

Національна академія наук України
Міністерство освіти й науки України
Наукова рада НАН України з проблеми «Аналітична хімія»
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
Київський національний університет ім. Т. Шевченка
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
ТОВ «Хімотест»

VIII УКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

з міжнародною участю

(до 100-річчя від дня народження
члена-кореспондента НАН України В.А. Назаренка)

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

Одеса, 8-12 вересня 2008 р.

Национальная академия наук Украины
Министерство образования и науки Украины
Научный совет НАН Украины по проблеме «Аналитическая химия»
Физико-химический институт им. А.В. Богатского
Киевский национальный университет им. Т. Шевченко
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
ООО «Химтест»

VIII УКРАИНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

с международным участием

(к 100-летию со дня рождения
члена-корреспондента НАН Украины В.А. Назаренко)

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Одесса, 8-12 сентября 2008 г.

Одеса
“Атлант”
2008

VIII Українська конференція з аналітичної хімії з міжнародною участю, присвячена 100-річчю від дня народження члена-кореспондента НАН України В.А. Назаренка: Тези доп., / Відп. ред.: Зайцев В.М., Антонович В.П. – Одеса: Видавництво “Атлант”, 2008. – 236 с.

Редакційна колегія:

Зайцев В.М., Антонович В.П. (відповідальні редактори), Чівірева Н.О., Стоянова І.В., Городнюк В.П.

У текстах тез доповідей, опублікованих у цьому збірнику, збережено оригінальний авторський стиль у поданні матеріалу.

В текстах тезисов докладов, опубликованных в данном сборнике, сохранён оригинальный авторский стиль в изложении материала.

Організаційний комітет

Андронаті С.А., академік НАН України – голова (Одеса)
Зайцев В.М., д.х.н. – зам. голови (Київ)
Антонович В.П., д.х.н. – голова програмного комітету (Одеса)
Стоянова І.В., к.х.н. – вчений секретар (Одеса)
Золотов Ю.О., академік РАН (Москва)
Карпов Ю.О., член-кореспондент РАН (Москва)
Алемасова А.С., д.х.н. (Донецьк)
Базель Я.Р., д.х.н. (Ужгород)
Вершинін В.І., д.х.н. (Омськ)
Георгієвський В.П., член-кореспондент НАН України
Експеріандова Л.П., к.х.н. (Харків)
Запорожець О.А., д.х.н. (Київ)
Кормош Ж.О., к.х.н. (Луцьк)
Логінова Л.П., д.х.н. (Харків)
Мілюкін М.В., к.х.н. (Київ)
Ткач В.І., д.х.н. (Дніпропетровськ)
Чміленко Ф.О., д.х.н. (Дніпропетровськ)

Локальний оргкомітет

Антонович В.П., д.х.н. – голова
Чівірева Н.О., к.х.н. – вчений секретар
Городнюк В.П. – комп'ютерне забезпечення
Єгорова А.В., к.х.н.
Захарія О.М., к.х.н.
Ковальчук Т.М., к.х.н.
Мешкова С.Б., д.х.н.
Чеботарьов О.М., к.х.н.

Зміст

Пленарні доповіді	9
Секція “Загальні питання”	31
Секція “Методи аналізу”	76
Секція “Об’єкти аналізу”	169
Рекламно-інформаційний розділ	212
<i>Реклама спонсорів</i>	213
<i>Книги з аналітичної хімії, видані в Росії в 2003-2008 рр.</i>	223
<i>Книги з аналітичної хімії, видані в Україні в 2003-2008 рр.</i>	226
Авторський покажчик	229

Содержание

Пленарные доклады	9
Секция “Общие вопросы”	31
Секция “Методы анализа”	76
Секция “Объекты анализа”	169
Рекламно-информационный раздел	212
<i>Реклама спонсоров</i>	213
<i>Книги по аналитической химии, изданные в России в 2003-2008 гг.</i>	223
<i>Книги по аналитической химии, изданные в Украине в 2003-2008 гг.</i>	226
Авторский указатель	229

Спонсори конференції



Компанія Bruker BioSpin GmbH
Німеччина



ТОВ «Шимюкрейн» – генеральний дистриб'ютор аналітичного обладнання Шімадзу в Україні
м. Київ, Україна

INTERTECH Corporation

Компанія
INTERTECH corporation
м. Донецьк, Україна

МЕДТОРГ
НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО

Науково-виробниче підприємство
“МЕДТОРГ”
м. Київ, Україна

НВП НИКОМЕД
○ Аналітичне обладнання

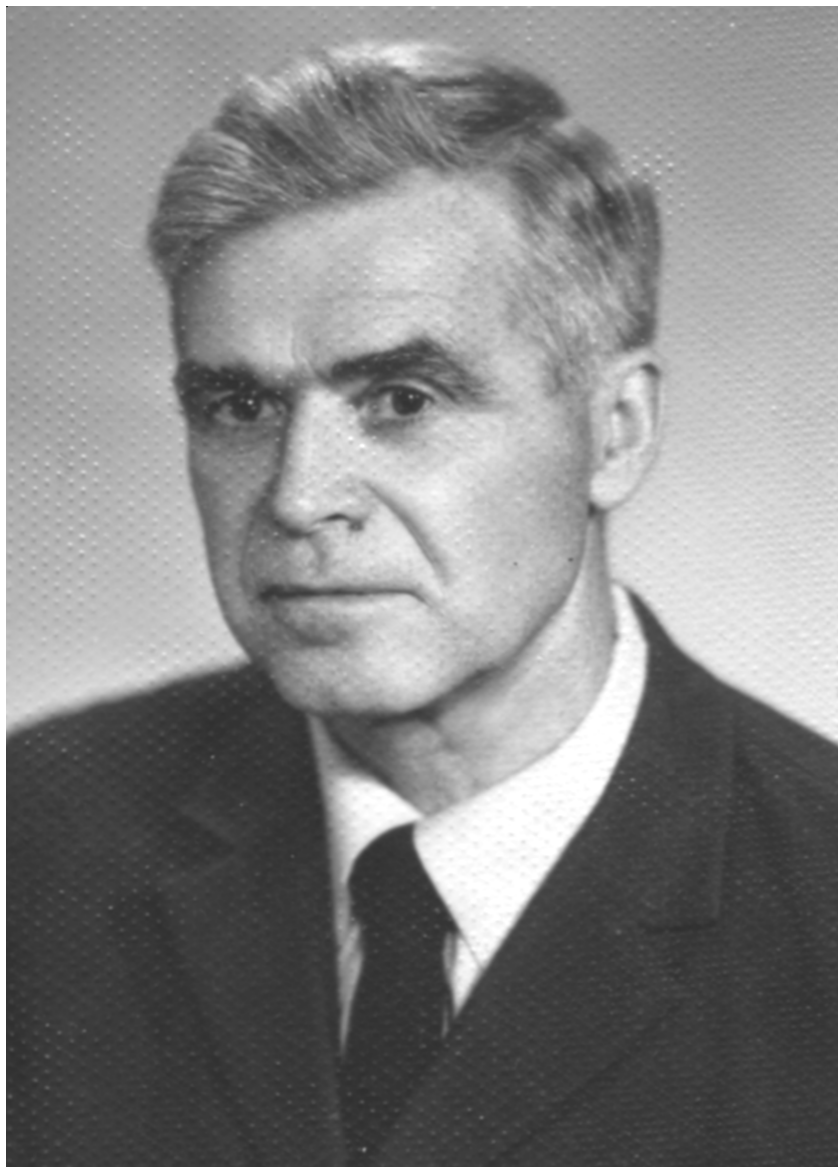
Науково-виробниче підприємство
“НИКОМЕД”,
м. Київ, Україна



ВАТ «Спільне Українсько-Бельгійське хімічне підприємство «Інтерхім»
м. Одеса, Україна



МПП “ТОР”
м. Одеса, Україна



Василь Андрійович Назаренко
член-кореспондент НАН України
(24.08.1908 - 15.08.1991)

Шановні колеги!

Оргкомітет VIII Української конференції з аналітичної хімії з міжнародною участю (УКАХ-08) вітає її учасників в Одесі!

Успіхи хіміко-аналітичних шкіл Києва, Харкова, Одеси, Дніпропетровська, Донецька, Ужгорода пов'язані з іменами відомих українських вчених А.К. Бабка, К.Б. Яцимирського, А.Т. Пилипенка, М.С. Полуктова, В.А. Назаренка, І.В. Пятницького, М.П. Комаря, А.Б. Бланка, Ю.І. Усатенка, В.Т. Чуйка, П.П. Кіша. В останні роки в Україні стало традицією проводити аналітичні форуми до ювілейних дат великих вчених-аналітиків. У 2000 р. у Харкові відбулася Всеукраїнська (з міжнародною участю) конференція з аналітичної хімії, присвячена 100-річчю від дня народження професора М.П. Комаря (КУАС-2000, 15-19.05.2000). В 2005 р. у Києві пройшла під егідою ІЮПАК міжнародна конференція з аналітичної хімії й хімічного аналізу до 100-літнього ювілея академіка АН УРСР А.К. Бабка (АССА-05, 12-18.09.2005). В 2008 р. УКАХ-08 проходить в Одесі й присвячена 100-річчю від дня народження члена-кореспондента АН УРСР, заслуженого діяча науки УРСР, Лауреата державної премії СРСР Василя Андрійовича Назаренка, одного з фундаторів одеської школи хіміків-аналітиків, праці якого одержали міжнародне визнання.

Участь в УКАХ-08 вчених з різних міст України, Росії, Білорусії, Латвії, Литви ми розцінюємо в загальнолюдському плані як прояв поваги до пам'яті нашого земляка, блискучого аналітика, вічного трудівника, чудової людини В.А. Назаренка.

Ми бажаємо успішної роботи конференції, творчого й продуктивного обговорення доповідей по самих цікавих і актуальних питаннях аналітичної хімії.

С.А. Андронаті, В.М. Зайцев, В.П. Антонович

Уважаемые коллеги!

Оргкомитет VIII Украинской конференции по аналитической химии с международным участием (УКАХ-08) приветствует ее участников в Одессе!

Успехи химико-аналитических школ Киева, Харькова, Одессы, Днепропетровска, Донецка, Ужгорода связаны с именами известных украинских ученых А.К. Бабко, К.Б. Яцимирского, А.Т. Пилипенко, Н.С. Полуэктова, В.А. Назаренко, И.В. Пятницкого, Н.П. Комаря, А.Б. Бланка, Ю.И. Усатенко, В.Т. Чуйко, П.П. Киша. В последние годы в Украине стало традицией проводить аналитические форумы к юбилейным датам крупных ученых-аналитиков. В 2000 г. в Харькове состоялась Всеукраинская (с международным участием) конференция по аналитической химии, посвященная 100-летию со дня рождения профессора Н.П. Комаря (КУАС-2000, 15-19.05.2000). В 2005 г. в Киеве прошла под эгидой ИЮПАК международная конференция по аналитической химии и химическому анализу к 100-летнему юбилею академика АН УССР А.К. Бабко (АССА-05, 12-18.09.2005). В 2008 г. УКАХ-08 проходит в Одессе и посвящена 100-летию со дня рождения члена-корреспондента АН УССР, заслуженного деятеля науки УССР, Лауреата государственной премии СССР Василия Андреевича Назаренко, одного из фундаторов одесской школы химиков-аналитиков, труды которого получили международное признание.

Участие в УКАХ-08 ученых из разных городов Украины, России, Белоруссии, Латвии, Литвы мы расцениваем в общечеловеческом плане как проявление уважения к памяти нашего земляка, блестящего аналитика, вечного труженика, замечательного человека В.А. Назаренко.

Мы желаем успешной работы конференции, творческого и продуктивного обсуждения докладов по самым интересным и актуальным вопросам аналитической химии.

С.А. Андронати, В.Н. Зайцев, В.П. Антонович

ПЛЕНАРНІ ДОПОВІДІ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

В.А. НАЗАРЕНКО. К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ

Антонович В.П.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
г. Одесса, e-mail: antonovich@te.net.ua*

Василий Андреевич Назаренко родился в крестьянской семье 24 августа 1908 г. в г. Чигирине (ныне Черкасская обл.). В 1924 г. окончил Чигиринскую школу-семилетку, в 1927 г. – Черкасскую среднюю сельскохозяйственную школу, в 1931 г. – Одесский химико-фармацевтический институт по специализации фармакохимия. С 1931 по 1938 гг. работал судебным химиком в Одесской областной судебной медицинской лаборатории. С февраля 1933 г. начал работать химиком в Укргиредмете и все последующие годы (до 15 августа 1991 г.) трудился в этом учреждении (с 1957 г. – Одесские лаборатории ИОНХ АН УССР, с 1977 г. – Физико-химический институт АН УССР).

Все военные годы, – с июня 1941 г. по сентябрь 1945 г. – участник боевых действий. Окончил войну капитаном, помощником начальника химотдела 65-ой армии. Награжден боевыми орденами и медалями.

Кандидатскую диссертацию защитил в 1946 г. в Одесском университете, докторскую – в 1960 г. в ГЕОХИ АН СССР. В 1952 г. присуждена Государственная премия СССР, в 1970 г. – звание заслуженного деятеля науки УССР. В 1972 г. избран членом-корреспондентом АН УССР.

Библиография В.А. Назаренко включает 466 публикаций, включая 5 монографий, 14 обзоров, статьи, рецензии, авторские свидетельства, тезисы докладов. Среди его учеников 2 доктора и 35 кандидатов химических наук.

Решающее влияние на профессиональную судьбу и область научных интересов Василия Андреевича оказал его учитель, профессор А.С. Комаровский, который привлек способного студента (вместе с будущими известными советскими аналитиками: Н.С. Полуэктовым, И.М. Коренманом, В.Т. Чуйко) к исследованиям аналитических реакций ионов элементов (прежде всего, редких металлов) с органическими реагентами, работам в области анализа горных пород, руд и минералов.

Школой В.А. Назаренко выполнены основополагающие исследования в области аналитической химии германия. Были разработаны фотометрические методы определения его микроколичеств в разных природных и промышленных объектах, методики титриметрического определения высоких содержаний германия в его концентратах (с помощью *o*-дифенолов и ЭДТА), создана система контроля микропримесей в особо чистых соединениях германия.

Решение задач аналитического контроля технологии получения германия послужило началом цикла работ в области анализа других полупроводниковых материалов и веществ высокой чистоты, аналитической химии редких элементов. При активном участии В.А. Назаренко в те годы создавалась техника и технология анализа высокочистых веществ. В общепланетарном плане предметно была показана роль «холостого» опыта, необходимость использования очищенных реактивов, работы в чистых помещениях, практическая

невозможность определения менее $10^{-4}\%$ таких распространенных элементов, как железо, кремний и др.

Признавая прикладной характер аналитической химии, первоочередную необходимость решения практических задач геологии, металлургии, электроники, материаловедения, Василий Андреевич всегда стремился понять и объяснить природу используемых в аналитике эффектов. Одним из первых он обратил внимание на роль защитных коллоидов в стабилизации агрегативной устойчивости окрашенных аналитических форм. Им впервые были высказаны идеи о решающей роли диспергирования мицеллами ПАВ агрегатов труднорастворимых окрашенных комплексов в усилении их светопоглощения.

