод) при $V/m=500$ см³/г досягаються достатньо високі значення коефіцієнтів розподілу (K_d) для ^{137}Cs на вказаному сорбенті – $(8,8 \pm 2,49) \cdot 10^3$ см³/г. Встановлено також, що типові макрокомпоненти природних вод, в т.ч. його хімічний аналог K^+ , практично не сорбуються на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ при видаленні Cs^+ : при концентрації $\text{K}^+ 10 \div 100$ мг/дм³ значення K_d для Cs^+ знаходяться в інтервалі 4600–2800 см³/г. Це дозволяє радіометрично визначати ^{137}Cs у забруднених водах у присутності K^+ , який привносить свій вклад у певний рівень $\Sigma\beta$ -активності (35,4 мг K^+ /дм³ $\sim$ 1 Бк), що можна враховувати при визначенні концентрації K^+ атомно-абсорбційним методом. Встановлено оптимальні умови попереднього концентрування ^{137}Cs на $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$: об'єм проби – $\geq 1,0$ дм³ (в залежності від рівня $\Sigma\beta$ -активності), рН=6,5–9,0, наважка сорбенту – 1,0 г/дм³ (для об'єму 1,0–1,5 дм³) та тривалість сорбції – 1 год.

Таким чином, показано можливість застосування магнітного калійцинкового гексаціаноферату(II) для концентрування ^{137}Cs та подальшого його радіометричного визначення у природних водних середовищах. Наявність магнітних властивостей у запропонованого сорбенту дозволяє легко і швидко відокремлювати тверду фазу від водної за допомогою магнітної сепарації, а визначенням вмісту іонів калію атомно-абсорбційним методом можна враховувати його внесок у значення радіоактивності.

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

ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУМИ ФЛАВОНОЇДІВ У ХМЕЛІ

С.В. Бельтюкова¹, Є.В. Чередниченко¹, О.І. Теслюк²

¹Одеська національна академія харчових технологій, 65039, Одеса, вул. Канатна, 112; e-mail: cheredychenko.liza@gmail.com

²Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86; e-mail: olgateslyuk@rambler.ru

Хмель є багатим джерелом сполук поліфенольної природи. Поліфеноли хмелю – це одна з основних груп біологічно активних речовин, які визначають його лікувальні властивості. В даній роботі представлені результати дослідження по розробці методики люмінесцентного визначення суми флавоноїдів у хмелі, з використанням в якості аналітичного сигналу люмінесцентних властивостей комплексних сполук флавоноїдів з іонами ітрію (III) та цитрат-іоном в присутності бичачого сироваткового альбуміну.

Спектри поглинання флавоноїдів характеризуються наявністю декількох смуг в УФ-області з достатньо високими молярними коефіцієнтами поглинання, що свідчить про ефективне поглинання ними світлової енергії і здатністю проявляти люмінесцентні властивості. Встановлено, що найбільш високу інтенсивність люмінесценції флавоноїди мають при комплексоутворенні з іонами ітрію (III). В якості поліфенольного стандарту згідно з літературними даними використовували рутин, за допомогою якого були вибрані оптимальні умови проведення аналізу. Інтенсивність люмінесценції рутину в розчині невелика, вона зростає при комплексоутворенні з іонами ітрію (III) та цитрат-іонами, про що свідчить зсув максимуму люмінесценції в короткохвильову область спектру ($\lambda_{\text{випр.}} = 522$ нм) порівняно з комплексом ітрію (III)-рутин ($\lambda_{\text{випр.}} = 570$). Інтенсивність люмінесценції комплексу також збільшується в присутності бичачого сироваткового альбуміну (БСА), який відноситься до глобулярних білків. Інтенсивність люмінесценції комплексу ітрію (III)-рутин-цитрат в присутності БСА залежить від рН розчину, максимум люмінесценції спостерігається при рН 6,5-7,5. Для створення необхідного значення рН в розчині використовували уротропін. Інтенсивність люмінесценції комплексу оптимальна при концентрації ітрію (III) - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рутину - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, цитрату - $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Етанольні розчини флавоноїдів хмелю взаємодіють подібно рутину з іонами ітрію (III), цитрат-іонами, їх інтенсивність збільшується в присутності БСА.

На основі проведених досліджень розроблено методику визначення суми флавоноїдів у хмелі. Екстракцію флавоноїдів із хмелю проводили за відомою методикою. Визначення здійснювали методом добавок. У проаналізованих зразках гранульованого хмелю сортів Strisselspalt та Hersbrucker Spät знайдено 4,57 мг/г та 4,19 мг/г флавоноїдів відповідно. Отримані результати перевірені методом «введено-знайдено» та спектрофотометричним методом з AlCl_3 .

Алексеева М.А., Эллер К.И., Арзамасцев А.П. Хим.-фарм. журн., 2004, Т.38, №12., С. 39-41.

ВИКРИТТЯ ФАЛЬСИФІКАЦІЇ ВИН З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

М. М. Коллегаєва, Т. М. Авдієнко

*Український державний хіміко-технологічний університет,
49005, Дніпро, пр. Гагаріна, 8; e-mail: avdienkotn@gmail.com*

Фальсифікація алкогольних виробів є одним із найпростіших джерел прибутку, через низьку собівартість та високу ціну збуту на ринку, що зумовлює щоденний розвиток цього напрямку. Нажаль, зазвичай для підробки використовують продукцію низької якості, що може бути шкідливою для організму людини, тому пошук нових методів викриття фальсифікації та оптимізація вже існуючих методик є актуальним.

Метою дослідницької роботи була розробка математичної моделі кривої потенціометричного титрування суміші карбонових кислот лугом. Така модель дає змогу визначити не тільки сумарну концентрацію кислотних залишків у розчині, але й визначити окремо концентрацію кожної із кислот. Маючи таку модель можна за наявною кривою потенціометричного титрування зразку вина, визначити концентрацію кожної кислоти у його складі. Але це можливо тільки при наявності помітних стрибків у точках еквівалентності кожної з кислот. Тому завданням роботи було встановлення умов, при яких на кривій потенціометричного титрування можна було б спостерігати стрибки для кожної кислоти.

В основу даного дослідження покладено загальновідомий метод визначення масової концентрації титрованих кислот у винах та виноматеріалах, результати якого використовуються для встановлення факту фальсифікації вина через розрахунок показників, встановлених Міжнародною організацією винограду і вина [1]. Сутність методу полягає у титруванні певного об'єму вина розчином їдкою натру до отримання нейтральної реакції, що встановлюється за допомогою потенціометра [2].

Процес титрування суміші кислот має механізм аналогічний до титрування однієї багатоосновної кислоти. Відомо, що титрування з подальшим визначенням декількох точок еквівалентності можливе, якщо різниця між значеннями їх констант дисоціації складає декілька порядків. Це відношення також використовують при побудові теоретичних кривих титрування – вважається, що у випадку, коли різниця між константами дисоціації однієї кислоти менше ніж 4 порядки, то ця кислота титрується як одноосновна, і на кривій титрування буде лише один стрибок [3].

Математична модель титрування суміші кислот представляє собою декілька рівнянь, що дають змогу розрахувати рН системи до точки еквівалентності, у ній та поза нею як при титруванні однієї кислоти. Але при цьому враховується, що кислоти вступають в реакцію з лугом почергово, в залежності від сили кислоти.

Для проведення теоретичного дослідження використано модель суміші лимонної та бурштинової кислот. Крива титрування цієї моделі дає змогу визначити лише концентрацію кислоти, що титрується останньою та має чітко виражений стрибок у межах рН = 6-11. Тому перспективним є дослідження умов, що впливають на величину першого стрибка, та дають змогу визначити концентрацію окремих кислот.

Основним параметром, що впливає на форму кривої титрування та на величину стрибка ΔpH є концентрація кислоти, чим вона більше, тим краще виражений на графіку стрибок. Тому метою розрахунків було встановлення такого співвідношення концентрацій кислот, яке б дало змогу виділити чіткий стрибок при титруванні першої кислоти.

Аналізуючи дані видно, що навіть при співвідношенні концентрацій кислот 2:1 (більш сильною до слабшої) спостерігається стрибок, ΔpH якого (різниця між значеннями pH до та після точки еквівалентності) є суттєвим і перевищує за своєю величиною похибку вимірювання.

Для стандартного потенціометричного титрування величина похибки на 0,1 мл титранту становить $\pm 0,05$ од. pH . Отже, враховуючи значення $\Delta pH > 0,31$, можна впевнено стверджувати, що має місце стрибок на кривій титрування.

З літературних даних відомо, що найбільшу кількість титрованих карбонових кислот у винах складають винна та яблучна кислоти, їх вміст сягає 80-90% [4]. Тому вважаємо, що спираючись на дані про суму винної та яблучної кислот можна робити висновки про загальний кислотний склад вина та виявлення факту фальсифікації [5].

В результаті проведених досліджень на моделі встановлено, що при співвідношенні концентрацій більш сильної кислоти до слабшої як 2:1 і більше, на кривій титрування спостерігається стрибок pH , який можна використовувати для аналізу кількісного кислотного складу вин. Розроблено математичну модель потенціометричного титрування, яка дає змогу виявити факт фальсифікації вин та виноградних соків.

1. Дубініна А. А., Овчиннікова І. Ф., Дубініна С. О. та ін. Методи визначення фальсифікації товарів. Підручник. — К.: Видавничий дім «Професіонал», 2010. — 272 с.
2. Вина. Загальні технічні умови: ДСТУ 4806:2007. — Введ. 2009-01-01. — К.: Держспоживстандарт України, 2008. — 20 с.
3. Крешков А. П., Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ / А. П. Крешков. — М.: Издательство «Химия», 1971. — 450 с.
4. Зинкевич Э.Л., Аналитические испытания вин в странах ЕЭС / Э.Л.Зинкевич, В.Т. Косюра. - "Магарах. Виноградарство и виноделие", 1997. - №3. - С. 25-27.
5. Коллегаєва М. М., Авдієнко Т. М., Методи виявлення фальсифікацій вин та виноматеріалів / Збірка тез доповідей VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. — К.: КПІ, 2016. — С. 252.

ОБНАРУЖЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ЦЕРИЯ И ЕВРОПИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

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

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

Синтез в солевых расплавах при высоких температурах является одним из наиболее современных методов получения новых функциональных материалов (ФМ). Свойства таких материалов зависят от строения, физико-химических параметров расплава, от процессов, протекающих при изменении состава и температуры. Перспективными солевыми системами - средами для синтеза являются хлоридные и нитратные расплавы, в частности, эквимольные смеси NaCl-KCl и $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$.

Цель данной работы – обнаружение и определение разновалентных форм церия и европия в продуктах взаимодействия CeF_3 , EuF_2 , EuS с расплавами $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ и NaCl-KCl в инертной (He) и воздушной средах. Исследование проводили с использованием спектроскопии диффузного отражения (СДО) и различных химических методов.

Характеристики спектров ДО изучаемых образцов сопоставляли со спектрами ДО исходных веществ. На спектрах ДО продуктов взаимодействия EuF_2 с хлоридными расплавами (NaCl , KCl , NaCl+KCl) в УФ-области спектра наблюдается характерная для солевых расплавов картина – смещение спектра отражения в область отрицательных значений $F(R)$, что, по-видимому, связано с люминесценцией фазы EuF_2 в матрице плава. Из анализа спектров ДО в ближней ИК-области можно сделать вывод о наличии во всех исследуемых образцах европия (III). Анализ спектров ДО продуктов растворения EuS в хлоридных расплавах позволил зафиксировать наличие Eu (II) и предположить, что процесс растворения сульфида европия проходит по обменному механизму.

Интерпретация спектров, полученных при изучении нитратных расплавов, осложняется наличием интенсивных полос поглощения смеси нитратов натрия и калия в УФ-области спектра. Для устранения мешающего влияния основы запись спектров ДО проводили относительно исходного расплава (а не MgO), что позволило избежать наложения собственных полос отражения нитрат-ионов на спектры изучаемых соединений.

На основании изученных спектров можно констатировать, что в системах $\text{CeF}_3\text{—(NaNO}_3\text{—KNO}_3\text{)}$, полученных как на воздухе, так и в атмосфере гелия, церий находится преимущественно в виде Ce (III) . В системах $\text{EuF}_2\text{—(NaNO}_3\text{—KNO}_3\text{)}$ установлено наличие как Eu (II) , так и Eu (III) , т.е. процесс растворения сопровождается окислением Eu (II) . В системе $\text{EuS—(NaNO}_3\text{—KNO}_3\text{)}$ процессы окисления Eu (II) и S^{2-} протекают не полностью.