Метод Назаренко позволял по зависимости светопоглощения комплекса от рН среды устанавливать число вытесненных протонов из молекулы реагента и характер его циклообразующей группировки, форму гидроксиокомплекса металла в аналитической форме.

При изучении химизма реакций ионов металлов с различными органическими реагентами В.А. Назаренко показал возможность решения обратных задач и разработал спектрофотометрический метод определения констант мономерного гидролиза высокозарядных катионов. При использовании различных систем металл-реагент были определены константы образования гидроксиокомплексов ионов Zn(II), Sc(III), Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Ge(IV), Sn(IV), Bi(III), Mo(VI), W(VI). Систематизация массива полученных данных позволила впервые обнаружить связь между электронно-донорной способностью нейтральных атомов металлов (их ионизационными потенциалами) и кислотными свойствами их гидратированных катионов (константами гидролиза). Полученные в результате этих работ знания гидролитического поведения химических форм элементов оказались востребованными для обоснования условий приготовления и хранения растворов стандартных образцов состава ионов металлов.

Не только положение признанного авторитета в области аналитической химии, научные и государственные «эполеты» сделали его звездой первой величины в сообществе аналитиков. Это был обаятельный, ярко талантливый и разнообразно одаренный человек, который сам создал себя. Интеллигент в первом поколении, он был удивительно широко образован не только в химии, но и в почвоведении, фармации, геохимии. Свободно читал на польском, немецком, английском и французских языках. Любил и превосходно знал историю, литературу, классическую музыку, живопись.

В оценках людей, жизненных ситуаций, событий был резок и пристрастен, но в науке – безукоризненно честен и объективен. Чувство личной неприязни никогда не отражалось на его решениях как оппонента, рецензента, члена специализированных советов, редколлегий. В людях уважал не титулы, а профессионализм, талант, трудолюбие и порядочность, поэтому всегда был естественно демократичен.

В нем был стержень, который не позволял сгибаться от ударов судьбы и политической конъюнктуры. Этим стержнем была работа. Трудная, творческая, напряженная, не всегда благодарная, но интересная и нужная.

ПРОГНОЗНЫЕ МЕТОДЫ И ПАРАМЕТРЫ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ В ЭТААС

Алемасова А.С.

Донецкий национальный университет, г. Донецк, e-mail: maverick@skif.net

Несмотря на достижение современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопией (ЭТААС) теоретически возможной чувствительности определения, проблема снижения предела обнаружения в сложных многокомпонентных системах представляется неисчерпаемой в связи с усложнением задач, стоящих перед аналитической химией. Требования концепции температурно-стабилизированной печи с платформой (СТПП) достаточно стандартизированы и реализованы во всех приборах последнего поколения. И только выбор химического модификатора (ХМ) по-прежнему основывается на интуиции аналитика. Это обусловлено сложностью и многочисленностью рассматриваемых систем и процессов, ведущих к появлению импульса абсорбции. Лаборатории достаточно редко оснащены современными приборами, хотя их количество в целом по Украине велико. Задача выбора оптимального модификатора стоит часто, и решать ее нужно зачастую в сжатые сроки.

Целью работы являлось обобщение и критический анализ существующих прогнозных методов и количественных параметров для оценки эффективности ХМ в ЭТААС.

Проанализированы достоверно установленные к настоящему моменту механизмы и процессы в графитовых печах с участием ХМ, а также различные способы их классификации в зависимости от доминирующего механизма действия.

1. Неорганические модификаторы – нитраты Ca, Mg, Ni, Fe, Cu и др. (за исключением металлов Pt-группы).

1.1. Показано, что расчетный метод термодинамического моделирования (Пупышев А.А. и сопр.) представляется достаточно универсальным для этого класса ХМ и позволяет рассчитать мольные доли индивидуальных компонентов аналита в присутствии модификатора, оценить эффективность добавки и оптимизировать ее состав, рассчитать температуры пиролиза и атомизации.

1.2. Достаточно универсальным представляется качественный подход, основанный на прогнозировании эффективности ХМ с учетом изоморфности соединений ХМ и аналита (Цалев Д. с сопр.). Развитие предложенного подхода сдерживает недостаточное количество данных о свойствах изоморфных твердых растворов.

2. Соединения металлов Pt-группы (Pd, Pt, Rh, Ru, Ir). Для выбора эффективного ХМ предложено (Волынский А.Б.) использовать темпе-

ратуру плавления металла-модификатора, и показана эффективность такого подхода для матриц различного типа.

3. Перманентные модификаторы – тугоплавкие карбиды TiC, ZrC, MoC, VC, WC, TaC и др. Представлен качественный эмпирический подход, позволяющий оценить эффективность постоянного ХМ для групп элементов, образующих различные по свойствам соединения на стадии атомизации.

4. Органические модификаторы. Отмечено ограниченное число работ, содержащих прогнозные оценки эффективности многочисленных органических ХМ.

4.1. Показано, что значение редокспотенциала органического ХМ, в частности, аскорбиновой кислоты, позволяет рассчитать вероятность протекания реакций восстановления металла-аналита в расплаве кристаллизационной воды, что увеличивает эффективность атомизации (Пупышев В.А. с сотр.).

4.2. Для прогнозирования эффективности органических ХМ в условиях, отличных от СТПП, предложен параметр средней электронной плотности внешней электронной оболочки атома анализата $\rho_{\text{вн}}$. Классификация определяемых элементов по группам в соответствии с величиной $\rho_{\text{вн}}$ достаточно хорошо совпадает с эмпирическим подходом, предложенным для оценки возможностей органических ХМ Волынским А.Б. На модельных системах оксигинолинов и пиридилазорезорцинов Cd, Pb, Cu, Al, Mn, Ni показано, что $\rho_{\text{вн}}$ хорошо описывает уровень влияния комплексообразующих ХМ на процессы атомизации переходных и непереходных элементов.

4.3. Установлено, что прогнозировать эффективность различных комплексообразующих органических ХМ применительно к определению конкретного элемента возможно, оценивая параметры термической стабильности модификатора и его комплекса с анализатом, образующегося в растворе.

5. Металлокомплексные модификаторы (хелаты Pd(II) и комплексонаты Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II)). Количественным параметром для прогнозирования эффективности палладийкомплексных ХМ может быть температура восстановления палладия из соединения модификатора. Для оценки степени дисперсности наночастиц Pd и характера их распределения на поверхности печи (именно эти факторы определяют эффективность устранения матричных помех) предложено использовать молекулярное моделирование и расчет расстояния между атомами Pd в плоском бесконечно агрегированном кластере на поверхности печи. Прогнозным параметром для оценки эффективности комплексонатов металлов может служить их устойчивость в растворах, которая противоположным образом влияет на ЭТААС определение элементов с прямым и инверсным механизмами атомизации.

АВТОМАТИЗАЦИЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА ПО АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРАМ

Вершинин В.И., Серебренников И.В.,
Струнина Н.Н., Гаранин В.Г.*

*Омский госуниверситет, г.Омск, vershin@univer.omsk.su,
ООО ВМК-Оптоэлектроника, г. Новосибирск, info@vmk.ru

Неоднократные попытки создать систему компьютерной идентификации (СКИ) элементов по дуговым или искровым спектрам до сих пор не давали значимых результатов. После регистрации спектра очередной пробы такая СКИ должна выдать пользователю перечень элементов, обнаруженных в пробе с заданной степенью надежности. Аналогичные системы успешно интерпретируют сигналы в других методах анализа [1], являясь частью стандартного программного обеспечения для приборов высокого класса (хроматографов, масс-спектрометров и т.п.), но разработка СКИ для атомно-эмиссионного спектрального анализа затянулась более чем на 30 лет. Решение проблемы требует: 1) одновременного испарения и атомизации всех опознаваемых элементов, 2) мгновенной регистрации спектра с одновременным измерением положения и относительной интенсивности сотен, а то и тысяч линий, 3) мгновенной проверки совпадения каждой из этих линий с эталонными линиями известных элементов, 4) устранения влияния случайных совпадений. Широко используемый в аналитических лабораториях анализатор МАЭС-10, выпускаемый фирмой ВМК-Оптоэлектроника и оснащенный пакетом программ Атом-3 [2], позволяет решить вторую и третью из перечисленных выше проблем, но не отличает реально присутствующие в пробе элементы от отсутствующих, “опознаваемых” лишь в связи со случайными межэталонными совпадениями. Опасность ложных идентификаций возрастает по мере повышения погрешности измерения длин волн ($\Delta\lambda$) и усложнения состава пробы.

Для устранения влияния случайных совпадений можно использовать алгоритм [3], основанный на расчете максимально возможного для заданного уровня значимости (α) нуль-гипотезы количества случайных совпадений. Это число ($N_{кр}$), различное для разных элементов и зависящее от $\Delta\lambda$ и α , вычисляется методами теории вероятностей и служит критерием идентификации. Как правило, для действительно присутствующего элемента число наблюдаемых совпадений (N_n) превышает критерий $N_{кр}$, для остальных $N_n \leq N_{кр}$. Важно, что таким способом можно проверять совпадения не для всех, а лишь для небольшого числа (N) ранее отобранных аналитических линий каждого элемента. Правильные и устойчивые результаты получаются даже при $N = 10$, опознаются лишь действительно присутствующие элементы, а остальные отбраковываются.

В докладе сообщается о пилотной версии СКИ для атомно-эмиссионного анализа, реализующей вышеописанный алгоритм. Она включает приборный комплекс (спектрометр) СТЭ-1 – МАЭС-10. Дополнением к программному пакету АТОМ-3 или его особым модулем служит оригинальная программа отбраковки случайных совпадений. Локальная база данных содержит длины волн аналитических линий, но пока что лишь некоторых элементов. Найден относительно

“универсальный” режим возбуждения и регистрации, который позволяет получать высококачественные дуговые спектры модельных смесей и реальных объектов (почвы, минералы), пригодные для одновременного опознавания многих элементов пробы. Полный анализ пробы занимает около 10 минут, в т.ч. обработка спектра, содержащего около тысячи линий, - менее 1 минуты.

Проверка работы новой СКИ привела к следующим выводам:

- 1) расшифровка любых спектров после их сдвига на 1-5 нм не приводит к идентификации каких-либо элементов, следовательно, алгоритм [3] действительно полностью устраняет случайные ложные идентификации;
- 2) качественный анализ модельных смесей, содержащих до 10 компонентов (реагенты х.ч.), приводит к приблизительно правильным результатам (как в таблице), если абсолютные содержания каждого из элементов находятся в пределах 0,001-1%. Допустим 10^4 -кратный избыток посторонних элементов. В некоторых случаях опознавались 1-3 “лишних” элемента, однако иногда это - результат обнаружения примесей в реагентах. При дальнейшем разбавлении смеси угольным порошком и снижении содержания действительно присутствующих элементов до 10^{-5} % часть присутствующих элементов не опознается;
- 3) Новая СКИ успешно прошла проверку при расшифровке качественного состава ряда стандартных образцов. Проведены также первые эксперименты по применению новой СКИ в качественном анализе реальных объектов сложного состава (почвы, минералы).
- 4) результат поиска аналитических линий по длине волны может быть подкреплён проверкой по второму идентификационному признаку – по степени совпадения ранговой интенсивности всех опознанных линий в спектрах пробы и эталона. Но, поскольку изменение абсолютного содержания элемента X и состава пробы в целом существенно влияют на ранговую интенсивность аналитических линий X, этот признак может быть лишь вспомогательным..

Планируется проведение дальнейших исследований по данной тематике. Интерес представляют следующие направления: оптимизация режима возбуждения для анализа проб разного состава, расширение БД по количеству включенных элементов и по числу аналитических линий каждого элемента, уточнение алгоритма отбраковки случайных совпадений, детальная проверка применимости СКИ для качественного анализа реальных объектов (например, геологических). Развитие этих исследований может привести к существенному расширению возможностей серийно выпускаемых спектральных анализаторов, а также к повышению информативности и надежности результатов качественного анализа, что особенно важно для поисковой геологии и криминалистической экспертизы. Однако вряд ли удастся подобрать такие способы возбуждения и регистрации, которые позволят получить сигналы **всех** элементов **любой** пробы и затем опознать эти элементы в автоматическом режиме с **гарантированной надежностью**, эта задача пока представляется слишком сложной.

1. Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. М.: Академкнига, 2002. - 197 с.
2. Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Чанышева Т.А. // Аналитика и контроль. 1998, т.1, №3, с.33-40.
3. Вершинин В.И., Топчий В.А., Наумов С.Е. // Журн. аналит. химии. 1987, т.42, №5, с. 637-645.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНОМ АНАЛИЗЕ СПЕКТРОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Дрозд А.В.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
г. Харьков, e-mail: drozd@univer.kharkov.ua*

Аналитический сигнал (АС) во всех методах анализа зависит от нескольких интенсивных параметров – в общем случае АС многомерен. При определении одного компонента в объекте фиксируют все интенсивные параметры. При одновременном определении двух или нескольких компонентов в границах спектра парциальных чувствительностей устанавливают оптимальные аналитические позиции, для которых и формируют оптимальный план измерений. Поиск такого плана основан на использовании одномерного спектра.

Положение, лежащее в основе данной работы – «Любой интенсивный параметр, изменяющийся непрерывно или дискретно, который можно измерить и воспроизвести с известной неопределенностью, выступает источником дополнительной информации о составе объекта».

В оптических методах анализа основным интенсивным параметром выступает длина волны электромагнитного излучения, поглощаемого или излучаемого аналитической формой. Интенсивным дополнительным параметром можно рассматривать рН водного раствора или рН водной фазы при экстракции, окислительно-восстановительный потенциал, концентрацию реагента в растворе, последовательные экстракции, концентрация компонента, образующего псевдофазу в водном растворе.

Для получения двумерных спектров измеряли спектры выхода аналитической формы: зависимость выхода аналитического сигнала при закономерном изменении исследуемого параметра. После выбора оптимальных значений из спектров выхода измеряли спектры аналитического сигнала относительно длин волн при выбранных фиксированных значениях интенсивного дополнительного параметра.

Алгоритм поиска оптимальных планов измерений при выполнении данной работы изменялся и модифицировался. В основе градиентные варианты поиска минимума ряда критериев. Дисперсионный критерий, критерий на основе собственных значений матриц плана, полный факторный эксперимент как критерий дают близкие планы. Все эти планы измерений приводят к системам уравнений с уменьшающимися в процессе оптимизации случайными погрешностями анализа. Но такие планы не свободны от влияния систематических погрешностей в суммарных аналитических сигналах. Алгоритм поиска плана измерений, обеспечивающий последовательное исключение аналитических позиций (а последний его вариант – интервалы интенсивного параметра), для кото-

рых значимо проявляются неоднородные случайные и систематические погрешности включает статистический критерий, перекрестную проверку достоверности оценки погрешности определяемых концентраций компонентов и набор спектров аналитических сигналов модельных смесей одновременно определяемых компонентов.