Наличие химических форм компонентов в анализируемых системах подтверждено методами вещественного химического анализа. Предложенные методы контроля позволяют оптимизировать условия синтеза ФМ в солевых расплавах.

1. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Методы и объекты хим. анализа. 2011. Т. 6, №3. С.149-158.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ PbF_2 МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ.

И.В.Стоянова, Н.А.Чивирева, О.Г.Еремин, 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*

Важным пленкообразующим материалом (ПОМ) для интерференционной оптики является фторид свинца, на функциональные свойства которого негативно влияет наличие кислородсодержащих примесей (КСП). Однако, в нормативно-технической документации на PbF_2 нет прямых химических методов определения КСП, а рентгенофазовый анализ для этих целей недостаточно чувствителен.

Для решения идентификационных задач, а в некоторых случаях – для количественной оценки содержания КСП достаточно широко используются неразрушающие методы анализа – преимущественно спектроскопические. Методы химического вещественного анализа сложны и разрабатываются под конкретные объекты, чаще всего с использованием приема селективного растворения.

Целью данной работы является изучение возможности использования метода спектроскопии диффузного отражения (СДО) для идентификации и количественной оценки содержания в данных образцах КСП (главным образом Pb_2OF_2).

Нами изучены спектры диффузного отражения модельных систем PbF_2 - PbO с различным соотношением компонентов и промышленных образцов PbF_2 . Зафиксированы существенные различия в спектрах ДО изученных образцов. Спектр PbF_2 имеет 2 узкие полосы с λ_{max} при 210 и 230 нм, а спектр PbO характеризуется широкой полосой переноса заряда ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$) с размытым максимумом в области 300-400 нм. При наличии в PbF_2 КСП полоса с λ_{max} при 230 нм уширяется и bathохромно смещается.

При введении примеси PbO в PbF_2 характер спектра ДО последнего существенно изменяется: в интервале 250-350 нм появляется широкая, бесструктурная полоса, интенсивность которой заметно возрастает по мере увеличения содержания добавки.

Т.о. методом СДО возможно обнаружение оксидных соединений в PbF_2 .

Установлено, что при $\lambda=250$ нм величина $F(R)$ (функции Кубелки-Мунка) линейно зависит от логарифма содержания Pb_2OF_2 (%масс.). С помощью градуировочного графика ($F(R)=0.5389\lg C-0.2322$; $R^2=0.9666$) установлены содержания Pb_2OF_2 в изученных образцах.

Для проверки правильности сопоставлены расчетные содержания F^- общ. в системах и значения C_F , найденные ионометрическим методом, которые удовлетворительно согласуются, что подтверждает возможность использования СДО для экспрессной неразрушающей оценки содержаний КСП в ПОМ на основе PbF_2 .

ОЦІНКА ВМІСТУ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН В ҐРУНТАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

А.П. Кравцева, Н.М. Смітюк

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
49010, Дніпро, вул. Казакова, 22; e-mail: kravtseva.nastia@ya.ru*

Гумінові речовини - це азотовмісні високомолекулярні сполуки темного кольору, переважно кислотної природи. До складу гумінових речовин входить до 60-70% загального карбону ґрунтів. Вони утворюються в результаті хімічної трансформації органічних залишків і створюють проміжну фазу між живими організмами та неорганічною матерією, забезпечуючи акумуляцію і міграцію органічних і неорганічних сполук в біогеоценозах.

Проведено спектрофотометричне визначення вмісту гумінових (ГК) та фульвокислот (ФК) в ґрунтах, на яких протягом останнього року вирощували культури пшениці, кукурудзи, сої, соняшника та в контрольному зразку, який не було використано в аграрних цілях.

Після необхідної пробопідготовки з висушених на повітрі зразків ґрунту вилучали гумінові кислоти за допомогою 0,1 н розчину гідроксиду натрію. З лужних екстрактів шляхом підкислення розчином сульфатної кислоти (відношення екстракт:кислота 3:1) осаджали гумінові кислоти.

Для фракціонування фульвокислот використовували метод Форсита, заснований на пропусканні кислого фільтрату, після осадження гумінових кислот, через активоване вугілля. Для десорбції ФК з активованого вугілля використовували натрій гідроксид.

Підібрано умови спектрофотометричного визначення ГК ($\lambda = 360$ нм) та ФК ($\lambda = 198$ нм). За їх власним поглинанням методом градувального графіку визначено вміст гумусових кислот та розраховано їх кількість (%) в аналізованих зразках ґрунту (табл. 1).

Таблиця 1 – Результати спектрофотометричного визначення ГК та

Культура, яку вирощували протягом року	Вміст ГК, %	Вміст ФК, %
Нічого	1,29	1,25
Соняшник	1,13	0,72
Соя	0,63	0,59
Пшениця	0,39	0,38
Кукурудза	0,22	0,25

ФК в аналізованих пробах ґрунту

Встановлено, що в ґрунті, який не використовували протягом року, найвищий вміст гумусових кислот. Вирощування культур кукурудзи та пшениці призводить до значного зменшення вмісту як гумінових, так і фульвокислот.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.

Ширшова Л.Т. Применение методов оптической спектроскопии для исследования гуминовых веществ мерзлых толщ / Л.Т. Ширшова, Д.А. Гиличинский, Н.В. Остроумова, А.М. Ермолаев // Криосфера Земли, 2013. – Т. 17, № 4. – С. 94-104.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ХЛОРАТОВ В РАСТВОРАХ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Вашкевич Е.Ю., Гиренко Д.В., Николенко Н.В.

ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет", 49005, Днепр, пр. Гагарина, 8; e-mail: vashkevich_elenka@mail.ru

В современной медицине растворы гипохлорита натрия находят широкое применение в качестве антисептических средств для наружного и местного применения, они проявляют высокую биологическую активность в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, большинства патогенных грибов и вирусов.

Химически чистые растворы гипохлорита натрия с pH 6,5-7,0 удобно получать электролитическим способом. Установлено, что в процессе синтеза, а также при длительном хранении в растворах накапливаются хлораты, которые образуются вследствие реакций диспропорционирования.

Очевидно, что для безопасного применения растворов гипохлоритов в медицине необходимо проводить контроль их качества, как на стадии синтеза, так и в условиях длительного хранения. Как известно, анализ смесей относится к трудным аналитическим задачам.

Известные методы анализа смесей кислородных соединений хлора применимы, как правило, только для анализа определенных объектов, характеризующихся своим специфическим составом и количеством содержания составных частей. В растворах гипохлорита натрия, содержание хлоратов, как минимум, на порядок меньше, чем содержание гипохлорита натрия.

Для количественного определения совместно присутствующих гипохлорит- и хлорат-ионов апробирован метод йодометрического титрования с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности, основанный на зависимости скорости взаимодействия хлорсодержащих соединений с йодид-ионами при разной кислотности растворов.

Доказано, что для повышения точности определения целесообразно использовать холостое титрование, добавлять бромид калия и соблюдать последовательность смешения реагентов. Разработанная методика позволяет определять содержание хлоратов с удовлетворительной точностью при их концентрации более 20 мг/л на фоне 50-100 кратного избытка гипохлорита натрия. Для количественного определения микроколичеств хлоратов (8-20 мг/л) необходимо удалять 80-95% гипохлорит-ионов с помощью сульфита натрия. Определяемый минимум хлорат-ионов при этом составляет 2 мг/л с $S_r \leq 0,04$.

Титрование предложенным нами способом представляется более выгодным с точки зрения улучшения метрологических характеристик. Оценена инструментальная погрешность определения концентрации хлората натрия косвенным методом, который заключался в нахождении значений частных производных концентраций по величинам, которые вносят погрешность в результат.

ВИЛУЧЕННЯ ІНФОРМАТИВНИХ ПАРАМЕТРІВ З ДИНАМІЧНОГО СИГНАЛУ ЕЛЕКТРОННОГО НОСУ

А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва

Національний університет харчових технологій,
01601, Київ, вул. Володимирська, 68; e-mail: asya.kalini4enko@gmail.com

Інтелектуальний аналіз даних електронного носу, машинне навчання починається з вилучення інформативних ознак та створення похідних параметрів з сигналу (feature extraction), зниження розмірності з метою полегшення наступних кроків узагальнення та навчання.

Отримані параметри можуть бути розділені на дві групи в залежності від алгоритму вилучення інформації. Одна група складається з параметрів, розрахованих з вихідного дискретного сигналу, такі як: максимальна зміна частоти коливання сенсора, час досягнення максимального сигналу, час досягнення половини максимального сигналу, коефіцієнт асиметрії, коефіцієнт ексцесу, швидкість зміни сигналу, відхилення від лінійності, кривина сигналу, розрахована методами чисельного диференціювання, площа під кривою сигналу сенсора. Більшість перелічених параметрів характеризує лише частину сигналу, а побудова класифікаційних чи регресійних моделей потребує оптимізації набору параметрів, що є трудомісткою задачею та потребує урахування їх впливу та кореляції.

Інша група складається з коефіцієнтів рівнянь, отриманих моделями апроксимованого сигналу поліноміальною та лог-нормальною функціями, вилучені параметри характеризують повний сигнал.

Поліноміальну апроксимацію здійснено за робастним методом найменших квадратів (з мінімізацією за абсолютними помилками).

$$\hat{y} = p_1 x^9 + p_2 x^8 + p_3 x^7 + p_4 x^6 + p_5 x^5 + p_6 x^4 + p_7 x^3 + p_8 x^2 + p_9 x + p_{10} \quad (1),$$

де p_i – коефіцієнти полінома.

Для оптимізації лог-нормальної апроксимації з мінімізацією за ваговими сумами квадратів різниць застосовували симплекс-метод Нелдера-Міда.

$$y(\tau) = \begin{cases} h \exp \left\{ -\ln(2) \left(\frac{\ln \left[1 + 2b \cdot \frac{(\tau - \tau_c)}{\Delta} \right]}{b} \right)^2 \right\} & \text{якщо } 2b \cdot \frac{(\tau - \tau_c)}{\Delta} > -1 \\ 0 \text{ інакше} & \end{cases} \quad (2),$$

де h – амплітуда сигналу, Гц; b – натуральний логарифм коефіцієнта асиметрії; τ_c – центр, положення якого відповідає амплітуді сигналу, с; Δ – ширина розподілу даних.

Математичні моделі відтворюють вихідні криві різних за селективністю сенсорів електронного носу та описують характерні зміни геометрії сигналу під час зміни фракцій запаху зразків. Поліноміальна модель є універсальною, описує повний динамічний сигнал з високою точністю, лог-нормальна модель описує характерні геометричні риси сигналу, але не так точно проходить через задані дискретні точки. Отримані коефіцієнти є оптимальним набором параметрів для подальшого аналізу методами обробки багатовимірних даних.

ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ КОЕФІЦІЄНТА ІДЕНТИФІКАЦІЇ ДЛЯ АНАЛІТИЧНОГО КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ВОД З ПОСТІЙНИМ МІНЕРАЛЬНИМ СКЛАДОМ

В.М. Лобойченко, О.Є. Васюков, Є.В. Іванов

*Національний університет цивільного захисту України,
61023, Харків, вул. Чернишевська, 94; e-mail: vloboichm@gmail.com*

Мінеральний склад води та водних розчинів забезпечується наявністю певних йонів, і є характеристикою, яка зумовлює їх індивідуальні властивості, в тому числі й придатність до використання у якості лікувальних. Постійність мінерального складу властива також бутильованим питним та мінеральним водам, зокрема природним та лікувальним й лікувально-столовим.

Аналітичний контроль якості води запропоновано проводити із використанням коефіцієнту ідентифікації (K_{id}), який є тангенсом кута нахилу залежності оберненої електропровідності від ступеня розведення досліджуваного розчину. Електропровідність вихідного розчину разом з K_{id} є індивідуальною характеристикою водного розчину з постійним аніонно-катіонним складом [1].

В залежності від мінералізації розчину, яка функціонально пов'язана з його електропровідністю, запропоновано низку способів щодо підтвердження якості бутильованих природних, оброблених та підготовлених вод. Даний підхід реалізовано із використанням розведення вихідного розчину шляхом приготування серії розчинів для середньомінералізованих вод [1], питних та слабомінералізованих вод [2]. Аналітичний контроль при цьому передбачає отримання електропровідності досліджуваного розчину, розрахування K_{id} та порівняння фактичного значення коефіцієнту ідентифікації з попередньо отриманим значенням K_{id} для відомого зразка води.