Использование и сопоставление разных методов обработки двумерных спектров поглощения обосновало преимущества классического метода наименьших квадратов (КМНК) после развертывания трехмерной матрицы (двумерный спектр) в двумерную матрицу (одномерный спектр). Решение переопределенных систем уравнений проводили преимущественно КМНК. В отдельных случаях использован метод главных компонент.

Многокомпонентный анализ при использовании двух методов:

Приводятся примеры получения и использования двумерных спектров светопоглощение-длина волны-pH в двухфазной системе комплексов цинка и кадмия с дитизоном, при определении цинка и кадмия с ПАН в псевдооднофазной среде, при определении ионов лантаноидов с ПАР, в способе определения концентраций компонентов раствора химического меднения, при одновременном спектрофотометрическом определении ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} с хлорфосфонозо III в присутствии ЭДТА.

Рассматривается общая задача систематического анализа анионных поверхностно-активных веществ. В основе такого анализа лежат отличия в силе кислот ПАВ разных классов, анионы которых образуют с родамином 6Ж экстрагируемые ионные ассоциаты в разных диапазонах pH. Неполярный растворитель CCl_4 способствует димеризации ИА в экстракте. Спектры поглощения ИА идентичны в пределах одного класса АПАВ и отличаются для АПАВ разных классов. Приводятся примеры экстракционно-спектрофотометрического определения нескольких анионных ПАВ разных классов (додecilсульфат, децилсульфонат, додецилбензолсульфонат, моно-додecilфосфат, ди-додecilфосфат, анионы высших карбоновых кислот). Методики предполагают последовательные экстракции при разных pH и закономерное изменение концентрации катиона красителя в водной фазе.

Многомерные спектры флуоресценции и спектры выхода аналитических форм от pH на примере галогенпроизводных флуоресцеина, оптимизация спектров синхронизированной флуоресценции при флуориметрическом определении йодидов с флуоресцеином. Сольватохромные эффекты в многокомпонентном флуоресцентном анализе АПАВ.

Окислительно-восстановительный потенциал как интенсивный параметр аналитического сигнала в кулонометрии и спектрофотометрии. Определение йодидов и бромидов методом хронопотенциостатической кулонометрии. Спектрофотометрическое определение йодидов и бромидов при использовании электрохимического окисления.

ПРИМЕНЕНИЕ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Ln(III) В БИОАНАЛИЗЕ

Егорова А.В.

*Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины
г. Одесса, e-mail: yegorova@interchem.com.ua*

Современные медико-биологические исследования, которые включают контроль качества лекарственных препаратов, изучение их фармакокинетики, биодоступности и биоэквивалентности, терапевтический мониторинг, требуют совершенствования методов определения различных биологически активных веществ в биосредах, дозированных лекарственных формах. В этом направлении перспективно применение флуоресцентного анализа, в том числе лантанидной сенсibilизированной люминесценции, основанной на использовании комплексных соединений ионов лантанидов, обладающих характеристическими узкополосными спектрами эмиссии, большим стоксовым сдвигом и временем жизни.

В данной работе представлены результаты исследования возможностей использования в биоаналитической химии сенсibilизированной люминесценции ионов лантанидов в комплексах с некоторыми биологически-активными веществами (производными оксихинолин-3-карбоновой кислоты) и лекарственными препаратами (фторхинолонами, тетрациклиновыми и цефалоспориновыми антибиотиками, некоторыми нестероидными противовоспалительными препаратами и 1,4-бенздиазепинами). Определены оптические характеристики изученных лигандов (триплетные уровни, длины волн максимумов возбуждения, молярные коэффициенты поглощения), установлены оптимальные условия образования комплексов – аналитических форм и их люминесцентные параметры (спектры возбуждения и люминесценции, квантовые выходы и времена жизни). Сделан вывод о возможности эффективной передачи энергии с триплетных уровней лигандов на энергетические уровни ионов Ln и показана принципиальная возможность создания методик люминесцентного определения веществ, создающих лигандное окружение центрального иона.

С целью оптимизации аналитического сигнала изучено влияние pH среды, типа растворителя, различных донорно-активных и поверхностно-активных веществ, соотношения лантанид – лиганд.

На основании проведенных исследований:

- разработаны экспрессные высокочувствительные методики определения фторхинолонов (без их предварительного выделения) в биожидкостях, а также тест-методики определения ципрофлоксацина и

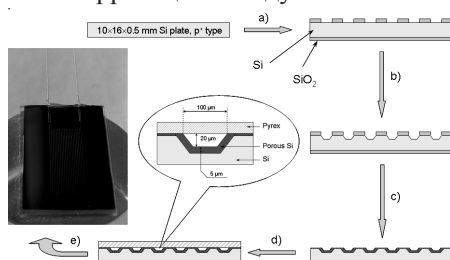
- норфлоксацина с применением твердофазной люминесценции;
- найдены новые аналитические формы на основе разнолигандных комплексов европия и тербия с антибиотиками тетрациклинового и цефалоспоринового рядов, нестероидными противовоспалительными препаратами, фторхинолонами, некоторыми бенздиазепинами для их определения в различных биожидкостях и дозированных лекарственных формах;
 - на основе разнолигандных комплексов Eu (III) – тетрациклин – H₂O₂ (цитрат-ион) предложены методики люминесцентного определения цитратов в дозированных лекарственных формах, косвенного определения глюкозы (после ее ферментативного окисления до пероксида водорода и глюконовой кислоты) в плазме крови;
 - предложены новые люминесцентные зонды на основе комплексных соединений тербия для определения двуспиральной ДНК с пределами обнаружения 10,0-0,5 нг/мл. Рассчитаны константы связывания комплексов с молекулами ДНК, изучены механизмы взаимодействия и показана принципиальная возможность использования данных зондов для изучения процессов связывания противовирусных лекарственных препаратов с молекулами ДНК;
 - для целей иммунофлуоресцентного анализа предложены новые проявляющие растворы на основе комплекса Tb с оксолиновой кислотой (чувствительность детекции Tb составляет $5 \cdot 10^{-14}$ моль/л), а так же на основе производного 2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты, позволяющий проводить одновременное определение Tb, Dy, Eu, Sm (для многократного мечения антител);
 - по гашению люминесценции ионов лантанидов в комплексах с производными 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты предложены методики определения: пероксида водорода в промывных водах оборудования водоподготовки фармацевтического предприятия с использованием комплекса Eu(III); фосфат-ионов и АТФ, используя комплексы Tb(III); активности щелочной фосфатазы, с использованием эффекта гашения люминесценции комплекса Tb(III) фосфат-ионами, выделяющимися в результате гидролиза фенолфосфата и нитрофенилфосфата;
 - показана возможность принципиально нового решения задачи определения ряда лекарственных препаратов (цитратов бутамина, аргинина, оксаладина, кломифена и силденафила; тартратов буторфанола и платифиллина; фосфатов кодеина и дексаметазона), применяемых в форме солей органических оснований, катионы которых не взаимодействуют с Ln, но анионы этих солей усиливают (или тушат) люминесценцию комплексов Ln с органическими лигандами-сенситизаторами.

МИНИАТЮРНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЕМЫХ НАНОСТРУКТУР

Зайцев В.Н., Алексеев С.А., Васильева Н.С., Ковальчук Т.В.

Киевский национальный Университет им. Т.Г. Шевченко,
г. Киев, e-mail: zaitsev@univ.kiev.ua

В докладе приведены результаты изучения возможности применения пористого кремния для разработки миниатюрных аналитических устройств типа «лаборатория-на-чипе». Пористый кремний (ПК) относится к классу пористых полупроводников. Этот материал представляет большой технологический интерес благодаря развитой площади поверхности (до $500 \text{ м}^2/\text{г}$), способности к люминесценции, возможности регулирования размеров пор. Объединение электрических свойств полупроводника и химических свойств пористого адсорбента делает ПК перспективным материалом для создания электрохимических сенсоров. Возможность интегрировать такие сенсоры в технологию производства кремниевых микроустройств делает это направление исследований особенно перспективным. Для создания аналитических интегральных микроустройств изучается возможность использования различных особенностей строения и химических свойств пористого кремния. Например, показано [1], что благодаря высокой концентрации Si-H_n (n=1-3) групп, ПК может использоваться как топливный водородный микроэлемент, используемый для обеспечения работы интегрированного микроанализатора. Для наноразмерного ПК удается получить до 66 ммоль H₂/г что удовлетворяет требованиям DOE (США) к химическим источникам водорода. Удивительным является достаточно высокая устойчивость пористого кремния к окислению на воздухе. Причина такой устойчивости окончательно не выяснена, но недавно проведенные нами исследования ЯМР спектров ПК показало наличие на его поверхности адсорбированной HF (используется при электрохимическом получении ПК), наличие которой может являться одной из причин стабилизации материала. Считается, что медленное окисление ПК является причиной его люминесценции. Поэтому предпринимаются попытки использовать ПК как чувствительный элемент люминесцентных сенсоров. Длина волны люминесценции ПК, возможно, зависит от размера его частиц. Предполагается, что путем уменьшения их размера до 3-5 нм удастся сдвинуть полосу люминесценции в синюю область. В этом случае удастся получить нано-материал, адсорбция биомолекул на котором будет приводить к изменению положения полосы его люминесценции, связанного с увеличением размера частиц. Нам удалось достичь корреляции между интенсивностью люминесценции ПК и временем его



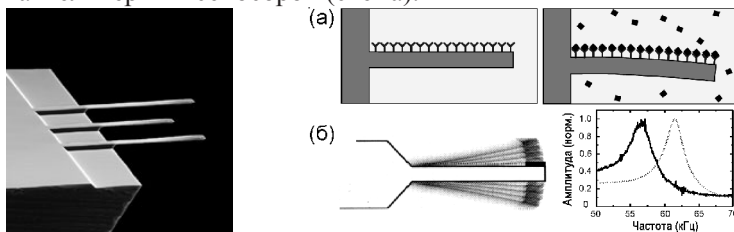
обработки в травильном растворе (что, в свою очередь, может коррелировать с размером частиц ПК). Наличие на поверхности ПК силильных групп придает ему гидрофобность и химическую активность в реакции гидросилилирования, которые на поверхности ПК проходят и без катализатора. Это позволило

разработать методики ковалентной иммобилизации на его поверхности алкильных фрагментов разной длины. Получение кремниевого аналога обращенной фазы ВЭЖХ позволило начать работы по созданию миниатюрной хроматографической колонки на кремниевом чипе. На схеме приведена технология создания такой колонки и ее фотография. На колонке удалось достичь удовлетворительного разделения фталатов [2].

Изучена также возможность использования пористого кремния как патрона для микро-твердофазной экстракции. Для этого, в кремниевом чипе создавалась пористая мембрана из ПК толщиной 0,2 мм и площадью 1 см². С целью придания специфичности к Prion (антигену коровьего бешенства), на мембрану из ПК ковалентно закрепляли особый каликсарен.

Разработаны схемы силанизирования и гидросилилирования поверхности пористого кремния с целью создания селективных мембран на его основе. Например, на поверхности ПК удалось иммобилизовать комплексообразующие (-NH₂ и -SH), ионообменные (-SO₃H и -N(CH₃)₃) и другие группы [3]. Разработаны методы повышения химической стабильности ПК путем его контролируемого окисления. Использование кремния с различной пористостью смежных слоев позволило создать зеркала Брега. Изучена возможность использования таких материалов в качестве «не требующих внимания» оптических сенсоров для контроля состава газовой фазы рабочей зоны на наличие в ней паров органических растворителей. Обнаружена линейная корреляция между коэффициентом преломления растворителя (I_r) и максимумом адсорбции в спектрах отражения датчика: ($I = 1.655 + 0.229 \cdot I_r$) [4].

Изучена возможность использования ПК для нанесения чувствительных покрытий кантилеверных сенсоров (схема).



Химическое модифицирование таких покрытий антигенами даст возможность разработать биосенсоры на патогенные микроорганизмы [5].

1. *Lysenko V., Bidault F., Alekseev S., Zaitsev V., Barbier D., Turpin C., Geobaldo F., Rivolo P., Garrone E.* Study of Porous Silicon Nanostructures as Hydrogen Reservoirs. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005; 109(42); 19711-19718.
2. *E. Méry, S. Alekseev, F. Koltalo, C. Morin, D. Barbier, V. Zaitsev, P. L. Desbène.* Porous silicon based microdevice for reversed phase liquid chromatography. *Physica Status Solidi*, 2008, v.5, № 6 (accepted).
3. *E. Méry, S.A. Alekseev, V.N. Zaitsev and D. Barbier.* Covalent grafting of ion-exchanging groups on porous silicon for microsystem applications *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126 (1) pp. 120-125.
4. *J. Chapron, S.A. Alekseev, V. Lysenko, V.N. Zaitsev and D. Barbier.* Analysis of interaction between chemical agents and porous Si nanostructures using optical sensing properties of infra-red Rugate filters. *Sensors and Actuators B* 120 (2007) 706–711.
5. Development of a novel sensing technique based on nanomechanics for rapid detection of bioagents. SIF-981786 project.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ, ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Милюкин М.В.

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН
Украины, г. Киев, e-mail: m_milyukin@yahoo.com*

Антропогенные вещества, такие как хлороорганические пестициды (ХОП), полихлорированные бифенилы (ПХБ), полиароматические углеводороды (ПАУ), обладают определенной токсичностью, прежде всего канцерогенным, мутагенным, тератогенным, гепатотоксическим, антихолинэстеразным и другими действиями, способны аккумулироваться в липидной ткани живых организмов и при этом вызывать различные тяжелые заболевания. Поэтому проблемы аналитической химии объектов окружающей среды, в частности, водных систем (вода, донные отложения, биота) – выделение, концентрирование, идентификация и определение этих соединений на уровне наноконцентраций продолжают оставаться актуальными. Для решения этих проблем необходим системный подход как на общеметодологическом уровне, так и в части совершенствования всех стадий и процедур пробоподготовки и анализа объектов природных водных систем.

Разработана методология идентификации и определения ХОП, ПХБ, ПАУ в природных и питьевых водах, донных отложениях и биоте с использованием адекватных методов пробоподготовки и современных хроматографических и хромато-масс-спектрометрических методов анализа – газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием (ГХ/ЭЗД), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), хромато-масс-спектрометрии (газовая хроматография/масс-спектрометрия) (ГХ/МС), позволяющая получить достоверные и воспроизводимые результаты.

Определены уровни содержания ХОП, ПХБ и ПАУ в природной, питьевой водах, донных отложениях и биоте бассейна Днепра и донных отложениях и биоте Черного моря.

Для оценки надежности и правильности разработанных схем анализа, методик пробоподготовки и определения ХОП и ПХБ в донных отложениях и биоте методом ГХ/МС и ГХ/ЭЗД и ПАУ методом ВЭЖХ использовали стандартные аттестованные материалы – донные отложения и ткани биоты (мидий): Standard Reference Material (SRM) 1944 NIST (New York / New Jersey Waterway Sediment) и SRM 2977 NIST Mussel Tissue (Organic Contaminants and Trace Elements).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ПРОИЗВОДСТВА ЯПОНСКОЙ ПРИБОРОСТРОИТЕЛЬНОЙ КОРПОРАЦИИ ШИМАДЗУ

Сухомлинов А.Б.

ООО «ШимЮкрейн» - генеральный дистрибьютор аналитического оборудования Шимадзу в Украине, г. Киев, e-mail: iscc@i.kiev.ua

Фирма **Шимадзу** была основана еще в 1875 г. как фирма по производству лабораторного оборудования.

С этого момента и на протяжении всей своей истории фирма **Шимадзу** разрабатывала и внедряла наиболее передовые методы и приборы. Уже в 1896 г., на следующий год после открытия Рентгеном X-лучей, специалисты **Шимадзу** произвели первую съемку с помощью разработанного ими рентгеновского аппарата.

Передовые позиции исследователей и конструкторов **Шимадзу** в наши дни позволяют ежегодно выпускать на мировой рынок 3-4 новые модели аналитических приборов. Сотруднику **Шимадзу** К. Танака в 2002 г. присуждена Нобелевская премия по химии за достижения в разработке масс-спектрометров.

В последние годы фирма **Шимадзу** значительно укрепила свои позиции как международная корпорация, объединяющая крупные заводы (Япония, США, Англия, Австралия), научно-исследовательские центры (Япония, США).

Объем продаж приборов **Шимадзу** составляет 2,8 млрд. долларов США в год.

Основными видами продукции **Шимадзу** являются:

- спектрофотометры УФ, видимого и ИК диапазонов; спектрофлуориметры;
- атомно-абсорбционные и атомно-эмиссионные спектрометры;
- рентгеновские дифрактометры и рентгено-флуоресцентные спектрометры;
- электронные микроскопы (в том числе с блоками элементного анализа);
- газовые, жидкостные (в т.ч. ионные) хроматографы и хроматомасс-спектрометры с возможностью реализации режима «быстрой» хроматографии;
- времяпролетные масс-спектрометры, в т.ч. с системой MALDI;
- приборы аналитического электрофореза; био-технологическое оборудование;
- анализаторы общего органического углерода и общего азота;
- анализаторы размеров частиц в диапазоне от 0,010 мкм до 2000 мкм;
- приборы термического анализа (в т.ч. DSC, DTA, DTG и TMA – анализаторы);
- приборы физико-механических испытаний (сжатие, разрыв, твердость и т.п.);
- аналитические (дискретность 0.01 мг; 0.1 мг), платформенные (от 0,1 до 52 кг) весы;
- гравиметрические ИК-влажномеры и измерители плотности твердых и жидких проб.

Генеральным дистрибьютором аналитического оборудования **Шимадзу** в Украине является компания **ШимЮкрейн**, обеспечивающая выполнение следующих работ:

- научно-методические консультации по аналитическим приложениям в соответствии с задачами заказчика;
- поставку на условиях EXW, DDU или DDP (по выбору заказчика) непосредственно от компании **ШимЮкрейн** или от уполномоченных ею дилерских компаний;
- пусковые работы, обучение и гарантийный сервис силами сертифицированных специалистов (сервис-центр в Киеве с филиалами в Харькове и Одессе).

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Трофимчук А.К.¹, Лосев В.Н.²

¹*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
г. Киев, e-mail: aktrof@svitonline.com;*

²*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»,
г. Красноярск, Россия, e-mail: vesol@online.ru*

Несмотря на огромные достижения в области определения благородных металлов (БМ), требования к их анализу столь высоки, что во многих случаях неизбежным является необходимость их предварительного концентрирования. Это касается, прежде всего, определения металлов платиновой группы (МПГ) в бедном минеральном сырье с их содержанием 10^{-8} - $10^{-7}\%$, в котором, к тому же, распределение БМ сильно отличается от гомогенного.

Сорбционное концентрирование широко используется в настоящее время, ввиду простоты аппаратного оформления и высокой избирательности. Отсутствие явления набухания в химически модифицированных кремнеземах, высокая скорость установления сорбционного равновесия и лёгкость, во многих случаях, десорбции металлов, отсутствие собственной окраски - основные факторы их использования при разработке сорбционно-фотометрических, сорбционно-люминесцентных, атомно-абсорбционных, радиометрических и других методов определения элементов, в том числе и БМ.

В докладе освещены результаты совместных исследований в этой области сотрудников Киевского национального университета им. Тараса Шевченко и Научно-исследовательского инженерного центра «Кристалл», Красноярск, Россия, полученные на протяжении более 20 лет. Эти работы касались:

1. Целенаправленного создания сорбентов для сорбционного разделения ионов благородных и цветных металлов и внутригруппового разделения БМ.
2. Исследования механизмов взаимодействия ионов БМ в различных степенях окисления с привитыми к поверхности кремнезёмов соединениями с комплексообразующими и анионообменными функциональными группами.
3. Разработки комплекса методик гибридного и комбинированного определения БМ в различных степенях окисления с использованием физических и физико-химических методов анализа.

В процессе исследований закономерностей сорбционного концентрирования хлоридных и оловохлоридных комплексов МПГ кремнезёмов с привитыми молекулами, имеющие два центра сорбции – комп-

лексообразующий и анионообменный, установлен новый тип перегруппировки, происходящей на поверхности сорбента: кинетически инертные ацидокомплексы платиновых металлов вначале сорбируются по анионообменным центрам, а затем происходит их переход с анионообменной на комплексообразующую группу. На поверхности билигандных (мультифазных) сорбентов, содержащих аминопропильные и меркаптопропильные группы, образуются одновременно несколько типов комплексов и реализуется их двухъярусное расположение относительно плоскости сорбента.

Предложен способ «химического дифференцирования» в спектроскопии диффузного отражения комплексов Au(I), Ag(I), Cu(II) и Pt(II) с серосодержащими лигандами, ковалентно связанными с поверхностью кремнезема, и тиокетоном Михлера, основанный на последовательном реагентном разрушении поверхностных комплексов.

Проведенные исследования сорбционных процессов легли в основу разработанного комплекса методик сорбционного разделения и последующего сорбционно-спектроскопического определения элементов. Среди них следует выделить экспрессные комбинированные методики сорбционно-фотометрического определения всех МПГ, Au, Ag, Cu, Hg, Bi, Re и сорбционно-люминесцентные методики определения Au, Ag, Cu, Pt с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-1}$ - $n \cdot 10^{-3}$ мкг на 0,1 г сорбента. При концентрировании осмия на ХМК из газовой фазы и последующем его фотометрическом определении в фазе сорбента предел обнаружения составляет 10^{-5} - 10^{-6} % в геологических и производственных материалах.

Разработаны методики сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного определения БМ после разложения руд и продуктов их технологической переработки на уровне 10^{-5} - 10^{-7} % и Zn, Cd, Pb, Ni в воде на уровне 1-10 нг/л. Эти методики позволяют проводить поиск ореолов нахождения благородных металлов (Au, Ag) по их содержанию в природной воде с одновременным экологическим мониторингом на содержание в ней токсичных металлов.

Разработанные методики сорбционно-нейтроно-активационного и сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения БМ в рудах и продуктах их технологической переработки позволили расширить аналитические возможности и эффективность использования этих методов для решения геологических задач. Этому способствует и возможность создания на основе ХМК стандартных твёрдотельных образцов содержания благородных металлов.

Методики анализа с использованием ХМК, активированных серосодержащими соединениями, характеризуются более низкими относительными пределами обнаружения элементов и более высокой селективностью, чем методики определения МПГ с аналогичными реагентами в растворе.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Чмиль В.Д.

*Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя,
Киев, e-mail: cvd@medved.kiev.ua*

Данные о содержании токсических веществ в различных анализируемых объектах, получаемые в результате санитарно-эпидемиологического контроля, имеют большое практическое значение, поскольку на основании этих данных предпринимаются меры, направленные на уменьшение неблагоприятного воздействия токсических веществ на человека и окружающую среду. В связи с этим важно, чтобы эти данные были максимально достоверны. Большой вклад в оценку достоверности результатов анализа вносит адекватная метрологическая оценка используемых методов и методик анализа.

Одно из основных условий, которое, по нашему мнению, позволит существенно повысить достоверность данных санитарно-эпидемиологического контроля, заключается в необходимости приведения в соответствие с международными требованиями процедуры аттестации разрабатываемых МВИ в Украине. Главное отличие зарубежных процедур валидации МВИ от процедуры аттестации МВИ в Украине заключается в том, что валидация МВИ осуществляется на основе результатов, полученных при проведении межлабораторных испытаний МВИ.

Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя аккредитован Госпотребстандартом Украины на техническую компетентность и независимость с правом аттестации МВИ в соответствии с требованиями стандарта ИСО 5725. Сформирована сеть лабораторий-добровольцев для участия в межлабораторных испытаниях по валидации МВИ токсических веществ (действующие вещества пестицидов, вещества, мигрирующие из полимерных и других синтетических материалов, полихлорированные бифенилы, диоксины и фураны и др.), в которую вошли научно-исследовательские и практические учреждения Минздрава Украины, АМН Украины и других ведомств.

Приведение процедуры аттестации МВИ в Украине в соответствии с международными требованиями позволит уменьшить нагрузку на одну лабораторию при проведении метрологического эксперимента, сократить сроки проведения метрологического эксперимента и самое главное позволит объективно оценить возможность получения воспроизводимых и достоверных результатов измерений с помощью аттестуемой МВИ.

НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОСИСТЕМЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ: ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Штыков С.Н.

*Саратовский государственный университет,
г. Саратов, e-mail: ShtykovSN@infp.sgu.ru*

Конец XX и начало XXI века ознаменовались формированием и развитием новой *междисциплинарной* области знаний – *нанонауки* - совокупности знаний об особенностях физических, химических и биологических свойств вещества в нанометровом диапазоне [1,2]. Дело, однако, не только и не столько в геометрическом размере. Переход от макроразмеров к размерам в диапазоне 1-10 нм приводит к появлению *качественных* изменений физико-химических свойств (электро-проводности, магнетизма, поглощения и излучения света, оптического преломления, термостойкости, прочности) и реакционной способности соединений и материалов, которые не наблюдаются у обычных веществ.

Чуть раньше, в конце 1980-х годов XX века, сформировалась другая новая *междисциплинарная* наука – *супрамолекулярная химия*, которая изучает химические, биологические и физические аспекты *самопроизвольного* образования и функционирования наноразмерных молекулярных ансамблей без участия ковалентных взаимодействий [3]. Следует отметить, что области исследований нано- и супрамолекулярной химии очень близки и объединены особыми условиями образования и особыми свойствами наноразмерных объектов. Их возникновение в конце XX века закономерно укладывается в условия становления любой новой науки, состоящие в признании новой парадигмы, объединяющей несвязанные на первый взгляд факты в единое целое, и появлении инструментов для изучения новых объектов (ЯМР-самодиффузия, ИК- и КР-Фурье-спектроскопия, сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия).

Аналитическая химия, являясь также *междисциплинарной* наукой, не могла оставить без внимания новые возможности, раскрываемые двумя новыми науками. В настоящее время в так называемой *наноаналитике*, использующей одно-, двух-, трех- и нульмерные нанообъекты, можно выделить несколько направлений, основанных на использовании принципов и явлений нано- и супрамолекулярной химии [4-9]:

- получение и применение наночастиц металлов (золото или золото, покрытое серебром) с привитыми тиольными алкильными радикалами, квантовых точек, магнитных материалов и использование эффектов переноса энергии, переноса электрона, усиленного поверхностью рассеяния света или поверхностного плазмонного резонан-

- са для оптического, электрического или электрохимического детектирования главным образом биомолекул;
- получение наноразмерных пленок, используемых для создания оптических, электрохимических и пьезокварцевых сенсоров (по технологиям плазменного напыления, Ленгмюра-Блоджетт, Шефера, полиионной самосборки);
 - получение наномембран, в том числе переключаемых молекулярных мембран, для регулирования потоков жидкостей и создания наноразделительных устройств (замена m-TAS на nano-TAS);
 - разработка наносенсоров, основанных на использовании нанотрубок, нанопроволок, наностержней, нанолент (из углерода, кремния, металлов и их оксидов, полимеров и других материалов), нанобиомолекул, золотых электродов, пористого кремния и других наноструктур и нанобъектов и регистрации оптических и электрохимических явлений;
 - разработка методик анализа, использующих эффекты, создаваемые поверхностью или внутренней средой мицеллярных или рецепторных нанореакторов (самосборка, концентрирование, сближение молекул, сорбция, катализ, перенос энергии возбуждения или электрона);
 - создание тест-методов, основанных на изменении проницаемости биомембран или их разрушении под влиянием аналитов и регистрации сигнала молекулярного зонда.

Следует отметить, что для реагентов, адсорбированных на поверхности или внутри наночастиц, имеющих ограниченный объем, химическая реакция не может рассматриваться в традиционном варианте как процесс в бесконечном объеме с постоянной средней концентрацией молекул [1]. Необходим учет флуктуаций концентрации реагентов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 08-03-00725.

1. Сергеев Г.В. Нанохимия: учебное пособие. 2-е изд. М.: КДУ, 2007. 336 с.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 292 с.
3. Стив Дж.Б., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Пер с англ.: в 2 т. М.: ИКЦ Академкнига, 2007.
4. Штыков С.Н. / В кн.: Успехи аналитической химии: к 75-летию акад. Ю.А. Золотова. М.: Наука, 2007. С.301-308.
5. Huang X.-J., Choi Y.-K. Sensors Actuators B. 2007. V. 122. P. 659-671.
6. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 2.
7. Costa-Fernandez J.M., Pereiro R., Sanz-Medel A. Trends Anal. Chem. 2006. V. 25. № 3. С. 207-218.
8. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С.1018-1028.

ANALYTICAL METHODS – FROM SPECTRA TO SPECTRAL IMAGES

Eichhoff U.

*Bruker BioSpin GmbH., D76287 Rheinstetten, Germany,
e-mail: uwe.eichhoff@bruker-biospin.de*

Many analytical methods can be extended to image the spatial distribution of components in an inhomogeneous sample. For this purpose a space-selective excitation has to be performed and space-selective spectra have to be measured. The amplitude of any line in the spectrum may then be selected and its spatial distribution can be mapped resulting in a chemical image. The most simple method, used in FT-IR- and Raman-Microscopy, X-ray- and MALDI-TOF-imaging, employs a point-selective excitation and scans the excitation point over the sample. Today focal plane array detectors allow the registration of the complete spatial/spectral information in one shot. This is the preferred technique in FT-IR- and Raman-imaging. NMR- and EPR-imaging use a different principle. The spatial information is first encoded by orthogonal field gradients and then extracted from the NMR signal using multiple Fourier transform or projection/reconstruction techniques.

MR imaging has unsurpassed tissue contrast and is therefore the most powerful medical imaging method. Brain areas can be correlated with various neuronal activities by non-invasive functional MRI, connectivities of neuronal fibres can be visualized by Diffusion Tensor Imaging. Applications of MRI range from clinical diagnostics imaging to imaging of the gene expression on a cellular level. No other imaging technique offers such a broad range of medical and biological applications. In material science rocks, porous media like, polymers and rheological processes can be studied.

As compared to MRI EPR tomography has yet limited applications in life science and material science. Oximetry is probably still the most important application.