Подальші дослідження показали можливість використання дозатора для прискорення аналізу питних та слабомінералізованих бутильованих вод. Послідовне розведення вихідного розчину із безпосереднім вимірюванням електропровідності після кожного додавання порції розчинника – дистильованої води – дозволило скоротити час аналізу в 3 - 6 разів без погіршення метрологічних характеристик визначення [3]. Подібне використання процедури дозування було перевірено на більш мінералізованих водах. Показано, що при розведенні досліджуваного розчину із використанням дистильованої води у якості розчинника послідовне вимірювання електропровідності ускладнено внаслідок технічних особливостей стандартних кондуктометрів. Запропоновано проводити вимірювання електропровідності з подальшим розрахуванням K_{id} шляхом додавання порцій аналізованого розчину до фіксованого об'єму розчинника. Способи апробовані на низці питних та мінеральних вод, серед яких «Поляна Квасова», «Куяльники», «Малятко», «Моршинська», «Боржомі», «Остреченська» та низка інших.

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 № 1030-96. 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.
3. Васюков О.Є., Лобойченко В.М., Лозовий А.І., Іванов І.В., Карлюк А.А. Спосіб експрес-ідентифікації водних розчинів. Пат. 101700 Україна. МПК (2015.01) G 01 N 27/00, G 01 N 15/00. № у 201503182; заявл. 06.04.2015; опубл. 25.09.2015, Бюл. № 18.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ РАДОНУ В ПОВІТРІ М. УЖГОРОДА З ВИКОРИСТАННЯМ ПЛІВОК CR-39 ДЕТЕКТОРІВ

О.І. Симканич¹, С.М. Сухарев¹, О.С. Глух¹, С.В. Делеган-Кокайко¹,
Н.І.Сватюк², В.Т. Маслюк²

¹*Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.*

²*Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород*

Внесок радону у сумарну дозу опромінення людини від усіх джерел іонізуючого випромінювання є загальновідомим фактом. Так за даними [1] близько половини середньої дози від опромінення усіма без виключення джерелами іонізуючого випромінювання приходить на радон, а для опромінення в домах радон є практично єдиним джерелом 98%. За даними [2] внесок у середню дозу жителя від Радону в повітрі від усіх джерел природного походження для України оцінюється на рівні 79%. Це ж відноситься і до України, де внесок у середню дозу жителя від радону в повітрі від усіх джерел природного походження за даними [2] оцінюється на рівні 79%. Це, очевидно, можна пояснити тим, що третина території країни розташована на кристалічному щиті з високим вмістом природних радіонуклідів уранового та торієвого рядів в інералах. Частина територій країни займають гірські масиви, вони є молодими і сейсмічно активними, а висотні гірські ділянки зазнають найбільших геологічних деформацій. Це зумовлює виділення Радону, який при розкладі утворює гамма-активні нукліди, що формують природну радіоактивність досліджуваних ґрунтів.

Не дивлячись на те, що дочірні продукти розпаду Радону можна вважати основним джерелом опромінення людини, згідно [1] нормування опромінення запропоновано проводити по газоподібному Радону, що обґрунтовується широкою практикою застосування інтегральних пасивних методів вимірювання, які ґрунтуються на використанні твердотільних треків детекторів типу CR-39. Саме цей метод застосований нами для вимірювання радону м. Ужгорода, суть якого полягає у проходженні альфа-частинки крізь пластик CR-39 створюючи приховані пошкодження молекул його полімеру. Ці пошкодження можна виявити і збільшити після протравлювання пластика, наприклад, у розчині NaOH. Зчитування та обчислення щільності треків здійснюється за допомогою спеціальних програм та електронного мікроскопу із збільшенням 1000X.

Аналіз радіаційної ситуації м. Ужгорода дає можливість оцінити існуючий радіаційний ризик можливих радіаційних ефектів, з врахуванням надзвичайно малої ефективності контролю після Чорнобильської аварії, підвищить рівень радіаційної безпеки шляхом проведення радонових досліджень вибраної території, а за необхідності вживання відповідних заходів захисту, з побудовою карт розподілу вмісту Радону.

1. М.В. Жуковского Защита от радона-222 в жилых зданиях и на рабочих местах, Энергоатомиздат, 1995, 78 с.
2. Т.А. Pavlenko, I. P. Los and N. V. Aksenov. Indoor ²²²Rn levels and irradiation doses in the territory of the Ukraine. Radiat. Meas, 1996, 26, P. 585-591.

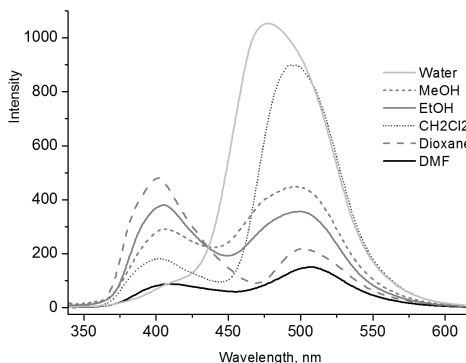
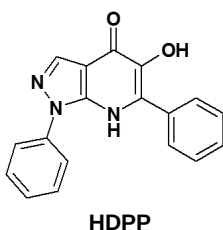
НОВИЙ БАРВНИК З ДВОСМУГОВОЮ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЄЮ НА ОСНОВІ ПІРАЗОЛО[3,4-*b*]ПІРИДИН-4-ОНУ

О.М. Замотаєв¹, О.А. Запорожець¹, В.Г. Пивоваренко¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: alexzzamm@gmail.com

Флуоресцентні зонди є потужним інструментом у вивченні структури та функцій об'єктів молекулярної природи. Використання зондів та міток дозволяє спостерігати за дифузією біомолекул, їх взаємодією, уможливити кількісне визначення локальних параметрів середовища, таких як полярність, рН, концентрація катіонів або протонодonorів тощо.

3-гідроксигінолони та їх похідні є перспективними флуоресцентними зондами для досліджень локальних параметрів середовища на молекулярному рівні [1]. У цьому аспекті значний інтерес представляє пошук аналогів з покращеними флуоресцентними властивостями, зокрема - з вищою інтенсивністю емісії у воді.



За результатами проведених досліджень нами було синтезовано 5-гідрокси-1,6-дифеніл-1,7-дигідро-4H-піразоло[3,4-*b*]піридин-4-он (**HDPP**) – новий флуоресцентний аналог 3-гідроксигінолону.

В залежності від природи розчинника максимум смуги поглинання **HDPP** розташовується в межах 300-340 нм. Дві добре розділені смуги флуоресценції у більшості розчинників мають максимуми при 410 та 500 нм і належать фототаутомерам сполуки. На відміну від більшості інших органічних флуорофорів, сполука **HDPP** має високу інтенсивність флуоресценції у воді, що робить її перспективною у дослідженнях водних розчинів, зокрема - біологічних систем.

1. O. M. Zamotaiev, V. Shvadchak, T. P. Sych, N. A. Melnychuk, D. Yushchenko, Y. Mely and V. G. Pivovarenko, *Methods and Applications in Fluorescence*, 2016.- Vol. 4 (3), 034004

ОСОБЛИВОСТІ ВИКЛАДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ» ЗА НОВИМИ НАВЧАЛЬНИМИ ПЛАНАМИ У НАВЧАЛЬНО-НАУКОВОМУ ІНСТИТУТІ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ НУХТ

Є Є. Костенко, О.М. Бутенко

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

У 2016-2017 н.р. у Національному університеті харчових технологій був створений Навчально-науковий інститут харчових технологій. До його складу увійшли всі випускові технологічні кафедри, кафедри аналітичної, неорганічної та органічної хімії, а також кафедра процесів і апаратів харчових виробництв.

За новим навчальним планом всі хімічні дисципліни будуть викладатися на I курсі в рамках дисципліни «Харчова хімія». Тобто загальна та неорганічна, органічна та аналітична хімії як окремі дисципліни більше викладатися не будуть. Замість цього буде викладатися дисципліна «Харчова хімія». Розділами цієї дисципліни будуть: 1. Теоретичні основи неорганічної хімії; 2. Основи органічної хімії; 3. Фізична та колоїдна хімія; 4. Основи аналізу харчових об'єктів; 5. Основи біохімії. Зокрема 4-й розділ «Основи аналізу харчових об'єктів» буде викладатися у 2 семестрі 1 курсу. Загальна кількість годин, що виділяється на це – 120 (4 кредити ECTS), 20 годин лекцій та 40 годин лабораторних занять. При цьому в січні та лютому заняття будуть проводитись за дистанційною формою. Таким чином, реально аудиторних занять буде: 7 або 8 лекцій та 32 години лабораторних занять. І за цей час потрібно освоїти весь курс аналітичної хімії – від якісного хімічного аналізу до інструментальних методів аналізу.

Практика нашої роботи показує, що для виконання цих завдань необхідні: сучасна матеріальна база, достатня кількість аудиторних годин для того щоб середньостатистичний студент зміг отримати стійкі знання та навички.

Багаторічне мінімальне фінансування державних закладів освіти та висока вартість сучасних аналітичних приладів, недосконалі навчальні плани, в яких аудиторні години з хімічних дисциплін зведені до такого мінімуму, що перетнув межу, за якою залишаються поверхневі знання та нестійкі навички в роботі у хімічній лабораторії, недостатня загальноосвітня хімічна підготовка абітурієнтів, переважна більшість яких не складає ЗНО з хімії, тому що не здатна це зробити на належному рівні, створюють великі проблеми у підготовці висококваліфікованих фахівців – технологів харчового та біотехнологічного профілю.

В цих складних умовах кафедра аналітичної хімії вживає певні заходи для проведення навчального процесу на високому професійному рівні. Так під час читання лекцій використовуються мультимедійні презентації, що стосуються застосування сучасних газових та рідинних хроматографів, ЯМР-спектрометрів, хромато-мас-спектрометрів в аналізі харчових та біотехнологічних об'єктів.

Але це не може замінити реального індивідуального виконання студентом відповідних робіт.

ПРОБЛЕМИ, ЩО ВИНИКАЮТЬ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ЙОДУ В ЗРАЗКАХ ЕКОЛОГІЧНОГО ТА БІОЛОГІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ

О. М. Трохименко, В. В. Сухан

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033 Київ, вул. Льва Толстого, 12; trohimenko@univ.kiev.ua*

Визначення йоду в екологічних і біологічних зразках залишається складною задачею, незважаючи на широкий вибір доступних аналітичних методик. У згаданих зразках вміст визначуваної речовини значно менший порівняно з вмістом супутніх макрокомпонентів.

У роботі узагальнено проблеми, що виникають при визначенні йоду в зразках екологічного та біологічного походження на різних стадіях аналізу.

1. Проблеми відбору проб зразків екологічного та біологічного походження, що репрезентували б склад об'єкту аналізу.
2. При транспортуванні проб до стаціонарної лабораторії та зберіганні їх до аналізу у замороженому чи законсервованому стані (консерванти для біологічних зразків – формалін чи суміші різного масового співвідношення з таких компонентів, як глутаровий альдегід, параформальдегід і фосфатний буфер) фіксуються втрати йоду до 10% і 30% відповідно.
3. Розклад зразків є критичною стадією при визначенні йоду. Пробопідготовка зразків – це, зазвичай, переведення ковалентно зв'язаного йоду у складі органічних сполук у водний розчин у формі йодиду (лужне середовище) чи йодату (кисле середовище). Практично усі методики визначення йоду потребують попереднього вимивання (вилуговування) йоду зі зразків або їхнього озолення. Класичними методами пробопідготовки зразків для наступного визначення йоду є їхнє спалювання у струмені кисню (вимагає однорідності зразків, що не завжди можна досягти), озолення зразків у тиглях за $\sim 550^\circ\text{C}$ у присутності NaOH або Na_2CO_3 з наступним вилученням йодиду із залишку водою (довготривала процедура) та розклад зразків кислотами. У кислому середовищі йод може окиснитися до летких форм I_2 чи HI. З цих причин розклад органічної матриці з використанням HNO_3 є непридатним. Однак, методики кислотного розкладу у закритих тиглях з використанням сумішей кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4) рекомендуються у нормативних документах. При обробці зразків водно-спиртовими розчинами тетраметиламоній гідроксиду (ТМАГ) вилуговування йоду відбувається без озолення проб, але процедура теж є довготривалою (~ 6 год.). Застосування мікрохвильового опромінення скорочує стадію пробопідготовки до ~ 20 хв., однак при цьому важливо контролювати умови обробки, особливо температуру для уникнення розкладання ТМАГ, розтріскування закритих тиглів (рекомендують температуру $\sim 90^\circ\text{C}$). При цьому кожного разу необхідно очищати тиглі обробкою їх сумішшю реагентів для попередження ефекту пам'яті (сорбції аналіту стінками контейнерів), а отже відповідних втрат аналіту чи забруднення наступних зразків.
4. Методичні помилки. Так, на визначення йоду за каталітичним спектрофотометричним методом Сендела-Кольтофа ($\text{Ce(IV)}\text{-As(III)}$ метод) та за його численними модифікаціями впливають деякі супутні компоненти, зокрема SCN^- , NO_3^- , Fe(II) тощо.
5. Інструментальні помилки та людський чинник.