NMR has inherently low sensitivity as compared to optical, X-ray and mass-spectroscopy. Therefore spectral imaging is feasible for low weight metabolites but for proteins. For the same reason the theoretically possible resolution cannot be achieved in NMR Microscopy. But nevertheless NMR- and EPR-imaging are the only techniques allowing non-invasive direct three-dimensional spectroscopic imaging.

FT-IR- and Raman-imaging have made a tremendous progress due to the availability of focal plane array detectors, which speed up spectral imaging by 3 orders of magnitude as compared to spectral mapping under the microscope. Of course in contrary to NMR and EPR FT-IR is limited to the

surface. This limits medical/biological applications to in vitro investigations of thin tissue sections and biopsies. In material science homogeneity of polymer blends and inclusions in geological samples are an important application.

MALDI-TOF has developed to a key technique in proteomics. The sample is ionized on a special matrix by a laser beam and the masses are analyzed in a time of flight tube with high sensitivity and resolution. Scanning of the sample table allows in vitro imaging of peptide and protein biomarker distributions in tissue sections and cell clusters for example from tumor regions. These investigations could play an important role in basic biological research, in pathology, morphology, oncology or neurology, and many other clinical research fields, as well as in pharmacology for peptide and protein tissue characterization in transgenic animal models.

X-ray microanalysis is used since many years for the determination of the chemical composition of solid samples, thin layers or particle under investigation in electron microscopes. Spatially resolved X-ray diffraction allows the mapping of different crystallographic phases in inhomogeneous samples. Both methods use high energy radiation and are not applicable to living systems limiting applications to material science.

ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ



ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПАУ НА ТЕРРИТОРИИ ЖИЛОГО ПОСЕЛКА ННЦ ХФТИ

Авраменко Н.А., Диордица В.А., Кожевникова М.Ф., Левенец В.В.,
Омельник А.П., Усиков Н.П.

*ИФТТМТ ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков; e-mail: levenets@kipt.kharkov.ua*

Население крупных промышленных городов Украины испытывает на себе мощный пресс токсического влияния полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в больших количествах поступающих в атмосферу, гидросферу и педосферу. Ароматические углеводороды, содержащиеся в промышленных выбросах и выбросах двигателей внутреннего сгорания, по степени убывания канцерогенных свойств располагаются в ряд, первые места в котором занимают 3,4-бензпирен, 1,2,5,6-дибензантрацен, 3,4-дибензфлуорантен, 1,12-бензперилен, 2,3-о-фениленпирен. Наиболее опасным из всех ПАУ признан 3,4-бензпирен, практически постоянно присутствующий в воздухе, почве, воде открытых водоемов и обладающий ярко выраженными канцерогенными свойствами. Среди всех объектов окружающей среды почва наиболее полно фиксирует временные характеристики поступления загрязняющих веществ. Спектрально-люминесцентным методом на установке «АРОМА-34» в ННЦ ХФТИ в период с 2001 по 2007 гг. проводились измерения содержания канцерогена I класса опасности 3,4-бензпирена в почве территории жилого поселка, прилегающего к территории предприятия. Отбор проб почвы осуществлялся в 30-ти наиболее показательных точках жилого массива из верхнего слоя (3-5 см), принимающего на себя основную нагрузку аэрозольных выпадений из атмосферы. Метод, имеющий предел обнаружения на данном комплексе $\sim 10^{-10}$ г/мл, был выбран, исходя из необходимости определения концентраций 3,4-бензпирена на уровне ПДК (0,02 мкг/г для почвы). Погрешность определения на данной установке составляет не более 6%. Результаты измерений показали, что наблюдается общая тенденция повышения содержания 3,4-бензпирена в почве жилого массива, в основном за счет выбросов автотранспорта. При проведении измерений распределения содержания 3,4-бензпирена по глубине оказалось, что его содержание с глубиной стабилизируется.

ТЕОРИЯ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА В НАНО- И МЕЗОПОРИСТЫХ СТРУКТУРАХ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ К ФИЛЬТРАЦИИ Hg(II)

Аматор К.¹, Олейник А.И.², Клименко А.В.², Делакот К.³,
Валькариус А.³, Свирь И.Б.²

¹*Département de Chimie, UMR CNRS-ENS-UPMC 8640 «PASTEUR», Ecole
Normale Supérieure, Paris, France*

²*Лаборатория математического и компьютерного моделирования,
Харьковский Национальный университет радиоэлектроники, г. Харьков;
e-mail: klymenko@kture.kharkov.ua*

³*Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, UMR
7564 CNRS, Nancy University, Villers-lès-Nancy, France*

В последнее десятилетие значительные усилия были сосредоточены в области синтеза микро- и нанометрических структур, несущих активные химически-функциональные центры, благодаря уникальным свойствам таких материалов, позволяющим достичь высокой селективности и эффективности при реакциях в сильно разбавленных растворах различных веществ. Такие свойства нанопористых активных материалов определяют их привлекательность для таких приложений как селективная аккумуляция некоторого целевого вещества в объеме пористых микрочастиц, что может применяться для выборочной очистки вод в бытовых и промышленных целях. В данной работе проведено теоретическое исследование диффузии-адсорбции в нанопористых сферических микрочастицах путем численного решения дифференциальных уравнений, описывающих кинетические и термодинамические параметры рассматриваемой системы и приведенных в работе [1]. Полученные теоретические результаты позволили определить основные факторы, влияющие на кинетическую и термодинамическую эффективность, а также получить количественную информацию для оптимизации геометрических параметров частиц и кинетических параметров активных центров, выстилающих стенки нанопор частицы.

Результаты теоретического исследования были применены для анализа экспериментальных данных для фильтрации ионов Hg(II) при помощи сферических микрочастиц с функциональными тиол-центрами, что позволило объяснить происходящие процессы и определить значения основных параметров системы.

1. C. Amatore, Chem. Eur. J. In press.

ПРОБОПОДГОТОВКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ В АНАЛИЗЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И ОБРАЗЦОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Беликов К.Н.¹, Гребенюк Н.Н.¹, Кисиль Е.П.¹, Шевцов Н.И.¹,
Шейна Т.В.¹, Юрченко О.И.²

¹НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
г. Харьков, e-mail: belikov@isc.kharkov.com;

²Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Системы для микроволнового разложения проб широко применяются в аналитической практике уже более 15 лет, и их популярность продолжает расти. Использование микроволнового излучения позволяет интенсифицировать процесс разложения проб за счет одновременного нагрева всего объема образца и повышения температуры кипения растворителя (в герметичных сосудах), практически избежать потери летучих элементов, существенно снизить загрязнение пробы, минимизировать количество используемых реагентов.

В работе обобщен опыт авторов по изучению и оптимизации условий кислотного разложения образцов различной природы с использованием микроволновой системы MDS-2000 (SEM Corp., США). Исследуемыми объектами были монокристаллы $ZnSe$, $Ca_3Ga_{2-x}Ge_3Mn_xO_{12}$, порошок TiO_2 , фармацевтические препараты и продукты питания, природные объекты. Разложение проводили в закрытых тефлоновых сосудах объемом 100 см^3 , рассчитанных на максимальное контролируемое давление ~ 8 атм. и температуру 200°C .

Проведено сравнение экспрессности и полноты микроволнового и классических методов кислотного разложения. Показано отсутствие потерь Hg при микроволновом разложении образцов почв. Отмечено, что при микроволновом разложении образцов органического происхождения в большинстве случаев достаточно использовать легко очищаемые реагенты – концентрированную азотную кислоту либо ее смесь с хлороводородной кислотой.

Для анализа получаемых растворов использовали методы атомно-абсорбционной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и инверсионной вольтамперометрии.

ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ ЗАКАРПАТСЬКИХ ЦЕОЛІТІВ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Василечко В.О.^{1,2}, Грищук Г.В.¹, Каличак Я.М.¹

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка, м. Львів;
e-mail: vasylechko@ukr.net;

²Львівська комерційна академія, м. Львів

Одним із шляхів розв'язання проблем підготовки проб води та технологічних розчинів до аналізу є метод твердофазової екстракції з використанням різноманітних адсорбентів – активованого вугілля, модифікованих високодисперсних кремнеземів, карбосилів, пінополіуретанів. В останні роки для цих цілей все частіше використовуються природні цеоліти. Характеристикою цих адсорбентів є стійкість до агресивних середовищ, здатність адсорбувати слідові кількості речовин, механічна міцність, висока адсорбційна ємність і селективність, можливість модифікації і регенерації, термічна стійкість, доступність, дешевизна.

Вивчена можливість використання природних закарпатських цеолітів для концентрування і розділення Cd, Pb, Cu, Cr, Mn, Eu, Tb і CHCl_3 з водних розчинів. В статичних та динамічних умовах досліджено адсорбційні властивості термічно-, кислотномодифікованих морденіту і клиноптилоліту, Na-форми клиноптилоліту, а також клиноптилоліту, модифікованого 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН). Адсорбційні властивості закарпатських цеолітів сильно залежать від його попередньої термічної обробки. Показано, що, змінюючи рН досліджуваних розчинів, а також умови модифікації цеолітів, можна суттєво впливати на їх адсорбційну ємність та селективність. Запропоновані селективні методики концентрування слідових кількостей Pb, Cd, Cr, Mn, Cu, Eu і Tb з водних розчинів. Адсорбційна ємність закарпатських цеолітів стосовно важких металів є в межах 1-60 мг/г. В залежності від умов, модифіковані цеоліти можуть ефективно адсорбувати різні розчинні форми катіонів важких металів, зокрема, аква- і гідросокомплекси. Ефективними десорбентами важких металів є розчини мінеральних кислот, солей лужних та лужноземельних металів.

Запропонований метод вилучення та концентрування CHCl_3 з вод на основі закарпатського клиноптилоліту, який піддається попередній термічній обробці при температурі 110°C. Адсорбційна ємність клиноптилоліту становить 7,4 мг CHCl_3 /г. Десорбцію CHCl_3 здійснюють діетиловим етером або *n*-гексаном.

Оскільки РЗЕ-цеоліти є люмінофорами, то показана можливість поєднання концентрування лантаноксидів на цеолітах з люмінесцентним методом визначення цих металів. На основі композиції Tb-клиноптилоліт запропоновано метод люмінесцентного визначення нанограмових кількостей Tb в присутності інших РЗЕ.

КРИТЕРИЙ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПРОДУКЦИИ

Васюков А.Е., Гарбуз А.Г., Зверева Л.В.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина;
e-mail: alex.vasyukov@gmail.com*

Областная санитарно-эпидемиологическая станция, г. Харьков

Качество пищевых продуктов регламентируют соответствующие нормативные документы, поэтому термин «экологическая чистота» или «натуральный продукт» с точки зрения качества широко не употребляется. В первую очередь это связано с отсутствием критериев для экологического нормирования. Если основным санитарно-гигиеническим критерием для оценки качества продовольственного сырья и пищевых продуктов являются предельно допустимые концентрации (ПДК) нормируемых веществ, то «экологическая чистота» должна быть связана также с уровнем концентраций нормируемых веществ, который условно можно назвать экологически допустимыми концентрациями (ЭДК). Очевидно, что ЭДК нормируемых веществ должны быть меньше ПДК и стремиться к фоновым (природным) концентрациям этих веществ, например, в продовольственном сырье, выращенном на экологически чистых территориях.

Санитарно-гигиеническая служба Харьковской области ежегодно контролирует качество 25...30 тысяч проб продовольственного сырья и пищевых продуктов, из которых 2...3 % нестандартных (таблица). Их выявление является основной задачей аналитической службы СЭС, а фактические данные химического контроля проб часто остаются невостребованными.

Таблица

Динамика контроля продовольственного сырья и пищевых продуктов санитарно-гигиенической службой Харьковской области

Год											
1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Количество исследованных проб											
30265	28876	30954	32140	28420	28713	29812	30235	28341	27764	27404	26115
Количество нестандартных проб											
1117	1032	1032	971	1001	773	882	795	683	635	499	401

Анализ таких данных, полученных в Московской СЭС г. Харькова при контроле хлебобулочных изделий, показывает, что концентрация Cu колеблется в пределах 1...8 мг/кг ($C_{cp} = 4 \div 5$ мг/кг) при ПДК=20 мг/кг, Zn соответственно 3÷15 мг/кг ($C_{cp} = 5 \div 8$ мг/кг) при ПДК=130 мг/кг, Cd менее 0,006 мг/кг при ПДК=0,05 мг/кг, Pb менее 0,01 мг/кг при ПДК=0,3 мг/кг. На основании этих результатов можно рекомендовать для «экологически чистой» продукции ЭДК=0,1÷0,2 ПДК.

НАНОКОМПОЗИТИ КРЕМНЕЗЕМ-ПОЛІАНІЛІН, СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ

Вознюк В.І.¹, Тьортих В.А.², Чегейда Н.В.¹,
Кусяк Н.В.¹, Кичкирук О.Ю.¹

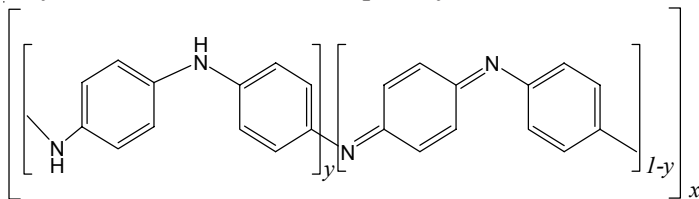
¹Житомирський державний університет ім. І.Я. Франка, м. Житомир
e-mail: voznuk@ua.fm

²Інститут хімії поверхні НАН України, м. Київ; e-mail: tertykh@public.ua.net

Поліанілін розглядається як один із технологічно перспективних електропровідних полімерів для одержання хімічних і біологічних сенсорів, хіральных нерухомих фаз для хроматографії, а також сорбентів для вилучення іонів металів із розчинів та попереднього концентрування іонів металів при визначенні їх мікрокількостей. Однак через труднощі технологічної переробки поліаніліну виникає необхідність його одержання у високодисперсному стані. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є синтез нанокompatитів поліаніліну з високодисперсними матрицями.

В даній роботі досліджено синтез та властивості нанокompatитів поліаніліну та осадженого кремнезему Z1165. Поліанілін отримували окиснювальною полімеризацією аніліну амоній пероксодисульфатом в хлоридно-кислотному середовищі.

Як відомо, електропровідні та спектральні властивості поліаніліну залежать від ступеню його окислення і протонування:



де x – ступінь полімеризації, y та $(1-y)$ – являють собою відповідно відновлений та окислений блоки. При цьому повністю відновлена форма ($1-y=0$) відповідає лейкоемeraldину, повністю окислена форма ($1-y=1$) – перніграніліну, а значення $(1-y)=0,5$ є характерним для емеральдинової основи. Вказані форми поліаніліну можуть існувати також у протонованому стані і здатні до взаємного перетворення.

Проводили дослідження залежності сорбції від умов синтезу, зокрема від часу синтезу, співвідношення компонентів, проводили синтези в середовищі різних кислот.

Методом теплової десорбції азоту визначено площу поверхні осадженого кремнезему Z1165 ($\approx 109 \text{ м}^2/\text{г}$) та нанокompatиту PAN-Z1165 ($\approx 107 \text{ м}^2/\text{г}$).