Отже, різні результати, опубліковані в літературі для тотожних зразків екологічного та біологічного походження не завжди обумовлені відмінностями між цими зразками, а можуть пояснюватися чинниками, наведеними, зокрема, в п. 1-5.

Аналіз біологічно активних сполук та
лікарських засобів

Analysis of bioactive compounds and
pharmaceuticals

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КВЕРЦЕТИНА

Н.О. Онижук, О.С. Ткаченко, Ю.В. Холин, А.В. Пантелеймонов

*Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна,
61022, Харків, майдан Свободи 4*

Кверцетин – это представитель класса флавонолов, с ярко выраженными антиоксидантными, антибактериальными и антиаллергенными свойствами. Интерес к кверцетину и его производным вызван тем, что лекарственные препараты на их основе представляются возможными эффективными средствами для борьбы с раковыми заболеваниями. Внедрение таких препаратов в медицинскую практику, кроме лабораторных исследований, также требует надежных, селективных, чувствительных и дешевых процедур определения действующих веществ.

Вольтамперометрические методы благодаря простоте, экспресности и экономности имеют значительно преимущество перед другими физико-химическими методами.

В данной работе нами исследована возможность вольтамперометрического определения кверцетина (рис. 1) с помощью электрода на основе графита и кремнезема с привитым 1-*n*-пропил-3-метилимидазолий хлоридом (далее SiMImd/C).

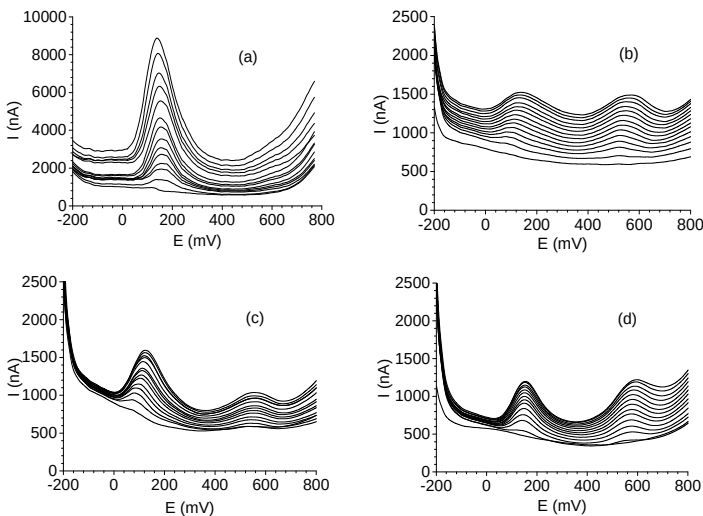


Рисунок 1. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы кверцетина на SiMImd/C электроде в фосфатном буфере (pH=6.86) (а), этанольном растворе (b), и в смеси растворителей - 20% буфер / 80% этанол (с) и 40% буфер / 60% этанол (d).

Разработана процедура определения кверцетина в нескольких средах (табл. 1). На вольтамперограмных кривых (рис. 1) для растворов, содержащих этанол, характерно присутствие двух пиков окисления, которые можно использовать как аналитический сигнал, тогда как на кривых для фосфатного буфера ярко выражен пик только в области меньших потенциалов.

Таблица 1. Метрологические характеристики процедуры определения кверцетина ($n=3$, $P=0.95$).

Среда	Пик, мВ	Чувствительность (к), нА л $\mu\text{моль}^{-1}$	LOD*, $\mu\text{моль л}^{-1}$	Диапазон линейности, $\mu\text{моль л}^{-1}$
Этанольный раствор	102-155	7.3 ± 0.4	3.2 ± 0.2	9-102
	530-561	8.2 ± 0.5	3.3 ± 0.2	10-95
20% буфер / 80% этанол	155	11 ± 2	5.6 ± 1.2	-
	561-592	7.8 ± 0.5	4.4 ± 0.3	13-95
40% буфер / 60% этанол	103-134	8.3 ± 0.5	3.6 ± 0.2	12-102
	561-571	4.9 ± 0.2	2.9 ± 0.2	9-100
Фосфатный буфер	134-155	534 ± 40	0.046 ± 0.003	1.5-6
		63.3 ± 4.3		12-55

LOD* (Limit of detection) – предел обнаружения.

Как видно, с помощью электрода SiMImd/C возможно определять относительно большие концентрации кверцетина как в этанольных, так и в водных растворах.

Результаты определения кверцетина в реальном объекте (лекарственном препарате) с помощью разработанной процедуры коррелируют с данными спектрофотометрического метода.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІОННОГО АСОЦІАТУ ЛЕВАМІЗОЛУ

Н.В. Зубеня, Ж.О.Кормош

¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, 430-25, Луцьк, вул. Волі, 13; e-mail: Nati_26@ukr.net

ІЧ-спектр хімічної сполуки є однією із його найважливіших характеристик. Спектр асоціату не є адитивним по відношенню до складових його катіону та аніону. Коливальна спектроскопія дає додаткову інформацію, а іноді навіть більш детально пояснює в якому стані знаходяться ті чи інші функціональні групи сполуки. Провівши ІЧ-спектроскопічне дослідження ІА левамизолу із еозином γ та еозином β , встановили характеристичні ділянки, необхідні для ідентифікації речовини. Так як еозин β відрізняється від еозину γ наявністю нітрогрупи, яка дає коливання $\nu_c(\text{NO}_2)$ 1334; $\nu_{ac}(\text{NO}_2)$ 1501. Для еозину γ при 1238 cm^{-1} маємо асиметричні валентні коливання C-O-C та деформаційні CCH; 1600 cm^{-1} асиметричні валентні коливання C-S і C=O, деформаційні кілець; 1500, 1334 cm^{-1} деформаційні коливання CCH та CCBg. У разі, якщо вихідні основні барвники містять “закриті” атоми третинного азоту, то ці валентні коливання є дуже слабкі й майже не проявляються у спектрах вихідних речовин або синтезованих ІА, але проявляються деформаційні $\delta(\text{NH})$ та $\nu(\text{CN})$.

Термогравіметричне дослідження ІА левамизолу із еозином γ та еозином β проведене з метою встановлення особливостей їх термічного розкладу. Термічний розклад ІА левамизолу з еозином γ значно відрізняється від термолізу ІА левамизолу з еозином β . ІА нестійкий і відразу починає розкладатися в межах 20-140°C. При цьому спостерігається глибокий ендотермічний ефект з великою втратою маси, який можна віднести до розкладу комплексу з виділенням гідроген броміду. В межах 140-220°C на термограмі спостерігається прямолінійна ділянка на якій не відбувається втрата маси. Далі при 230°C спостерігається невеликий екзоефект і різко починає втрачатися маса. На кривій ДТГ спостерігається кілька піків, що вказує на те, що процеси деструкції відбуваються ступінчасто з виділенням різних речовин. На останньому етапі в межах 400-620°C відбувається розклад органічної частина молекули ІА. На першому етапі термічного розкладу ІА левамизол з еозином β спостерігається виділення однієї молекули аміаку, ІА стійкий до температури 200°C. На другому етапі спостерігається екзотермічний ефект, який супроводжується значною втратою маси з виділенням CO, CO₂ і S. Далі у дві стадії відбувається виділення нітроген діоксину і гідроген броміду. Органічна частина молекули ІА не розкладається повністю при досить високій температурі і залишається приблизно 4% вуглецю, як при розкладі ІА левамизолу з еозином.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОНДАНСЕТРОНА 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.П. Безуглая²,
А.С. Шаламай³

¹ ООО «Клифарм»,

08200, Киевская обл., г. Ирпень, ул. Шевченко Тараса, 3;

e-mail: office@clinfarm.com.ua,

² Клинико Диагностический Центр Национального фармацевтического
университета,

61057, г. Харьков, ул. Пушкинская, 27; e-mail: clinpharm@ukrfa.kharkov.ua

³ «ПАО НПЦ «Борщаговский химико-фармацевтический завод»,
03134, г. Киев, ул. Мира, 17; e-mail: shalamay@bhfz.com.ua

Лекарственное средство ондансетрон (1,2,3,9-tetrahydro-9-methyl-3-[(2-methyl-1H-imidazol-1-yl)methyl]-4H-carbazol-4-one) применяется как противорвотное средство, антагонист 5HT₃-рецепторов серотонина.

Для количественного определения ондансетрона в плазме крови человека был разработан и провалидирован биоаналитический метод, основанный на использовании ультрафрактивной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием.

В качестве внутреннего стандарта при количественном определении ондансетрона использовался пятикратно дейтерированный ондансетрон.

Пробоподготовка биообразца включала внесение внутреннего стандарта в аликвоту плазмы крови (0,4 мл), разведение её 0,8 мл воды, сорбцию аналитов в ячейках 96-ти луночного планшет-картриджа для твердофазной экстракции (типа "Oasis HLB", 10 мг сорбента на ячейку) и экстракцию аналитов с сорбента с помощью 90%-го ацетонитрила, содержащего 0,1% муравьиной кислоты.

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, объём инъекции в колонку – 5 мкл.

Пробы хроматографировали в градиентном режиме, профиль которого приведен в таблице:

Время, мин	Скорость потока, (мл/мин)	Элюент А, %	Элюент В, %
initial	0.350	80.0	20.0
0.30	0.350	80.0	20.0
0.60	0.350	5.0	95.0
0.80	0.350	5.0	95.0
0.85	0.350	80.0	20.0
1.05	0.350	80.0	20.0

где элюент А: смесь вода – ацетонитрил – муравьиная кислота (90:10:0,2);
элюент В: смесь вода – ацетонитрил – муравьиная кислота (5:95:0,04).

Масс-селективное детектирование (тандемный масс-спектрометр Micromass Quattro Micro™ API) осуществлялось в режиме мониторинга множественных реакций по масс-зарядным числам: m/z 294,06 $\rightarrow$ 170,23 – для ондансетрона, и m/z 298,95 $\rightarrow$ 170,22 – для ондансетрона-D₅.

Биоаналитический метод был успешно провалидирован по параметрам: селективность, эффект матрицы (коэффициент вариации <2,7 %), функция отклика (коэффициент корреляции $r > 0,9997$), прецизионность и правильность (отклонения и коэффициенты вариации <15 %), а также по стабильности аналитов (отклонения <15 %). Возврат (степень экстракции) ондансетрона находился в пределах от 91,4 % до 101,2 % с коэффициентами вариации от 0,9 % до 5,8 %. Отношение сигнал/шум для нижнего предела количественного определения (0,25 нг/мл) было более 15. Калибровочная кривая имела диапазон 0,25 – 60 нг/мл (в пересчёте на концентрацию ондансетрона в плазме).

Разработанный метод был успешно применен для оценки биоэквивалентности препаратов, содержащих ондансетрон.

В рамках клинического исследования, проведенного на 32 здоровых добровольцах, были получены данные по фармакокинетике ондансетрона в препаратах «Ондансетрон», таблетки, покрытые плёночной оболочкой, по 8 мг (ПАО НПЦ «Борщаговский ХФЗ», Украина) (тестируемый препарат) и «Зофран», таблетки, покрытые пленочной оболочкой, по 8 мг («GlaxoSmithKline Pharmaceuticals S.A.», Польша) (референтный препарат).

После приема тестируемого и референтного препаратов средние значения максимальной концентрации аналита в плазме крови ($C_{\max}$) составили 24,86 нг/мл и 24,75 нг/мл, средние времена достижения максимальной концентрации ($T_{\max}$) – 1,45 ч и 1,49 ч, средние значения площади под фармакокинетическими кривыми (AUC_{0-t}) – 139,97 ч•нг/мл и 144,45 ч•нг/мл, соответственно.

Границы 90%-х доверительных интервалов для отношения геометрических средних фармакокинетических параметров тестируемого и референтного лекарственных препаратов для $C_{\max}$ составили 91,68 %–106,36 %, а для AUC_{0-t} – 92,78 %–99,43 %.