Гравіметричним методом встановлено вміст поліаніліну в композитах PAN з аеросилом (25 %) та осадженим кремнеземом Z1165 (14%).

Досліджувалась сорбція композитом ряду катіонів металів: Pb^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} .

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СФЕРИЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОЧАСТИНОК

Галайченко О.М., Рожицький М.М.

*Харківський національний університет радіоелектроніки, м. Харків
e-mail: galaychenko_alen@ukr.net, rzh@kture.kharkov.ua*

Напівпровідникові квантово-розмірні структури (квантові точки) знайшли своє широке застосування в різних галузях науки завдяки їхнім унікальним оптичним, електричним та хімічним властивостям.

В даній роботі пропонується використання напівпровідникових квантових точок (КТ) для виявлення низькомолекулярних речовин (молекул аналіту), важливих для діагностики такого інфекційного захворювання, як туберкульоз.

Недивлячись на багаторічні дослідження КТ, дані щодо їх електрохімічних та електрохемілюмінесцентних (ЕХЛ) властивостей досить обмежені. На протязі значного часу вчені широко досліджували вищезгадані властивості металевих КТ, обділяючи увагою досить значущі напівпровідникові.

В даній роботі вибір типу реагенту базувався на відомих даних щодо залежності властивостей напівпровідникових КТ від хімічної структури, наявності оболонки, що має більшу ширину забороненої зони, ніж структура ядра, та від наявності органічного покриття. Двоелементні напівпровідникові КТ зі структурою ядро, наприклад CdS , є досить хімічно нестабільні, багато з них безповоротно окислюється та відновлюється, мають дуже низький квантовий вихід фотолумінесценції. Навпроти, одноелементні структури, наприклад Si та Ge , володіють більшою стабільністю при проведенні електрохімічних досліджень та квантовим виходом 20÷40%. Покриті органічною оболонкою одноелементні КТ, що використовують в електрохемілюмінесцентних дослідженнях, є стабільними та зберігають заряд до тих пір, поки не відбудеться зіткнення з протилежно зарядженою молекулою аналіту. Інтенсивність електрохемілюмінесценції є максимальною, коли відбувається електрогенерація аніонів КТ.

Для проведення експериментальних досліджень з виявлення молекули аналіту (аланіну) у розчині, що містить дифундуючі Si КТ, був проведений математичний розрахунок бажаного радіусу КТ, використовуючи сильний режим обмеження та розроблену математичну модель.

Робота виконана при підтримці міжнародного проекту УНТЦ 4180 (керівник проекту д.ф.-м.н., проф. Рожицький М.М.).

ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ МЕТОДОМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Галат М.Н., Куликов А.Ю., Бойченко А.П., Логинова Л.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, г. Харьков,
e-mail: kulikov@phukr.kharkov.ua

Мицеллярная жидкостная хроматография (МЖХ) все чаще применяется для анализа многокомпонентных смесей веществ. В МЖХ используются «гибридные» подвижные фазы (ПФ) на основе растворов поверхностно-активного вещества (ПАВ) с добавками органического модификатора, чаще всего алифатического спирта. Уникальная природа ПАВ позволяет проводить одновременное разделение смеси гидрофильных и гидрофобных веществ без использования градиентного элюирования.

Оптимизация разделения в МЖХ, как известно, требует одновременно исследования эффектов изменения концентрации ПАВ и модификатора. Для разделения смеси 13 флавоноидов предложено использовать ПФ на основе раствора додецилсульфата натрия (ДСН) с модификатором 1-пропанолом; pH подвижной фазы около 7.

Для определения оптимального состава элюента была оценена степень разделения между критическими парами пиков и рассчитана зависимость интегрального критерия разделения (CRF) от состава элюента (Рис. 1). Оптимальный состав ПФ выбран в области максимума CRF , который соответствует приемлемому времени анализа. На Рис. 2 приведена хроматограмма 13 флавоноидов, полученная в изократическом режиме с использованием оптимальной подвижной фазы 0.016 М ДСН, 4.0 % 1-пропанола (по объему).

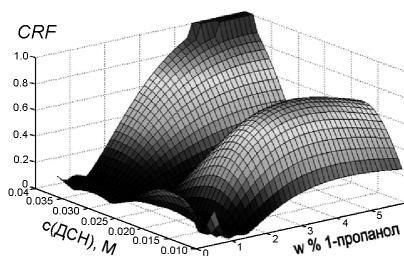


Рис. 1. Поверхность зависимости CRF от состава элюента

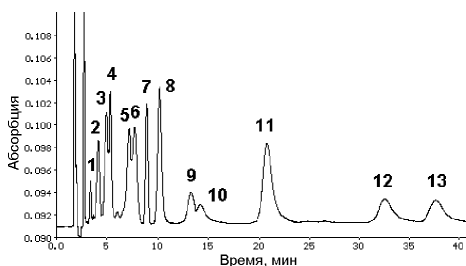


Рис. 2. Хроматограмма смеси флавоноидов

Подвижную фазу оптимального состава применили для количественного определения содержания флавоноидов в лекарственном растительном сырье (цветы ромашки лекарственной, корень солодки).

ОКСИДО-РЕДУКТАЗИ ТА РЕКОМБІНАНТНІ КЛІТИНИ ДРІЖДЖІВ ЯК АНАЛІТИЧНІ ІНСТРУМЕНТИ

Гончар М.В., Гайда Г.З., Смуток О.В., Павлішко Г.М.,
Демків О.М., Парижак С.Я.

Інститут біології клітини НАН України, м. Львів; gonchar@cellbiol.lviv.ua

Бурхливий розвиток аналітичних біотехнологій за останні роки у значній мірі викликаний появою біосенсорів на ринку аналітичних продуктів, вартість яких у 2007 р. оцінено 10,8 млрд. дол. Селективними елементами більшості біосенсорів служать ферменти (здебільшого оксидо-редуктази). Для розширення спектру біосенсорів актуальною проблемою є пошук продуцентів новітніх ферментів, створення рекомбінантних клітин, здатних до надекспресії ферментів аналітичного призначення, а також генетична модифікація на клітинному та білковому рівнях з метою скерованої зміни метаболічних та ензимологічних характеристик клітин і/або ферментів, які максимально відповідають вимогам до аналітичних інструментів.

Із використанням методів класичної селекції та генетичної інженерії нами створено низку штамів дріжджів, які здатні до надекспресії оксидо-редуктаз аналітичного значення (алкогольоксидази, амінооксидази, L-лактат:цитохром *c* оксидоредуктази (флавоцитохрому b_2), формальдегіддегідрогенази). Відповідні високо-очищені ферменти, а також рекомбінантні клітини використано як біорозпізнаючі елементи амперметричних біосенсорів, селективних до практично важливих аналітів. Запропоновано оригінальну архітектуру біоселективних мембран, яка включає полімерну матрицю для іммобілізації ферменту методом електроосадження, ковалентно привитий медіатор електронного переносу, а також додаткову мембрану для утримання в біоселективному шарі низькомолекулярних кофакторів (NAD і глутатіону у випадку формальдегіддегідрогенази).

Детально вивчено біоаналітичні характеристики біосенсорних елементів (чутливість, лінійний діапазон відгуку, селективність, стабільність при експлуатації та зберіганні). Показано, що сконструйовані біоелементи не поступаються перед відомими світовими аналогами, а в деяких випадках їх випереджають.

Створені лабораторні прототипи ензимних та мікробних біосенсорів, селективних до етанолу, L-лактату, формальдегіду, протестовано для аналізу модельних та реальних зразків (вин, харчових продуктів, фармацевтичних препаратів, клінічних зразків біологічних рідин, вакцин). Показано хорошу кореляцію отриманих аналітичних показників порівняно із референтними методами.

О НАПРАВЛЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Дедков Ю.М.

*Московский государственный областной университет,
Россия, Москва; j13021936@yandex.ru*

Применение органических реагентов (ОР) лежит в основе большинства методов анализа и от их аналитических свойств существенно зависит качество методики. Поэтому важен поиск путей направленной функционализации ОР.

Понятие «функционально-аналитическая группировка» (ФАГ), с которым связаны наибольшие успехи в области создания ОР в первой половине XX в., в настоящее время устарели:

- не всегда возможно заранее предвидеть участие в координировании центрального иона (ЦИ) тех или иных гетероатомов ОР;
- способ координирования ЦИ зависит от характера других лигандов, присутствующих в комплексе;
- даже для однотипных реагентов и одного и того же ЦИ показана возможность изменения стереохимии центрального узла комплекса и соответственно – его аналитических характеристик;
- жесткое разделение на ФАГ и ААГ неоправданно. Зачастую введение в молекулу ОР формально не участвующей в реакции группы коренным образом меняет свойства образующихся в ходе реакции систем;
- аналитическая химия все больше становится химией гетерогенных процессов, но перенос реакции в другую фазу или многофазную систему, мицеллярную среду, на твердую поверхность может вызывать заметное изменение химизма процесса;
- в основе молекулярного распознавания лежит пространственное и геометрическое соответствие рецептора и субстрата. До сих пор учитывается только стереохимия отдельных участков образующейся аналитической формы;
- аналитические системы, особенно с участием ОР, являются супрамолекулярными и относятся к химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей. Свойства таких систем зависят как от строения собственно реагента, так и от условий его применения (присутствие органических растворителей, ПАВ и т.п.). Поэтому прогнозировать следует аналитические свойства всей системы с целью модификации первоначальной супрамолекулы в оптимальную, приводящую к получению наилучшего аналитического сигнала.

В докладе обсуждаются вопросы возможной направленной модификации ОР для определения платиновых металлов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-03-00272.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАТИОННЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ С АНАЛИТИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Дедков Ю.М.¹, Кельина С.Ю.²

¹Московский государственный областной университет, г. Москва, Россия;
e-mail: j13021936@yandex.ru;

²Национальный университет кораблестроения, г. Николаев, Украина
e-mail: sk21@rambler.ru

Взаимодействие некоторых органических реагентов с катионными флокулянтами и СПАВ изучалось многими авторами, однако обобщения результатов этих работ по флокулянтам в литературе не приводится.

Для очистки вод наиболее часто применяются два типа катионных флокулянтов: низкомолекулярные полиэлектролиты (органические коагулянты) – сополимеры аллилхлорида и диметиламина (полиДадмах) и собственно флокулянты - высокомолекулярные сополимеры аминоэфиров акриловой кислоты и акриламида (ПолиАЭАК и АА).

В литературе отмечено, что поликатионы флокулянтов взаимодействуют с ионизированными формами кислотно-основных реагентов.

Мы изучили взаимодействие полиаминоэфиров и полиДадмах с большой группой сульфоталеиновых индикаторов, а также с о,о'-дигидроксиязосоединениями, о,о'-гидроксиазаминосоединениями, фенилфлуоронами, гидрохинонами и др.

Было отмечено несколько типов взаимодействий.

Реагенты с $pH_{\text{ион}}$ в щелочной области чаще всего с флокулянтами не взаимодействуют. В спектрах других реагентов регистрировалось увеличение оптической плотности наиболее длинноволновой полосы поглощения, что визуально наблюдалось в виде усиления интенсивности окраски раствора.

Флокулянты взаимодействуют с реагентами, $pH_{\text{ион}}$ которых находится в слабокислой области. Для них наблюдалось батахромное смещение наиболее длинноволновой полосы поглощения реагента с существенным увеличением интенсивности поглощения и перераспределением интенсивности нескольких полос. Взаимодействие начинается на 0,7-1,0 единицы рН ниже, чем рН начала ионизации реагента, т.е. наблюдается т.н. «кажущийся сдвиг» $pK_{\text{дисс}}$ реагента.

Из электронных спектров были рассчитаны молярные коэффициенты погашения, определена контрастность реакций ($\Delta\lambda$), интервалы определяемых значений концентраций флокулянтов, оптимальный интервал рН взаимодействия. Изучено влияние ионов на эти взаимодействия и сделан вывод о применимости реакций для аналитического определения флокулянтов в различных водах.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Денисова Т.И., Шрамкова Т.Г., Швец Д.И., Ковтун М.Ф.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
г. Киев, E-mail: dshvetz@ispe.kiev.ua, shvetz@ispe ldc.net*

В последние годы интенсивно развиваются физико-химические методы определения ионов тяжелых металлов в растворах с их предварительным сорбционным концентрированием. Известно использование различных синтетических материалов (иониты, волокнистые сорбенты, кремнеземы, органокремнеземы и их модифицированные формы) для сорбционной очистки и доочистки водных сред.

В работе показана возможность концентрирования ионов тяжелых металлов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} с использованием природных сорбционных материалов на примере цеолита Сокирницкого месторождения (Украина) и верхового торфа (Черниговская обл.). Исследования проводили в статических условиях при концентрациях ионов металлов 10-20 мг/л. Содержание ионов тяжелых металлов в растворах до и после сорбции определяли с использованием атомно-абсорбционного метода на спектрофотометре С-115 М1 с компьютерной программой.

Показано, что в области исследуемых концентраций для Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} влияние дисперсности цеолита в интервале размера частиц $\ll 0,2-20$ мкм на степень их извлечения нивелируется. Аналогичная картина наблюдается при сорбционном концентрировании Pb^{2+} и Cd^{2+} торфом из водных растворов. Общим для двух природных материалов является повышение степени извлечения ионов Zn^{2+} при увеличении дисперсности сорбентов. Установлено отсутствие влияния термообработки цеолита до $120^{\circ}C$ на степень извлечения ионов тяжелых металлов и нелинейная зависимость их степени концентрирования торфом при увеличении температуры его обработки от $60^{\circ}C$ до $100^{\circ}C$.

Найдены ряды селективности извлечения ионов тяжелых металлов для цеолита: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} (100%) > Zn^{2+} (94%) и торфа: Pb^{2+} , Cd^{2+} (100%) > Cu^{2+} (86%) > Zn^{2+} (91%) из водных растворов.

Полученные данные показали перспективность возможного использования цеолита по сравнению с торфом в фильтрационных очистительных системах для концентрирования наиболее токсичных ионов тяжелых металлов при очистке питьевых и сточных вод.

ГИБРИДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Зайцев В.Н.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина, zaitsev@univ.kiev.ua*

Оценка экосостояния водных объектов требует наличия аналитических методов, обеспечивающих селективный, чувствительный и быстрый анализ на содержание органических загрязнителей, который невозможен без предварительного концентрирования. Существующие концентрационные патроны (КП) на основе полимерных и углеродных материалов, органополимерных композитов в основе своей неселективны. Альтернативой могут быть гибридные органоминеральные адсорбенты (ГА), селективные к определенному классу экологически опасных загрязнителей. Нами предложены три подхода к созданию таких КП:

- 1) для концентрирования фенольных соединений (ФС) использовали их способность взаимодействовать с солями арилдиазония с образованием интенсивно окрашенных азосоединений;
- 2) загрязнители кислотной природы извлекали, используя их способность образовывать ионные ассоциаты с катионными ПАВ;
- 3) для концентрирования химически инертных экотоксикантов, содержащих нитрогруппы, использовали их способность образовывать комплексы с переносом заряда.

Предложенные принципы были реализованы при создании КП для концентрирования и количественного определения типичных загрязнителей органической природы классов ФС и их нитропроизводных, хлорфеноксилканкарбоновых кислот (ФКК). В данном сообщении представлены результаты использования КП для определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), фенола, 1-нафтола и пикриновой кислоты. Для этого предложены три типа ГА на основе кремнеземов с иммобилизованными *n*-дiazофенильными группами (SiO_2 -ДА) и *m*-ди-азофениларсоновой кислотой (SiO_2 -СД) (тип 1), содержащие на поверхности группы полифункциональной природы: гидрофильные (полиоксиэтильные и диольные) и гидрофобные (изооктилфенольные) (тип 2), с иммобилизованным π -донорными группами 2,3,5-трифенилтетразолия (тип 3). Все предложенные подходы по определению ФС позволяют проводить визуальный мониторинг вод на степень их загрязнения данным классом соединений.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С РЕГИСТРАЦИЕЙ НА МАЭС

Зарубина О.В., Кузнецова А.И.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН,
г. Иркутск, Россия; e-mail: zarub@igc.irk.ru*

Методика определения следовых элементов (Ag, B, Sn, Mo, Pb, Tl) в горных породах и почвах атомно-эмиссионным методом с дугой, стабилизированной воздушным потоком, применяется в Институте геохимии СО РАН в течение многих лет. Определяемые элементы являются показателями многих геохимических и природных процессов и входят в перечень элементов, необходимых при геохимических исследованиях. Применяемый нами метод анализа характеризуется экономичностью, многоэлементностью и имеет достаточно низкие пределы обнаружения, что отвечает требованиям геохимических и экологических проектов.

С 2006 г. для регистрации атомно-эмиссионных спектров Ag, B, Sn, Mo, Pb, Tl применяется аналитический комплекс МАЭС. Использование его представляет развитый программный сервис. Для регистрации и обработки полученных данных используется программа «Атом-3.1». С введением аналитического комплекса МАЭС возникла необходимость оценки метрологических характеристик данной методики определения, а именно пределов обнаружения, воспроизводимости и правильности результатов.

В работе сравниваются пределы обнаружения элементов при фотографической и фотоэлектрической регистрации спектров. Установленные пределы обнаружения значимо не различаются для двух способов регистрации и разных приемов оценки и обеспечивают возможность определения кларковых содержаний элементов. Сходимость результатов составляет 0,10-0,20 для холостого опыта (модификатор) и для концентраций, близких к пределу обнаружения. Улучшение этой характеристики при возбуждении спектров в дуговом разряде, стабилизированном воздушным протоком по способу Сталлвуда, связываем с использованием генератора «Шаровая молния».

Важной метрологической характеристикой при анализе горных пород является правильность результатов анализа. Для контроля правильности применялось сочетание разных способов - межлабораторный контроль с привлечением различных методов анализа, участие в Международной программе тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT, анализ сертифицированных стандартных образцов (СО) различного состава.

По результатам анализа серии СО выполнен дисперсионный анализ для оценки общей погрешности анализа и ее составляющих, обусловленных погрешностью сходимости, внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов. Эти способы контроля обсуждаются в работе.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ПЛС РЕГРЕССИИ

Калинин А.В., Крашенинников В.Н., Потапов А.В.

*Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия;
e-mail: kalinin@isan.troitsk.ru*

Методы спектроскопии ближнего инфракрасного диапазона (БИК) и регрессионного ПЛС анализа были модифицированы для многокомпонентного количественного анализа нескольких дисперсных систем, в которых вода является или частью дисперсной фазы или дисперсной средой: молока, обращенных гидратированных мицелл ПАВ, водно-спиртово-бензиновых смесей [1].

Цель исследования состояла в построении калибровочных моделей спектрометров различных типов не только для определения содержания главных компонент дисперсной системы, но и для учета физических характеристик дисперсной фазы: распределения по размерам, дисперсности, характера взаимодействия. Для изучения влияния последних мы использовали лазерный корреляционный спектрометр рассеянного света.

Для двух портативных БИК спектрометров, разработанных в Институте спектроскопии и предназначенных для использования в качестве средств контроля параметров биотехнологических продуктов (спектрофотометра на Si-линейке для определения жира, белка и лактозы в жидких молочных и др. продуктах и спектрометра диффузного рассеяния на линейке InGaAs-диодов с термостойким оптоволоконным зондом для измерения влажности, температуры и др. параметров порошков), были построены и испытаны несколько калибровочных моделей [2].

1. A. Potapov, A. Kalinin, S. Sadovsky, "The study of dispersed systems using NIR spectroscopy and PLS regression technique", report on 6-th Winter Chemometric Symposium, Kazan, 18-22 of Febr., 2008, <http://chemometrics.ru/materials/presentations/wsc6/T14.ppt>.
2. A.V.Kalinin, V.M.Krivtsun, V.N.Krashennnikov, S.V.Sadovskiy, E.Y.Denisovich, E.A.Yurova, J of NIRS, Proceedings of 13 Int. Conf. on NIR spectr., Umea, Sweden, 17-21 of June 2007, in press.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ N-МЕТИЛАМИНОФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ, АДСОРБЦИОННО И КОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ SiO_2

Кобылинская Н.Г., Костенко Л.С., Зайцев В.Н.

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
г. Киев; E-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua*

Кремнеземы, функционализированные N-метиламинофосфоновой кислотой (SiO_2 -АФК), нашли применение как адсорбенты для выделения и концентрирования ионов металлов, а также в ионной хроматографии. Эффективность таких функциональных материалов существенно зависит от состава и строения привитого слоя. Определение этих параметров на поверхности SiO_2 -АФК является сложной аналитической проблемой. Это обусловлено, прежде всего, многостадийностью получения SiO_2 -АФК, так как помимо целевых групп фосфоновой кислоты на поверхности SiO_2 присутствуют остаточные силанольные и N-метиламинопропильные группы. Последние могут связывать протоны, находящиеся в привитом слое за счет диссоциации кислотных групп, поэтому часть закрепленных групп аминофосфоновой кислоты будет находиться на поверхности в форме $\underline{H_2L}$, а часть в депротонированной форме - \underline{HL} .

С целью определения последовательности взаимодействия со щелочью всех протолитически-активных групп на поверхности SiO_2 -АФК проведены кондуктометрические исследования модельных смесей с адсорбционно закрепленной АФК на поверхности немодифицированного SiO_2 и N-метиламинопропилкремнезема. Установлено, что в первом случае сначала ступенчато нейтрализуется фосфоновая кислота, а затем - слабокислотные силанольные группы. При этом отсутствует химическое взаимодействие между матрицей и кислотой. Во втором случае они взаимодействуют в соотношении 1:1.

Показано, что метод кондуктометрического титрования позволяет определить концентрацию всех протолитически-активных форм на поверхности SiO_2 -АФК. Методы рН-метрического титрования и элементного анализа на фосфор позволяют определить только общее содержание закрепленных кислотных групп на поверхности SiO_2 -АФК. Привитый слой исследуемых образцов SiO_2 -АФК содержит от 20 до 40% остаточных N-метиламинопропильных групп и 80-60% целевых кислотных групп, из которых лишь 20-50% в форме $\underline{H_2L}$.

ОЦЕНКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДИК, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПЕСТИЦИДОВ

Ковальчук Т.Н., Чугунов Б.М.

*СКТБ с ОП Физико-химического института им. А.В. Богатского
НАН Украины, г. Одесса; e-mail^sctb@rambler.ru*

Большинство методик выполнения измерений (МВИ), рекомендуемых для определения остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды, характеризуются величинами суммарной погрешности в интервале от 10 до 25%. Для метрологического обеспечения данных методик необходимы стандартные образцы состава индивидуальных веществ, аттестованные с погрешностью 1-3%, т.е. не более 1/3 суммарной погрешности МВИ. Для установления массовой доли основного вещества и примесей с необходимой точностью могут быть использованы криоскопический и титриметрический методы анализа. Однако данные методы применимы лишь для небольшого числа органических соединений. Основным методом аттестации стандартных образцов состава пестицидов является межлабораторная аттестация с привлечением методов газовой и жидкостной хроматографии.

В данной работе проведена оценка различных способов повышения точности газохроматографических методик определения массовой доли основного вещества в препаратах хлорорганических пестицидов. Одним из способов повышения надежности идентификации основного вещества и примесей является определение индексов удерживания, не зависящих от колебаний температуры колонки и скорости потока газа-носителя. Проведена оценка индексов удерживания 65 пестицидов различных групп и установлено, что относительное стандартное отклонение величин индексов удерживания находится в интервале от 0,01 до 0,1%. Относительное стандартное отклонение абсолютных времен удерживания находится в интервале от 0,5 до 2%. Уменьшение случайной составляющей погрешности, связанной с дозированием пробы, было достигнуто благодаря применению метода «внутреннего стандарта». Для определения хлорорганических пестицидов методом ГЖХ с пламенно-ионизационным и электронно-захватным детектором предложено применение 4,4'-дихлорбензофенона в качестве внутреннего стандарта.

Исследованы факторы, влияющие на степень разложения некоторых хлорорганических пестицидов (ДДТ, линдана, кельтана) в хроматографической колонке. Проведенные исследования позволили разработать методики анализа препаратов хлорорганических пестицидов с суммарной погрешностью не более 2%.

ХЕМОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОБРАБОТКЕ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

Кожевникова М.Ф., Левенец В.В., Диордица В.А.,
Ролик И.Л., Щур А.А.

*ИФТТМТ ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков; e-mail: levenets@kipt.kharkov.ua*

В настоящее время при обработке больших массивов данных часто используются возможности хемометрики. Одной из важных особенностей хемометрики является рас-смотрение многофакторных данных в совокупности, без выделения предварительно одного или нескольких «существенных» факторов или переменных. В результате построенные многомерные эмпирические модели позволяют обнаружить новые связи или явления, так как учитывают скрытые объективно существующие связи внутри объекта. В данной работе для выделения полезной информации был использован метод главных компонент (РСА - principal component analysis).

В рамках работы по изучению состояния окружающей среды в поселке Пятихатки (жилой комплекс вокруг ННЦ ХФТИ) и выявлению влияния негативных факторов окружающей среды и производственных условий на состояние здоровья жителей и сотрудников института ядерно-физическими методами были определены концентрации 15 элементов в почве в 30 точках за период 2001-2007 гг. и концентрации ряда химических элементов в биологических субстратах человека (кровь и волосы) для лиц, работающих в ННЦ ХФТИ и проживающих на исследуемой территории.

Для комплексной оценки получаемых ядерно-физическими методами данных была разработана программа «Analytica», реализующая метод главных компонент. Программа «Analytica» создана в кодах пакета MATLAB7.

Обработка массивов данных проводилась с целью исследования временных аспектов динамики накопления тяжелых металлов в объектах окружающей среды, определения содержания в биосубстратах человека элементов, наи-бо-лее чувствительных к изменению внешних условий. На основании совместного анализа полученных данных предполагалось получить информацию о влиянии изменений в состоянии окружающей среды на частоту и характер заболеваний человека, изучить возможности использования ядерно-физических методов анализа состава вещества для диагностики определенных видов заболеваний.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С α -АМИНОКИСЛОТАМИ

Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Нифталиев С.И., Пахомова О.А.

*Воронежская государственная технологическая академия,
г. Воронеж, Россия; e-mail: moksnad@mail.ru*

Методами УФ- и ИК-спектроскопии изучены состав и строение комплексов α -аминокислот (фенилаланин, тирозин, триптофан) с водорастворимыми полимерами. На УФ-спектрах светопоглощения систем поли-N-винилпирролидон – триптофан, поли-N-винил-N-метилацетамид – триптофан, поли-N-винилкапролактан – триптофан и поли-N-винилкапролактан – фенилаланин обнаружены новые, не характерные для индивидуальных компонентов максимумы светопоглощения при 218, 228, 222 и 230 нм соответственно. На основании максимумов светопоглощения можно заключить, что при взаимодействии полимеров с α -аминокислотами образуются комплексы, оптические свойства которых отличаются от свойств исходных компонентов.

Изучено комплексообразование в системах полимер – α -аминокислота при разных молярных соотношениях компонентов. Установлена зависимость максимума светопоглощения смеси компонентов от концентрации α -аминокислот в растворе и температуры. При повышении температуры максимум смещается в длинноволновую область, что связано с разрывом связей в ассоциате «вода – амидная группировка полимера» и объясняется повышением прочности ассоциатов полимера с α -аминокислотой при увеличении температуры.

Для подтверждения комплексообразования изучены ИК-спектры смесей α -аминокислот с полимерами. Известно, что методом ИК-спектроскопии получают важную информацию о строении молекулярных комплексов. Например, смещение максимума при 2100 см^{-1} на 250 см^{-1} в ИК-спектре смеси поли-N-винилпирролидон – фенилаланин (появление максимума при 2350 см^{-1}) свидетельствует об образовании связей между атомами азота полимера и протонами функциональных групп фенилаланина. Комплексообразование поли-N-винилкапролактама с α -аминокислотами происходит за счет образования водородных связей между карбоксильными и аминогруппами α -аминокислот и поляризованными молекулами воды из гидратного окружения С=О группы лактамного кольца молекулы полимера.

Константы устойчивости комплексных соединений полимеров зависят от их молекулярной массы. Рассчитаны константы устойчивости комплексов поли-N-винил-N-метилацетамид – триптофан, поли-N-винилкапролактан – фенилаланин, поли-N-винилкапролактан – триптофан, поли-N-винилпирролидон – фенилаланин, поли-N-винилпирролидон – триптофан; они равны 24,13; 46,38; 34,58; 72,10 и 63,40 соответственно.

ІОННІ АСОЦІАТИ – ЕФЕКТИВНІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Кормош Ж.О.¹, Гунька І.П.¹, Мазуренко І.В.¹,
Савчук Т.І.¹, Базель Я.Р.²

¹Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
м. Луцьк, Україна, e-mail: kormosh@univer.lutsk.ua;

²Університет імені П.Й. Шафарика, м. Кошице, Словачія

Фізіологічно-активні речовини надзвичайно широко використовуються в медицині, сільському господарстві, побуті та інших сферах життєдіяльності людини. Через їх велике різноманіття практично неможливо створити єдині, універсальні методики їх визначення. Однак, окремі задачі, що до визначення окремих речовин в тих чи інших об'єктах, можна успішно вирішити простими електрохімічними чи оптичними методами. Іонні асоціати (ІА) – найбільш універсальні за своїми функціональними можливостями електродноактивні речовини, оскільки їх потенціалвизначуваними іонами можуть служити як катіон, так і аніон.

Розроблена низка аніон-селективних електродів на основі ІА, де як протиіон використані катіонні основні барвники. Такі електроди можуть бути успішно використані для визначення нестероїдних протизапальних та жарознижуючих препаратів (диклофенак, саліцилова кислота, піроксикам, мелоксикам, теноксикам, напроксен, ібупрофен, мефенамінова кислота, індометацин), сечогінних засобів (урегіт, фуросемід), пестицидів (поліхлорфенолів, 2,4-Д, 4-Д, 3,4,6-Т, пікринової кислоти), метаболітів фармацевтичних препаратів (5-хлорсаліцилової кислоти), харчових добавок (КІО₄ у вигляді I₃⁻-іонів), перхлорат-іонів та ін.