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 «Ондансетрон» и «Зофран» по указанным параметрам следует считать установленной.

Guideline on bioanalytical method validation. – EMEA/CHMP/EWP/192217/2009, EMA, Rev.1 Corr 2** – EMA, 2015.

Guideline on the investigation of bioequivalence. – CPMP/EWP/QWP/1401/98 Rev.1/Corr**. – EMEA, 2010.

СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ФЕНОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО ДО ОКСИДІВ АЛЮМІНІЮ ТА СИЛІЦІЮ РІЗНОЇ ПОВЕРХНЕВОЇ МОДИФІКАЦІЇ

Т.М. Щербакова, О.М. Чеботарьов, Д.С.Омельченко, Г.О. Головка

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра
аналітичної хімії, 65026, Одеса, Дворянська 2, alexch@ukr.net*

Розробка та використання в хімічному аналізі нових сорбентів є одним з важливих напрямків аналітичної хімії. Сорбційна іммобілізація органічних реагентів на твердих носіях дає можливість отримувати селективні комплексоутворюючі сорбенти. В роботі в якості твердих носіїв досліджено алюмінію оксид ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) різної кислотно-основної модифікації: Al_2O_3 (кисл.), Al_2O_3 (нейтр.) і Al_2O_3 (осн.) з ізоелектричними точками 5,8; 7,2; 8,4 відповідно і силіцію диоксид у вигляді силікагелю СГ 5/40 і аеросилу А-300, які відрізняються питомою поверхнею. Al_2O_3 – високополярний сорбент, який містить переважно електроноакцепторні сорбційні центри. Поверхні оксидів силіцію проявляють слабкі кислотні властивості за рахунок наявності силанольних груп.

Феноловий червоний (ФЧ) – сульфогфталейновий барвник, який застосовують в аналітичній практиці як органічний реагент і індикатор, що може змінювати свій стан в залежності від рН розчину. З метою оптимізації умов сорбційного вилучення ФЧ досліджуваними сорбентами було вивчено вплив рН, часу контакту фаз, маси наважки сорбентів та концентрації барвника ($C_{\text{ФЧ}}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $T_{\text{сорб.}}=30$ хв, $m_{\text{сорб.}}=0,1$ г). Враховуючи поліфункціональність носіїв, а також іонно-молекулярний стан ФЧ, оптимальне значення рН його вилучення відбувається в широкому діапазоні кислотності (рН 3÷7). Ступінь вилучення ФЧ алюміній оксидами становить 60 – 80%, а силіцій диоксидами ~ 65%.

За результатами сорбції в оптимальних умовах побудовані відповідні ізотерми, які свідчать про хемосорбційний механізм вилучення ФЧ незалежно від поверхні сорбенту; визначена обмінна ємність, яка лежить в інтервалі значень $1,6 \cdot 10^{-5}$ ÷ $6,8 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Для встановлення міцності закріплення ФЧ на поверхнях сорбентів проведена десорбція розбавленими розчинами НСІ і NaOH. Десорбція ФЧ з поверхонь концентратів практично відсутня (менше 1%). Це свідчить про високу спорідненість реагенту до поверхонь сорбентів і можливість подальшого використання модифікованих сорбентів в якості твердофазних реагентів.

ПРОТЕКТОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ЩОДО І ОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ

Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко

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

З метою створення нових харчових продуктів лікувально-профілактичного призначення до їх складу вносять різні добавки, що поліпшують органолептичні показники, поживну цінність, мікроелементний склад тощо. Серед інших до харчових продуктів як добавки вносять екстракти рослинної сировини, які містять пектини, вітаміни, біологічно активні метали. Оскільки в літературі відсутній такий показник харчової цінності екстрактів рослинних препаратів як здатність їх основних компонентів зв'язувати токсичні метали (Pb (II), Cd (II), Hg (II)) та виводити їх після перетравлювання їжі з організму людини, це і стало метою нашої роботи.

В наших роботах [1–4] представлені результати дослідження протекторних властивостей основних компонентів деяких харчових продуктів. В даній роботі представлені результати вивчення здатності основних компонентів екстрактів: каркаде, м'яти, кропиви, липи, зеленого чаю, нагітків лікарських, кардамону, імбиру, перцю червоного гіркого, Р-вітамінного комплексу щодо іонів Pb(II), Hg(II), Cd(II). Встановлено, що всі досліджувані рослинні об'єкти володіють як високими показниками біологічної цінності, так і протекторними властивостями.

Нами встановлено, що основні компоненти харчових добавок здатні зв'язувати токсичні метали в основному за рахунок утворення комплексних сполук з фрагментами амінокислот, пектиновими речовинами, вітамінами та іншими біологічно активними речовинами та за рахунок фізичної адсорбції на поверхні рослинних препаратів. З цією метою метал-індикаторним методом [5] були встановлені кількісні характеристики складу і стійкості комплексів амінокислот, фрагменти яких входять до складу білків, зокрема з іонами Pb (II), Cd (II) та Hg (II).

1. Костенко Є.Є., Бутенко О.М. Вивчення комплексоутворення Pb (II), Cd (II), Hg (II) з амінокислотами для прогнозування протекторних властивостей харчових продуктів // Наукові праці НУХТ. – 2012. - № 44. – С. 85 – 91.
2. Костенко, Є. Є. Вивчення здатності деяких основних компонентів молока та сумішей на його основі зв'язувати іони плумбуму [Текст] / Є.Є. Костенко, М.А. Тасенко, В.О. Ромоданова // Наук. праці УДУХТ. – 2001. – Ч. II, № 10. – С. 46 – 47.
3. 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.
4. Костенко, Є. Є. Протекторні властивості харчових продуктів, які не містять пектину, щодо Плумбуму (II) [Текст] / Є. Є. Костенко, Т. В. Стахмич, О. М. Бутенко // Сесія наук. ради НАН України з пробл. «Аналітична хімія», Гурзуф, 16–19 травня 2011 р.: тези доп. – Київ, 2011. – С. 54.
5. Бабко А.К., Штокало М.И. Металл - индикаторный метод изучения комплексов в растворе. – К.: Наукова думка, 1969. – 100 с.

ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ НОВИХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ТА КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ ТВЕРДОФАЗНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко

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

Квітколожа каркаде, від якої попередньо відокремлюють пелюстки квітки і насіннєві капсули, листя м'яти, кропиви, липи, зеленого чаю, нагітків лікарських, кардамон, імбир, перець червоний гіркий, Р-вітамінний комплекс широко використовуюється як цінні добавки до харчових продуктів, лікарських препаратів і косметичних засобів. Весь комплекс діючих речовин, вказаних рослинних добавок має антиоксидантну, протизапальну, спазмолітичну, гіпотензивну та іншу дію. Полісахариди, що входять до їх складу, є природними імунomodulatory. Вони активізують захисні реакції організму і попереджають інфекційні захворювання, забезпечують діуретичні і жовчогінні ефекти, зменшують в'язкість крові та кров'яний тиск, стимулюють перистальтику кишечника. Наприклад, препарати суданської троянди з успіхом використовуються для профілактики і лікування захворювань верхніх дихальних (ларингіти, трахеїти, бронхіти, фарингіти) і сечовивідних шляхів (цистити). Тому контроль якості та безпечності різноманітних харчових добавок, є одним з актуальних завдань аналітичної хімії. Визначення мікроелементного складу проводили за схемою: подрібнення та розтирання сировини; висушування зразків у сушильній шафі при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ та прожарювання при $t = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$; приготування азотнокислих розчинів золи зразків для визначення мікроелементів у їх окремих порціях; приготування розчинів реагентів та синтез твердофазних барвників: ПКФ-AB-17'8, ХАЗ-AB-17'8, КО-AB-17'8, МТС-AB-17'8; фотометричне визначення $P(V)$ у вигляді іонного асоціату молібдофосфатної гетерополікислоти з малахітовим зеленим; фотометричне визначення $Fe(III)$ з тіоціанатом амонію; визначення $Cu(II)$: зв'язування іонів $Fe(III)$ у безбарвний фторидний комплекс, фотометричне визначення за допомогою СПАДНС при рН 6,0; визначення $Zn(II)$: вилучення заважаючих катіонів у фазу КО-AB-17'8 при рН 2...2,5 і відокремлення твердої фази. Створення рН 3 у рідкій фазі, ТФС визначення $Zn(II)$ з МТС-AB-17'8; визначення $Cd(II)$: вилучення заважаючих катіонів у фазу КО-AB-17'8 при рН 2...2,5 і відокремлення твердої фази. Створення рН 3 у рідкій фазі, ТФС вилучення $Zn(II)$ з МТС-AB-17'8. Створення рН 7 у рідкій фазі і ТФС визначення $Cd(II)$ з МТС-AB-17'8; визначення $Pb(II)$: зв'язування іонів $Fe(III)$ у безбарвний фторидний комплекс, ТФС визначення за допомогою ПКФ-AB-17'8 при рН 2; визначення $Hg(II)$: зв'язування іонів $Fe(III)$ у безбарвний фторидний комплекс, ТФС визначення з ХАЗ-AB-17'8 при рН 2; визначення K , Na , Ca методом полуменевої фотометрії [1–2].

1. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. - 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1158 – 1164.
2. Костенко Є. Є. Хіміко-аналітичні властивості сульфоталейнових барвників, іммобілізованих на аніоніти 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.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ ДЛЯ ВЕРХ МС/МС ВИЗНАЧЕННЯ

Макуха О.Г., Грогуль А.Б., Маценко І.Ю., Дорощук В.О.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська 64; Makukha_O@ukr.net*

Необхідність визначення мікрокількостей фармацевтичних препаратів у біологічних рідинах обумовлена дослідженням фармакокінетичних та фармакодинамічних властивостей нових лікарських засобів, потребами клінічного аналізу, судово-медичної експертизи та спортивної медицини. Через низький вміст фармпрепаратів, в переважній більшості випадків, їх визначення проводять із застосуванням попереднього концентрування. Як правило, для цього використовують рідин-рідинну екстракцію органічними розчинниками або твердофазну екстракцію на різних сорбентах. З літератури відомо, що міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) зарекомендувала себе високоефективним методом концентрування та розділення мікрокомпонентів, характеризується досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні невеликих об'ємів проб, легко сполучається з основними фізико-хімічними методами визначення, що в повній мірі задовольняє вимоги до розробки гібридних аналітичних методик. Тому у роботі була досліджена можливість використання міцелярно-екстракційного концентрування дисульфіраму, амлодипіну та верапамілу для їх подальшого визначення методом ВЕРХ-МС/МС.

Детектування проводили у MRM-режимі з використанням наступних мас-зарядних чисел: для дисульфіраму 297,3/116,0 Da (енергія фрагментації 36V), для амлодипіну 409,4/238,3 Da (10V), для верапамілу 456,7/165,3 Da (5V). У роботі досліджено та оптимізовано вплив основних експериментальних факторів: рН розчину, концентрації НПАР, температури і часу витримання на водяній бані, часу центрифугування на ефективність вилучення препаратів у міцелярну фазу. На основі отриманих даних були запропоновані методики ВЕРХ-МС/МС визначення дисульфіраму, амлодипіну та верапамілу у біологічних рідинах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням фазами неіонної ПАР. У запропонованих умовах межа виявлення для дисульфіраму складає - 0,008 нг/мл, для амлодипіну - 0,025 нг/мл для верапамілу - 0,06 нг/мл, межа кількісного визначення - 0,025 нг/мл, 0,08 нг/мл , та 0,20 нг/мл відповідно. Діапазони лінійності для дисульфіраму, амлодипіну та верапамілу знаходяться у межах 0,025-15,4 нг/мл, 0,08-50 нг/мл, 0,02-50 нг/мл відповідно. Загальний матричний ефект для всіх препаратів знаходиться на рівні 90-94%. Точність та відтворюваність результатів аналізу відповідає вимогам визначення фармацевтичних препаратів у біологічних рідинах.

Розроблені методики були використані для визначення дисульфіраму, амлодипіну та верапамілу у модельних розчинах, що містили основні макро- та мікрокомпоненти сечі. Отримані дані вказують на задовільну правильність та відтворюваність результатів аналізу та можливість використання запропонованих підходів до аналізу реальних об'єктів.

ПОРІВНЯННЯ СПОСОБІВ ДЕРИВАТИЗАЦІЇ НОВОКАЇНУ ДЛЯ ЙОГО ПОЛЯРОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ

С.І. Плотиця¹, М.Я. Пилипець¹, О.А. Стронціцька¹,
Л.О. Дубенська¹, М.Є. Блажеєвський²

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

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

Структурною частиною більшості сучасних анестетиків є п-амінобензенова кислота. Новокаїн (прокаїн, β-диетиламіноетилового естеру п-амінобензойної кислоти гідрохлорид) – один з найстаріших синтетичних місцевих анестетиків, який досі використовується, здебільшого, для інфільтраційної анестезії та лікувальних блокад.

Застосування місцевих анестетиків строго дозовано. Класичні методи визначення місцевих анестетиків, мало чутливі і трудомісткі. Здебільшого титрують NH-групу у спиртовому середовищі розчином NaOH з індикатором тимолфталейном або в середовищі ДМФА з утворенням комплексних сполук з іонами двовалентних d-металів. Використовують також нітрування концентрованою нітратною кислотою з подальшою обробкою KOH. У біологічних рідинах і в складних лікарських засобах новокаїн визначають методом ВЕРХ. Тому розроблення чутливих, експресних, надійних і дешевих способів визначення анестетиків у водних середовищах, а також у лікарських засобах та біологічних об'єктах є актуальним. У багатьох контрольних лабораторіях використовують полярографію як простий, комерційно доступний, селективний метод визначення багатьох органічних речовин.

Новокаїн не відновлюється на ртутному краплинному електроді (р.к.е.), тому його потрібно перевести в полярографічно активну форму. Найпростішим способом дериватизації є взаємодія по первинній аміногрупі. Ми одержали продукти діазотування, азосполучення і окиснення новокаїну, які відновлюються на р.к.е.

Умови дериватизації і деякі метрологічні характеристики відновлення дериватів представлено у таблиці.

	діазотування	азосполучення	окиснення
Тривалість стадії дериватизації, хв	5	15	10
Необхідні реактиви	0,001M NaNO ₂ , 0,01 M HCl	0,001 M NaNO ₂ , 0,01 M HCl, 0,001 M резорцин	Карбонатний буфер з pH 9 2,5 M H ₃ PO ₄ 0,01 M KHSO ₅
Межі лінійності,	$7 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$
LOQ/LOD, моль/л	$2,6 \cdot 10^{-6}$ / $7,9 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$ / $9,3 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$ / $2,3 \cdot 10^{-6}$

Метрологічні характеристики визначення новокаїну за реакцією азосполучення є високими, однак економічні характеристики кращі з використанням реакції окиснення. Розроблені методики використано для визначення новокаїну у готовому лікарському засобі.

APPLICATION OF THE KINETIC ENZYMATIC METHOD FOR BENZALKONIUM CHLORIDE DETERMINATION IN AEROSOL PREPARATION

Blazheyevskiy M.Ye , Koval'ska O.V.

National University of Pharmacy, Ukraine
61168, Valentynivs'ka, 4, Kharkiv, Ukraine

«Aqua-rinosol» is a medicine for treatment dryness inside the nose (nasal passages). It helps add moisture inside the nose to dissolve and soften thick or crusty mucus. In babies and young children with stuffy noses who cannot blow their noses, using this product helps to make the mucus easier to remove with a nasal bulb syringe. This helps relieve stuffiness and makes breathing easier. This product contains a purified gentle salt solution (also called saline or sodium chloride solution). and Benzalkonium chloride (BAC) as preservative (w=0,015 %). It is a mixture of alkylbenzyltrimethylammonium chlorides of various even numbered alkyl chain lengths (R=C8, C10, C12, C14, C18). This product is a nitrogenous cationic surface-acting agent belonging to the quaternary ammonium group, especially inhibitors of acetylcholinesterase.

Considering widespread use in pharmaceutical formulation the determination of low concentration preservative constitutes a challenging problem in current pharmaceutical analysis and is a topic of global interest. The standard method for determination BAC in pharmaceutical compositions was reversed-phase high performance liquid chromatographic.

We are proposed the most important method for BAC detection is based on an enzymatic (cholinesterase) reaction. Mechanism of analytical reaction and sensitivity of this method are the same as, or similar to, those in the human body. The conventional enzymatic method is based on the ability of cholinesterase to accelerate hydrolytic decomposition of the neurotransmitter (substrate) acetylcholine to choline and acetic acid. The reaction rate is detected at unhydrolysed acetylcholine residue, which is determined by the amount of peracetic acid, produced during the impact of H₂O₂ on it. Indicator reaction is a reaction of peracetic acid with 4-ethoxyaniline interaction that leads to the formation of azoxyphenetole with $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.18$). The measurement velocity of changing of light absorption vs. time ($\Delta A / \Delta t$, min⁻¹) give a chance to quantitatively determination of BAC. The results confirmed that the method is linear at concentrations ranging from $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ to $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. Depending calibration equation $\Delta A / \Delta t$, min⁻¹ from the village BAC has the form: $\lg \alpha = 0,005 c + 0,0075$ ($r = 0,999$). LOD was $0.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. The method was satisfactorily applied to the determination of BAC in nasal pharmaceutical preparation «Aqua-rinosol». The relative standard deviation was 2.7 % ($n=5$). This method is beneficial because high sensitivity and selectivity can be achieved using relatively simple technical equipment.

1. Hashem AlAani, *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 2016, 6 (05), P.. 080-089
2. Kostić D, *E-Journal of Chemistry* 2012, 9(3) P. 1599-1604
3. Gubin M., Pivovarov S.; *Pharmacy*, 2012, 4, P.9-12:
4. <http://www.rusvrach.ru/pharm/archive/3380-qq-4--2012--01.html>

ЗАСТОСУВАННЯ РЕАКЦІЇ АЗОСПОЛУЧЕННЯ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АМОКСИЦИЛІНУ

О.І. Костів, О.Я. Коркуна

*Кафедра аналітичної хімії, Львівський національний університет
імені Івана Франка,*

79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6; e-mail: oksanakostiv73@gmail.com

Одним з найбільш пріоритетних завдань аналітичної хімії є розробка методик визначення біологічно активних речовин. До таких сполук належить амоксицилін (АМ) – напівсинтетичний антибіотик широкого спектру дії групи пеніцилінів; лікарський засіб, який широко застосовується для лікування інфекційно-запальних захворювань, викликаних чутливими до препарату мікроорганізмами, таких як: інфекції верхніх та нижніх дихальних шляхів, ЛОР-органів, інфекції сечостатевої системи; гінекологічні інфекції, інфекції шлунково-кишкового тракту, інфекції жовчних шляхів, інфекції шкіри та м'яких тканин, Лайм-бореліоз, лептоспіроз. Препарат застосовується також для профілактики гострого інфекційного ендокардиту при хірургічних втручаннях. За своїми фармакологічними властивостями близький до ампіциліну, але, на відміну від нього, має кращу біодоступність при пероральному прийомі. Амоксицилін, як і багато інших бета-лактамних антибіотиків, піддається деградації бета-лактамазами, що продукуються деякими бактеріями, тому він часто застосовується в комбінаціях з клавулановою кислотою, яка виступає інгібітором таких ферментів.

Методи аналізу, які застосовують для кількісного визначення амоксициліну в значній мірі залежать від об'єктів в яких його визначають. Для визначення великих вмістів в основному у лікарських засобах використовують титриметричні, спектрофотометричні, люмінесцентні та електрохімічні методи аналізу, а також високоефективну рідинну хроматографію при аналізі багатокомпонентних препаратів. Для визначення амоксициліну у біологічних рідинах та продуктах харчування використовують більш чутливі та селективні методи аналізу: ВЕРХ, гібридні методи ВЕРХ-тандемна мас-спектрометрія та деякі електрохімічні методи, зокрема інверсійну вольтамперометрію. Спектрофотометричні методи визначення амоксициліну у порівнянні з іншими є малочисельними, хоча відрізняються своєю простотою в аналізі та економістю. В літературі запропоновані спектрофотометричні методики визначення амоксициліну, які ґрунтуються на реакціях окислення продуктів гідролітичного розщеплення амоксициліну з солями Pd(II), утворення іонних пар між препаратом та комплексом Mo(V)–тіоцінат, комплексоутверення з солями Cu(II), окислення амоксициліну Se (IV) або Fe (III), нуклеофільного заміщення з натрій 1,2-нафтохінон-4-сульфонатом та азосполучення з діазотованими п-амінобензойною кислотою та прокаїном, о-нітроаніліном, бензокаїном. Однак багато із запропонованих методик передбачає використання малодоступних реагентів та відокремлення супутних компонентів, є тривалими в часі і вимагають нагрівання, тому пошук нових спектрофотометричних методик для визначення амоксициліну не втрачає своєї актуальності.

Нами досліджено взаємодію амоксициліну з діазотованими реагентами, що містять у своїй структурі первинну аміногрупу: сульфаніловою кис-

лотою (СК), стрептоцидом (СТР), сульфатіазолом (СТЗ) та бензидином (БНЗ). Результати досліджень показали утворення ефективних аналітичних форм жовтого забарвлення для визначення амоксициліну, які характеризуються максимумами світлопоглинання при 440 нм, 445 нм, 448 нм та 446,5 нм відповідно і не є притаманними для самих реагентів.

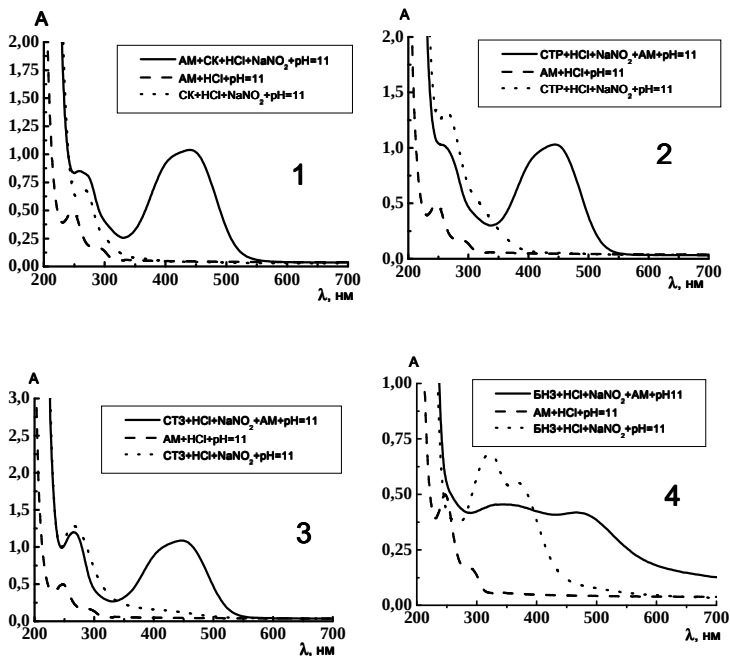


Рис. 1. Електронні спектри світлопоглинання розчинів продуктів взаємодії амоксициліну з діазотованими сульфаніловою кислотою (1), стрептоцидом (2), сульфатіазолом (3) та бензидином (4): $C_{AM} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{БНЗ} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{СК} = C_{СТР} = C_{СТЗ} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{NaNO_2} = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{HCl} = 1$ М, $l = 1$ см.

Досліджено оптимальні умови діазотування реагентів. Показано, що для СК, СТР та СТЗ діазотування ефективніше проходить у середовищі 0,5, 0,6, 0,7 М хлоридної кислоти відповідно, для БНЗ краще використовувати середовище 1 М ацетатної кислоти. Встановлено, що для максимального виходу діазосолей всіх реагентів потрібно використовувати п'ятнадцяти-кратний надлишок натрій нітриту. Проведено пошук оптимальних умов утворення продуктів взаємодії АМ з усіма реагентами. З'ясовано, що максимальний вихід забарвлених продуктів азосполучення АМ з діазотованими СК, СТЗ та БНЗ спостерігається при рН = 11, а для СТЗ - при рН = 10, при чому слід використовувати 4-ох кратний надлишок реагенту до амоксициліну у всіх випадках.

ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ СПЕЦИФІЧНИХ ІОННИХ АСОЦІАТІВ ГЕТЕРОПОЛІАНІОНІВ З КАТІОННИМИ БАРВНИКАМИ

Клімкіна А.Ю., Вишнікін А.Б.

*Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара
49000, Дніпро, просп. Гагаріна, 72; e-mail: albina.klimkina@yandex.ru*

Катіонні органічні барвники (поліметинові, родамінові, трифенілметанові та інші) широко застосовуються в аналітичній хімії для екстракційно-фотометричного визначення тих сполук, які або є аніонами, або їх можна перевести у великі за розмірами аніони. Цьому підходу властиві декілька недоліків. Екстракційно-фотометричні методики загалом є довготривалими і багатостадійними. Екстракція ІА є часто неповною, а надлишок барвника важко повністю відділити. Разом це погіршує відтворюваність визначення, а також знижує чутливість і можливість концентрування. Альтернативним способом є проведення безекстракційних визначень з застосуванням або без поверхнево-активних речовин. Катіонні барвники при взаємодії з аніонами у водному середовищі здатні в певних умовах істотно змінювати електронні спектри поглинання. Це може бути використано для створення дуже простих, експресних і високочутливих методик визначення. Водночас умови виникнення забарвлення, його природа, область використання та інші важливі питання залишаються недостатньо дослідженими.

Особливо легко утворюються специфічні іонні асоціати при реакції катіонних барвників з гетерополіаніонами (ГПА). Це пояснюється дуже малою розчинністю осадів таких ІА, великою стійкістю ІА, великими розмірами та низькою поверхневою густиною негативного заряду ГПА. Зміна забарвлення при реакції ГПА з катіонними ОБ відбувається при усіх досліджених концентраціях. Проте, починаючи з певної достатньо великої концентрації ГПА або барвника системи перестають бути агрегативно стійкими і утворення ІА супроводжується більш або менш швидким випадінням осаду.

Нами зроблено спробу при дослідженні взаємодії барвників різних класів з ГПА структури Кеггіна, які мають різний заряд ($PW_{12}O_{40}^{3-}$, $SiW_{12}O_{40}^{4-}$, $GaW_{12}O_{40}^{5-}$) знайти загальні закономірності змін у спектрах та виробити критерії вибору оптимального барвника. Спектральні зміни, приклад яких наведений на рисунку, виявились подібними при утворенні ІА ГПА з барвниками усіх досліджених класів ОБ (поліметинові, трифенілметанові, родамінові, тіазінові). Для отримання спектрів ІА без домішок спектру ОБ у розчині створювали достатньо великий надлишок ГПА. Молярний коефіцієнт агрегованого барвника майже не залежав від заряду ГПА. Інтенсивність спектру ІА в усіх випадках добре корелювала з інтенсивністю спектру ОБ.

Незалежно від заряду ГПА у спектрі ІА (агрегованого барвника) у відповідності з екситонною теорією присутні дві нові смуги, зміщені бато- та гіпсохромно відносно вихідної смуги барвника. Зміщення смуг ІА відносно вихідної смуги барвника коливалося у невеликих межах від 30 до 60 нм. Втім в залежності головним чином від того, до якого класу належав барвник співвідношення інтенсивностей гіпсо- та батохромно зміщених смуг виявилось різним. Для поліметинових барвників відносна інтенсивність зміщеної у «червоний» бік смуги виявилось максимальною. У відповідності з

цим молярний коефіцієнт для цієї смуги був суттєво більшим, ніж для барвників інших класів. За інших рівних умов приблизно в 1,5 рази меншим був молярний коефіцієнт для родамінових барвників, а для трифенілметанових та тіазінових це відносне зменшення було ще більшим – у три і більше разів. Поглинання в області батохромно зміщеної смуги є дуже важливим для хімічного аналізу. В цій області поглинання вільного барвника є незначним, в той час як в області іншої смуги перекривання зі смугою вихідного барвника є дуже сильним. Ця особливість спектрів ІА з ПБ пояснює суттєву перевагу у чутливості при використанні цих ОБ. Аніон впливає на спектр поглинання ІА (агрегованого барвника) непрямо. По-перше, він утворює малорозчинну сполуку з катіонами барвника. Зближення іонів барвника у складі осаду сприяє далі π-π дисперсійній взаємодії іонів барвника. Розміри барвника та розподіл електронної густини певним чином обумовлюють геометрію розташування іонів барвника у складі агрегатів, а отже відмінності у їх спектрах.

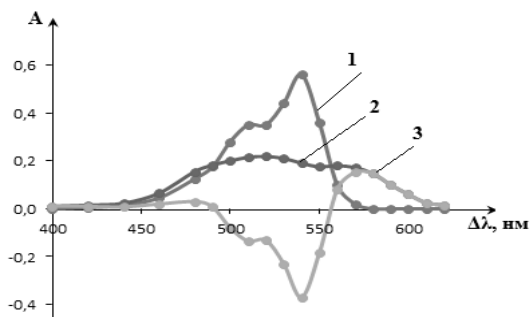


Рисунок – Спектри поглинання АФ (1), ІА АФ₅GaW₁₂O₄₀ (2), різниця спектрів (2) – (1) (3). С_{АФ} = 4·10⁻⁶ М, С_{І2-БГК} = 8·10⁻⁵ М, l = 1 см

Для ПБ поглинання контрольного досліджу є меншим. Наприклад при $\lambda_{\text{анал}} \epsilon_{\text{КФ}} = 1400$, а $\epsilon_{\text{АФ}} = 500 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Також важливою є більша стійкість ІА для ПБ. Необхідний надлишок барвника для повного утворення ІА є набагато меншим для ПБ. Це приводить до меншого значення світлопоглинання контрольного досліджу.

Показано, що зміни у спектрах барвників подібні тим, що відбуваються у системах з ГПА, є характерними і для інших систем «катионний барвник - великий аніон». Йодидні комплекси кадмію(II) та бісмуту(III) утворюють з катионними барвниками забарвлені специфічні ІА. Для Бісмуту найкращі аналітичні характеристики має ІА АФ[BiI₄]. Молярний коефіцієнт світлопоглинання, розрахований для довжини хвилі, що відповідає максимуму відхилення від адитивності (592 нм), досягає $8,2 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Чутливість визначення бісмуту(III) при спектрофотометричному визначення складає $5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$, а у варіанті послідовного інжекційного аналізу – $2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$. Кількісне утворення ІА спостерігається при концентрації КІ > 5 ммоль/л і С_{НСІ} від 0,07 М до 0,2 М. Для утворення ІА є необхідним невеликий надлишок барвника. В якості оптимальної обрана концентрація АФ $5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$.

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ БІОЛОГІЧНОГО ТЕСТУВАННЯ ПРИ ОЦІНЦІ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕЧНОСТІ НАНОСПОЛУК МЕТАЛІВ У ГІДРОЕКОСИСТЕМАХ

О.О. Кравченко, В.І. Максін

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
03041, Україна, м. Київ, вул. Героїв Оборони, 15; e-mail: kraol86@mail.ru,
vimaksin@i.ua*

Наноматеріали, завдяки унікальному спектру фізико-хімічних та медико-біологічних властивостей, визнані основною рушійною силою науки і техніки початку XXI століття. Разом з тим, оцінкам їхнього впливу на навколишнє середовище не надається достатньої уваги. Таким чином, світова наука до наявного часу володіє лише обмеженим обсягом фактичної інформації щодо екологічної та токсичної безпечності продуктів нанотехнологій.

Найреальнішими сценаріями поширення продуктів нанотехнологій у довкіллі є їхнє техногенне розповсюдження з водами поверхневих стоків, які зумовлюють міграцію та накопичення ксенобіотиків у водоймах. Для визначення металів у природних водах використовують фізико-хімічні методи аналізу: 1) оптичні (класична фотометрія і спектрофотометрія у видимій, УФ - та ІЧ - ділянках спектру; атомно-абсорбційна та емісійна – флуоресцентна спектроскопія); 2) електроаналітичні (вольтамперометрія, полярографія, потенціометрія, електрохімічний інверсійний аналіз – інверсійна вольтамперометрія та хронопотенціометрія) [1]. Разом з тим, вищенаведені методи не можуть у повній мірі забезпечити потреби лабораторій екологічного контролю, оскільки потребують дорогого обладнання та хімічних реактивів, і, як наслідок, мають значну собівартість аналізу проби. Окрім цього, дані, отримані фізико-хімічними методами, зазвичай, порівнюють з санітарно-гігієнічними нормативами (ГДК, ГДС), які не відображають небезпеки середовища для водної біоти. При цьому в контексті традиційної методології, оцінка екологічного ризику ускладнюється тим, що існуючі підходи не враховують фізико-хімічних властивостей речовин, отриманих методами нанотехнологій, і особливості їхньої біологічної дії [2].

Тому, все більшого розповсюдження набувають методи біологічного тестування (біотестування) – дослідження реакцій живих організмів у відповідь на дію токсичних речовин. Біотестування як інтегральний метод оцінки токсичності водного середовища є не тільки необхідним доповненням до існуючої системи хіміко-аналітичного контролю гідроекосистем, але й засобом отримання принципово нової інформації щодо складу та властивостей поллютантів. На відміну від фізичних та хімічних підходів до оцінки забруднення біологічне тестування має прогностичне значення – за станом біоти, її кількісними та якісними перетвореннями можливо передбачати трансформації, які очікують живі організми за даного рівня забруднення. біотест – це система або певний набір взаємопов'язаних елементів, що складається з трьох основних частин: тест-об'єкт, на який спрямовується вплив; методики або набору методик для реєстрації певної реакції або характеристик (тест-функція) та методів обробки отриманої інфор-

мації. [3]. Звичайно, біотестування має певні недоліки, особливо за використання поодиноких гідробіонтів. У той же час, застосування батареї біотестів, яка б включала тест-об'єкти відмінних трофічних рівнів різної біологічної організації, дозволить комплексно визначити екологічну безпеку досліджуваних сполук, зокрема й наноматеріалів. За наявності значної кількості публікацій, присвячених нанотоксикологічним аспектам, відсутні єдині методичні підходи, стандартизовані методики й універсальні тест-системи для оцінки впливу наноматеріалів та їх похідних на живі системи.

Таким чином, нами запропоновано універсальну схему оцінки екологічної безпеки, яка представлена на рис.1:

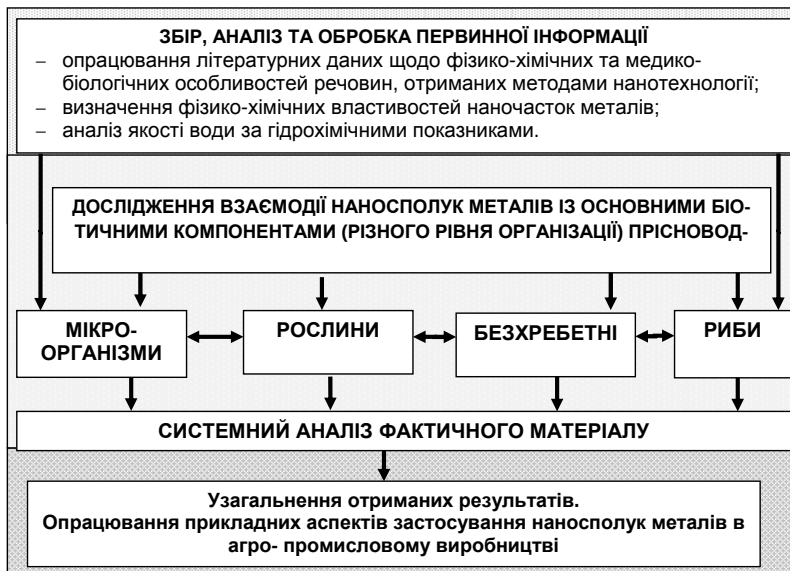


Рис. 1. Схема етапів універсальної оцінки екологічної безпеки наночасток металів

Отже, реалізація даної схеми дозволить встановити закономірності впливу наносполук металів на гідробіонтів та розробити критерії їхньої екологічної безпеки, що закладають основи для впровадження вказаних сполук в рибецтві та в агро і промисловому виробництві в цілому

1. Р. П. Линник, П. Н. Линник, О. А. Запорожец. Методы и объекты химического анализа, 2006, Т. 1, № 1, С. 4–26.
2. О. В. Демещька, О. Б. Леоненко, Т. Ю. Ткаченко Сучасні проблеми токсикології, 2012, № 3/4, С. 101-103.
3. Патин С. А. Нефть и экология континентального шельфа М. ВНИРО, 2001. 247 с.

2,2'-БЕНЗЕН-1,2-ДІІЛДИ-(5,6,7,8-ТЕТРАГІДРО[1]БЕНЗО-ТІЄНО [2,3-d])ПІРИМІДИН-4(3Н)-ОН – ФЛЮОРЕСЦЕНТНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ

Будило О.І., Воловенко О.Б., Бійцева А.В., Запорожець О.А.

¹*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: ovolovenko@ukr.net*

Платина та паладій набули широке застосування у різних галузях промисловості та медицини. Вони, зокрема, використовуються для виробництва каталізаторів в автомобільній індустрії, хімії та нафтохімії. Також платинові метали застосовують при виготовленні ювелірних прикрас. Комплексні сполуки платини є одними з найкращих препаратів для хіміотерапії онкологічних захворювань.

На сьогодні основними для визначення мікрокілностей платинових металів є високочутливі методи атомно-емісійної спектроскопії, мас-спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Однак через високу вартість обладнання та обслуговування вони є обмежено доступними. Перспективним у цьому напрямку є люмінесцентний метод, який не поступається за чутливістю, але водночас є більш доступним та простішим в плані виконання експерименту. Тому актуальним завданням є пошук та розробка нових органічних реагентів, які можна було б використовувати для люмінесцентного визначення платинових металів. Найбільшу спорідненість паладій та платина мають до органічних реагентів, що містять донорні атоми нітрогену, оксисену та (або) сульфору. Тому для дослідження був обраний N, S-вмісний реагент, похідна сполука 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3Н)-ону.

Метою даної роботи було дослідити протолітичні, спектрофотометричні, люмінесцентні та комплексоутворюючі властивості 2,2'-бензен-1,2-діілди-(5,6,7,8-тетрагідро[1]бензотієно[2,3-d])піримідин-4(3Н)-ону.

Досліджено розчинність речовини у воді та органічних розчинниках. Встановлено, що даний реагент практично не розчиняється у воді, гексані, погано розчиняється в ацетонітрилі, спиртах, хлороформі, але добре розчинний в ДМСО.

Похідні 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3Н)-ону характеризуються жорсткою будовою молекули та розгалуженою системою π-спряжених зв'язків, що є необхідними та достатніми умовами наявності флюоресцентних властивостей. Встановлено, що реагент характеризується високим квантовим виходом у розчині ДМСО. При додаванні води до розчину реагенту в ДМСО спостерігається гасіння його люмінесценції, що може бути використано для його застосування в контролі якості ДМСО.

ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ ЗОНДИ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ІЗОКУМАРИНУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЄВРОПІУ ТА ПАЛАДІЮ

Полежай О.І., Воловенко О.Б., Шабликін О.В., Запорожець О.А.

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

Кумарини та ізокумарини – це речовини природного походження, що останнім часом викликають підвищений інтерес фармакологів, токсикологів та інших представників наукової сфери діяльності у зв'язку з їхньою поширеністю в природі та широким спектром біологічної дії. Про зацікавленість похідними ізокумаринів свідчить значна кількість наукових публікацій і патентних даних впродовж останнього десятиліття.

Похідні сполук цього класу характеризуються низькою токсичною дією на організм людини. Ізокумарини застосовують як речовини, що проявляють антимікробну, протипухлинну, протигрибкову, антигістамінну дію, а також вони можуть виступати антикоагулянтами.

Похідні ізокумарину використовуються як флуоресцентні мітки у дослідженнях клітинних об'єктів.

Окрім медицини вони знайшли широке застосування в промисловості. Зокрема як лазерні барвники в оптоелектроніці.

Тому метою даної роботи було дослідити хіміко-аналітичні характеристики похідного 1Н-ізокумарину 3-[3-[(диетиламіно)метил]-2-гідрокси-5-метилфеніл]-1Н-ізохромен-1-ону.

Дослідження розчинності реагенту у різних розчинниках показало, що він добре розчиняється у ацетонітрилі та диметилсульфоксиді. Реагент характеризується високим квантовим виходом флуоресценції в цих розчинниках. Однак, при додаванні незначної кількості H_2O у розчини реагенту спостерігається гасіння його люмінесценції. Цей ефект можна використати для розробки методики визначення мікрокількості води в органічних розчинниках.

Наявність у структурній формулі реагенту гідроксо- та аміногруп вказує на перспективність його застосування для визначення мікрокількостей європію та паладію, які проявляють спорідненість до цих груп.

Alekseev S.	77
Andruch V.	88
Benvenuti E.V.	15
Blazheyevskiy M.Ye	129
Bruno Botta	69
Geloen A.	77
Godet J.	69
Improta R.	69
Keda T.E.	22
Khilya O.V.	22
Korytko D.	77
Koval'ska O.V.	129
Kuleshova O.O.	22
Kulynych O.V.	21
Lisnyak V.V.	76
Lysenko V.	77
Maga I.M.	44
Mariychuk R.	72
Mattia Mori	69
Mély Yves	69
Nahorna O.	77
Oliinyk B.	77
Paustovska A.S.	17
Przybilla F.	69
Scherban V.V.	22
Sharma K.K.	69
Sharma R.	69
Sholokh M.	69
Starova V.S.	16, 21
Volovenko Yu.M.	22
Yitzhak Tor	69
Zaporozhets O.A.	16, 17, 21, 22
Zimoglyad A .G.	21
Zinko L.S.	17

А

Авдієнко Т. М.	105
Алейнов П.В.	84
Алхімова М.М.	28
Анисимович П.В.	62
Антонович В.П.	74, 93, 107, 108
Арабаджи М.В.	85
Арсеньєва Л.Ю.	111

Б

Бакланов О.Н.	70
---------------	----

Бакланова Л.В.	70
Бас Ю.П.	37
Бевзюк Е.В.	27
Безуглая Н.П.	122
Бельтюкова С.В.	47, 104
Бійцева А.В.	136
Блажеєвський М.Є.	128
Бонішко О.С.	91
Боркова С.	55
Бугера О.І.	71, 87
Будило О.І.	136
Бутенко О.М.	115, 125, 126

В

Василечко В.О.	13, 32
Васюков О.Є.	112
Вашкевич Е.Ю.	110
Ващенко А.В.	24
Вишнікін А. Б.	88, 99, 132
Воловенко О.Б.	50, 136, 137
Воловенко Ю.М.	83
Врублевська Т.Я.	91

Г

Гиренко Д.В.	110
Глух О.С.	113
Головко Г.О.	124
Горбань М.В.	42
Гринько А.П.	84
Гришук Г.В.	32
Грогуль А.Б.	127
Гусейнов А.В.	56

Д

Делеган-Кокайко С.В.	101, 113
Денисенко Т.О.	99
Дедков Ю.М.	45
Длубовский Р.М.	30
Добрянська О.П.	91
Доленко С.О.	97, 102
Дорошенко Р.Є.	33
Дорошук В.О.	127
Дубенська Л.О.	92, 128

Е

Егорова А.В.	93
Еремин О.Г.	108

Ж		Краснопольська К.С.	50
Жук Л.П.	28	Крилова Н.С.	82
Жукова Ю.П.	34	Кузнецова Е.М.	84
З		Л	
Замотаєв О.М.	114	Левчик В.М.	43
Запорожець О.А.	8, 35, 37, 50, 82, 83, 90, 114, 136, 137	Лелюшок С.О.	20, 25
Заруба С. В.	88	Леоненко И. И.	93
Захария А.Н.	84	Лесик І.П.	90
Зварич Г.В.	84	Линник Р.П.	37, 82
Зинченко В.Ф.	107, 108	Лобойченко В.М.	112
Зінько Л.С.	82	Луценко Н.В.	18
Зубеня Н.В.	121	М	
Зуй М.Ф.	43	Мазна Ю.І.	23
Зуй О.В.	23	Макеев А.М.	83
Зупанец І.А.	122	Максін В.І.	64, 134
І		Макуха О.Г.	127
Ивашко Е.В.	122	Мальцев Г. В.	93
Іваниця Л.О.	96	Мамаєнко О.В.	102
Іванов Є.В.	112	Манзюк М.В.	41, 80
Ільяшенко Р.	15	Марійчук Р.Т.	34
Іщенко В.М.	59	Маслюк В.Т.	113
Іщенко М.В.	59	Маторіна К. В.	60
К		Маценко І.Ю.	127
Калініченко А.О.	111	Маянская А.О.	26
Кеда Т.Є.	50, 83, 90	Мелі І.	71, 87
Кельїна С.Ю.	45	Мельничук Н.А.	87
Климченко А.С.	71	Мех Ю.В	99
Клімкіна А.Ю.	132	Милюкин М.В.	42
Кловак В.О.	25	Мироняк М.О.	33
Коллеґаєва М. М.	105	Михайлов В.С.	84
Коновалова О.Ю.	62	Мілохов Д.С.	83
Коритко Д.М.	56	Н	
Коркуна О.Я.	130	Най А.Б.	
Кормош А.	55	Нетребчук А.П.	87
Кормош Ж.О.	55, 121	Нечипорук Я.С.	122
Корольчук С.	55	Никитина Н.А.	62
Костенко Є Є.	115, 125, 126	Николенко Н.В.	41, 80, 110
Костів О.І.	130	О	
Кочубей-Литвиненко О.В.	59	Омельченко Д.С.	124
Кравец Н.Н.	122	Онижук Н.О.	119
Кравцева А.П.	109	П	
Кравченко А.М.	97	Павленко И.П.	84
Кравченко О.О.	134		

Павлівська Ю.А.	24
Пантелеймонов А.В.	15, 119
Паустовська А.С.	82
Пивоваренко В.Г.	71, 87, 114
Пилипець М.Я.	128
Писаревська С.В.	92
Плотиця С.І.	128
Полежай О.І.	137
Поліщук К.А.	82
Полюжин І.П.	48
Попова Л.А.	122
Починок Т.Б.	62
Прачова М.С.	28
Прокапало Ю.С.	82
Пузирна Л.М.	103
Пшинко Г.М.	103
Р	
Рахлицкая Е.М.	26
Решетняк Е.А.	53, 62
Ридчук П.В.	95
Рыбьянова Л.П.	122
С	
Сабко В.Е.	122
Савчук Т.	55
Сватулюк Н.І.	113
Сидорова Л.П.	49, 58
Симканич О.І.	113
Скрипинець Ю. В.	93
Сливка Н.	55
Смик Н.І.	38
Смірнова О.Я.	48
Смітюк Н.М.	109
Снигур Д.В.	19
Сокирко О.В.	20
Стандритчук О.З.	64
Старова В.С.	24
Стечинська Е.Т.	32
Стоянова І.В.	74, 107, 108
Стронціцька О.А.	128
Студеняк Я.І.	34
Сумарокова Г.С.	82
Супрунович В.І.	80
Супрунович С.	55
Сухан В. В.	8, 116
Сухарев С.М.	101, 113
Сухарева О.Ю.	101

Суходольська Н.П.	59
Т	
Тананайко О.Ю.	56
Творинська С.І.	92
Теслюк О.І.	47, 104
Тимошук О.С.	95
Ткач В.І.	33
Ткаченко О.С.	119
Ткачук О.В.	90
Трохименко А. Ю.	35
Трохименко О. М.	7, 8, 36, 116
Ф	
Федосенко А. А.	93
Х	
Хиля О.В.	83
Холін Ю.В.	15, 119
Хома Р.Е.	30
Христенко І.В.	15
Худякова С.М.	29
Ц	
Цымбалюк К.К.	74
Ч	
Чеботарев А.Н.	19, 26, 27, 85, 124
Чередниченко Є.В.	47, 104
Черепенко І.С.	37
Черножук Т.В.	70
Чернявська А.Ю.	58, 79
Чивирева Н.А.	74, 107, 108
Чмиленко Т.С.	58, 96
<u>Чмиленко Ф.О.</u>	58, 79
Ш	
Шабликін О.В.	137
Шаламай А.С.	122
Швиденко А.Р.	29
Шевчук Д.Ю.	95
Шемеген Р.В	83
Шунков В.С.	103
Щ	
Щербаківа Т.М.	124
Э	
Эннан А.А.	30
Ю	
Юрченко О.І.	70
Я	
Ятчишин Й.Й.	48

Наукове видання

**Збірник тез доповідей
Київської Конференції з аналітичної хімії
Сучасні тенденції**

Матеріали подано в авторській редакції

Макетування: Линник Р.П., Чемний А.Я., Бас Ю.П.

Підп. до друку 12.10.2016. Формат 60×84/16
Папір офсетний. Тираж 60 пр. Зам. №18

Надруковано СПД Попов Д.В.
м. Київ, вул. Леонтовича, 9, оф. 0-18
Тел.: 235-75-28, 235-00-09



Agilent Technologies

Authorized Distributor

"АЛСИ-ХРОМ" - Ваш надійний професійний партнер у вирішенні аналітичних завдань лабораторій

Провідна українська компанія "АЛСИ-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 "АЛСИ-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 "АЛСИ-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 "АЛСИ-ХРОМ" забезпечують замовникам гарантію ефективної роботи аналітичного обладнання та вирішення найскладніших аналітичних завдань лабораторій.



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

ТОВ "АЛСИ-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
2016



18-22 жовтня 2016, Київ