Для визначення катіонів розроблені електроди на основі ІА амізону, дротаверину, папаверину, дибазолу, бромгексину, метоклопраміду, пірантелу, вітамінів В₁, В₂ та В₆, бензокаїну, дімедролу з протиіонами – ацидокомплексами металів, тетрафенілборату, галогенпохідних флуоресцеїну, метилового оранжевого та ін.

Для визначення малих концентрацій більш придатними є екстракційно-фотометричні методики визначення аніонів, використовуючи як реагент поліметинові барвники.

Показана можливість визначення фізіологічно-активних речовин аніонної природи з поліметиновими барвниками люмінесцентним методом та використовуючи метод резонансного розсіювання світла безпосередньо у водній фазі.

Робота виконана при частковій фінансовій підтримці Міністерства освіти і науки України та Міжнародного Вішеградського фонду (Grant 997015), the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences (Grant VEGA No 1/4450/07) and Slovak Research and Development Agency (Project APVV SK-UA-0002-07).

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ АЛЬБУМІНУ ТА КАЗЕЇНУ ЗМІШАНИМИ ФАЗАМИ TRITON X-114 ТА ДДСН

Костюк Т.В., Куліченко С.А.

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ; e-mail: t_kostyuk@ukr.net*

Міцелярно-екстракційне концентрування, що засновано на фазовому розшаруванні при температурі помутніння, є зручною альтернативою звичайним системам вилучення для речовин різного характеру, в тому числі протеїнів.

В даному дослідженні показано, що альбумін та казеїн можна відокремити і вилучити змішаними фазами системи неіонна ПАР- аніонна ПАР у присутності електроліту. У якості неіонної ПАР у роботі використано препарат Triton X-114, як аніонну ПАР використовували препарат додецилсульфат натрію (ДДСН), як електроліт – розчин натрію хлориду.

Запропонована система Triton X-114 – ДДСН – NaCl характеризується утворенням при кімнатній температурі в'язких, невеликих за об'ємом фаз, що легко відокремлюються декантацією, і являє собою привабливу альтернативу традиційним фазовим системам, де для концентрування білків використовуються окремо неіонні або аніонні поверхнево-активні речовини.

У роботі експериментальним шляхом підібрано оптимальні співвідношення компонентів Triton X-114 – ДДСН у суміші. Показано, що присутність електроліту NaCl у концентрації 6% від загального об'єму є обов'язковою умовою фазоутворення у системі НПАР Triton X-114 – АПАР ДДСН; охолодження до 3-5°C стимулює процес фазового розшарування у системі Triton X-114 – ДДСН – NaCl.

Досягнуто високих ступенів вилучення альбуміну та казеїну ($R > 90\%$) у міцелярну фазу досліджуваних систем НПАР-АПАР. Визначено вплив концентраційних співвідношень препаратів Triton X-114 і ДДСН та загальної концентрації системи Triton X-114 – ДДСН на ступінь вилучення альбуміну та казеїну у міцелярну фазу, показано вплив кислотності на ступінь вилучення альбуміну та казеїну у міцелярну фазу.

В роботі запропоновано аналітичне застосування даних систем, коли вони використовувалися для ізоляції і концентрування альбуміну та казеїну з модельних розчинів з подальшим визначенням фотометричним методом.

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ С ON-LINE КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Кузнецов В.В., Земятова С.В.

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г. Москва; e-mail: kuzn@muctr.ru*

Малое содержание приоритетных токсичных загрязняющих веществ в объектах окружающей среды стимулирует разработку чувствительных методов анализа и требует развития новых экономичных и высокочувствительных приемов и способов массового определения их нанокolicеств – вплоть до фоновых концентраций. Приблизиться к решению этих проблем можно, используя полуавтоматический проточно-инжекционный метод со спектрофотометрическим детектированием аналитического сигнала, сочетая его с новыми вариантами *on-line* концентрирования, например, с использованием волоконистонаполненных ионообменников, соосаждения с органическими соосаждителями и мембранной фильтрации.

Это позволяет при выполнении проточно-инжекционных определений использовать простую одноканальную установку для ПИА стандартной конфигурации с дозированием проб по времени, когда высота регистрируемого пика прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента. Большие преимущества предоставляет использование концентрирования с органическими соосаждителями солевого типа, поскольку специфические свойства образующихся концентратов хорошо сочетаются со спецификой проточно-инжекционного метода. Работа в этом случае включает концентрирование, отделение концентрата фильтрованием и его последующее растворение в органическом растворителе. Влияние органических растворителей на интенсивность и положение полос поглощения ассоциатов незначительно, поэтому понижение предела обнаружения связано исключительно с абсолютным концентрированием вследствие соосаждения. Интерес могут представить методы, основанные на образовании ассоциатов комплексов арсеназо III с органическими катионами, ассоциатов многозарядных анионов гетерополиметаллатов с катионами основных красителей, ассоциатов азокрасителей с органическими катионами.

Применение различных приемов *on-line* концентрирования расширяет возможности проточно-инжекционного метода при определении следовых количеств элементов и токсичных соединений в объектах окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 07-0300211.

ЕФЕКТ ГІДРОФОБНОЇ ВІДПОВІДНОСТІ ПРИ МІЖФАЗОВОМУ РОЗПОДІЛІ СУБСТРАТІВ У МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ НЕІОННИХ ПАР

Куліченко С.А., Лелюшок С.О., Дорошук В.О.

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, e-mail: lelyushok@univ.kiev.ua*

Ефективність міцелярно-екстракційного концентрування мікродомішок визначається традиційним набором факторів: природою та гідрофобністю субстрату і ліофільністю приймаючої фази. Змінюючи гідрофобність, структуру чи заряд реагенту, можна створювати оптимальні аналітичні форми для концентрування мікродомішок. Перспективність використання іонних асоціатів (ІА) та трикомпонентних комплексів типу ІА в аналізі обумовлюється можливістю цілеспрямованого регулювання параметрів міцелярно-екстракційного концентрування. Організованість міцелярної фази НПАР слугує передумовою пошуку ефектів типу «гість-хазяїн», характерних для різних типів організованих систем на основі «жорстких» молекул рецепторів і їх використання для створення селективних аналітичних систем.

У роботі досліджено вплив гідрофобності субстрату на ефективність міцелярно-екстракційного вилучення індивідуальних катіонних ПАР, їх асоціатів з аніонними ПАР та трикомпонентних комплексів тіазолілазореагентів із сріблом та катіонними ПАР. Показано, що для всіх досліджених систем залежність ступеню вилучення субстрату від числа атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі катіонної ПАР характеризується наявністю максимуму. Так для індивідуальних КПАР максимум залежності $R=f(n)$ спостерігається для КПАР з $n=12$. Для ІА катіонних ПАР з додецилсульфат-аніоном максимум такої залежності відповідає катіонам алкілпіридиніїв з $n=13-14$, а для комплексів Ag-ТАР-КПАР - для КПАР з $n=11-12$. Відхилення від зазначених параметрів призводить до зменшення ступеню вилучення КПАР-вмісних субстратів. Такий характер виявлених залежностей $R=f(n)$ є аналогічним залежностям ефективності екстракції іонів металів циклічними і ациклічними поліетерами, максимум яких спостерігається при просторовій відповідності катіону металу і порожнини ліганду. Максимуми на залежностях $R=f(n)$ при екстракції субстратів міцелярними фазами НПАР пояснюються у роботі ефектом «гідрофобної відповідності», який полягає у підвищенні ефективності міцелярної екстракції при відповідності гідрофобних властивостей субстрату та міцелярної фази. Виявлена закономірність, по суті, є аналогом ефектів типу «гість-хазяїн», «ключ-замок», притаманних супрамолекулярним організованим системам за участю жорстких молекул-рецепторів.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОТОНИРОВАНИЯ АНИОНОВ ДИКАРБОНОВЫХ, ТИО- И ДИТИО- ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Мельник В.В.¹, Корнус И.В.², Бочаров В.А.¹

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
г. Харьков; e-mail: MelnikViktor@rambler.ru

²Малоданиловский лицей, 62341, Харьковская область, Дергачевский район;
e-mail: mdlicei@mail.ru

Методом Н.П. Комаря [1] при 25°C определены константы протонирования и коэффициенты активности анионов, гидроанионов и молекул дикарбонových кислот: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($n=1-7$); $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (*цис*- и *транс*-); $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($n = 1-3$); $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ($n = 0-5$).

Изучена зависимость определяемых параметров от положения в ряду тио- и дитиокарбонových кислот и природы фонового электролита.

Получены интерполяционные уравнения, описывающие зависимость значения логарифма определяемых параметров в широком интервале ионных сил ($3 \geq I \geq 0,1$). В таблице приведены константы протонирования всех исследуемых кислот.

Название кислоты	$\lg \beta_{H1}$	$\lg \beta_{H2}$
Малоновая	5,676 ± 0,007	8,478 ± 0,007
Янтарная	5,651 ± 0,009	9,850 ± 0,011
Глутаровая	5,435 ± 0,008	9,846 ± 0,009
Адипиновая	5,421 ± 0,005	9,836 ± 0,009
Пимелиновая	5,438 ± 0,007	9,934 ± 0,007
Корковая	5,424 ± 0,005	9,940 ± 0,009
Азелаиновая	5,423 ± 0,006	9,964 ± 0,009
Фумаровая	4,465 ± 0,007	7,484 ± 0,008
Малеиновая	6,279 ± 0,007	7,184 ± 0,007
Тиодигликолевая	4,511 ± 0,007	7,811 ± 0,009
β-тиодипропионовая	5,075 ± 0,008	9,160 ± 0,007
γ-тиодимасляная	5,257 ± 0,007	9,614 ± 0,009
Дитиодигликолевая	4,211 ± 0,009	7,286 ± 0,009
Метилен-бис-тиогликолевая	4,344 ± 0,005	7,654 ± 0,015
Этилен-бис-тиогликолевая	4,362 ± 0,006	7,744 ± 0,008
Триметилен-бис-тиогликолевая	4,393 ± 0,005	7,828 ± 0,009
Тетраметилен-бис-тиогликолевая	4,433 ± 0,009	7,896 ± 0,005
Пентаметилен-бис-тиогликолевая	4,423 ± 0,008	7,908 ± 0,007

1. Н.П. Комарь. Измерение параметров равновесий в растворах. - Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, вып. 3, с. 421-442.

МИНИРЕФЛЕКТОМЕТРЫ РАЗНЫХ ПОКОЛЕНИЙ УКРАИНЫ И РОССИИ В ТЕСТОВЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА С РЕАГЕНТНЫМИ ИНДИКАТОРНЫМИ ПОЛОСАМИ

Островская В.М.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, Россия; e-mail: ostr@igic.ras.ru*

Визуальное тестирование пробы на месте ее отбора с помощью реagentных индикаторных полос (РИП) с цветовыми шкалами позволяет статистическими приемами определить предел обнаружения, но не обеспечивает количественный анализ в заданном диапазоне концентраций микрокомпонентов (МК). Такой анализ достигается рефлектометрическим методом по спектрам диффузного отражения РИП. Первые электронные минирефлектометры появились в 70-е годы в ФРГ для диагностики. В 80-е годы в Киеве на предприятии «ОРИОН» создали рефлектометры: ГЛЮКОФОТ – с красным светодиодом, ИНОК – с насосом для пробы, в 1990 г. – портативный индикатор ионов ПИОНрефлю. В Москве фирмой «КОСТИП» выпущены рефлектометры: в 1993 г. – МЕТАЛЛТЕСТ, в 1996 г. – МУЛЬТИЭКОТЕСТ. В НПП «ЭКНИКС» в 2003 г. создали Рефлектометр РТГ, Рефлектометр 2020, в 2007 г. – рефлектометр ЭКОТЕСТ 2040.

Рефлектометры содержат в корпусе последовательно связанные между собой оптическую часть (фотодатчик преобразования светового излучения в электрический сигнал с приемной кассетой для РИП, источником света и фотодиодом) и измерительную часть обработки сигнала и отображения информации (микропроцессор, оперативно-запоминающее устройство, постоянно-запоминающим устройство, аналого-цифровой преобразователь сигнала от фотодиода, сигнализатор режима работы, источник питания, цифровой индикатор) со сменной микросхемой для записи алгоритмов работы. В приборе ЭКОТЕСТ 2040 встроены 8 переключаемых светодиодов с максимумами излучения в широком видимом диапазоне длин волн. Выносные кюветы для РИП вводятся в приемник корпуса, что является преимуществом перед серией ранее применяемых рефлектометров и позволяет не делать замеры в одной и той же кювете, а проводить более надежные измерения быстрой сменой использованных кювет, подобно наконечникам в микропипетках; исключает погрешности, обусловливаемые повторным использованием встроенной кюветы. Важным свойством минирефлектометра ЭКОТЕСТ 2040 является форма кювет с отверстиями, эквидистантными расположению цветового круга на РИП, в результате прокачки через нее пробы. Используются встроенные линеаризованные градуировочные графики зависимости коэффициентов диффузного отражения от концентрации определяемого МК. Относительное стандартное отклонение s_r ($P = 0,95$; $n = 3$) составляет от 0,05 до 0,2.

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА В ТРУДАХ УЧЕНЫХ СИБИРИ

Павлова Л.А.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
г. Иркутск, Россия; e-mail: pavpla@igc.irk.ru*

В докладе рассмотрен вклад исследователей Сибири в развитие электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Первые печатные работы в области РСМА опубликованы сибиряками в 1969 г. Сибирские ученые внесли весомый вклад в развитие теории и практики РСМА. **Разработаны многочисленные методики РСМА** для изучения состава и структуры объектов окружающей среды (геологических, археологических, биологических и технологических), а также для определения содержания элементов-примесей в них. **Изучено влияние экспериментальных факторов** – размер области возбуждения; однородность образцов и устойчивость их под действием электронного зонда; определение фона при РСМА расчетным способом; потенциал возбуждения; нагрев минералов под зондом; толщина проводящего покрытия; монокристалличность порообразующих минералов – на результаты определений при РСМА. **Усовершенствованы аналитические выражения** для описания: пробега электронов; фактора обратного рассеяния электронов; поправочных множителей в формулах расчета поперечных сечений упругого и неупругого рассеяния; размерного фактора; среднего потенциала ионизации; поперечных сечений ионизации; фактора возбуждения в формуле Бете для сечения ионизации L-оболочек; функций распределения тормозного и характеристического излучения по глубине образца. Исследователи Сибири, эксплуатируя зарубежные приборы, всегда использовали собственное **программное обеспечение**, создавая оригинальные алгоритмы и программы как расчетные (КАМЕКА, КАРАТ, GOLD) так и расчетно-управляющие (КВАНТ, RMA для микроанализатора Camebax-micro; ZEBRA для JCXA-733 и комплекс MARSHELL для MAP-4 и JCXA-733). **Разработаны способы учета матричных эффектов** методом Монте-Карло и с помощью аналитических выражений (PAN), а также **рекомендации по использованию** поправок на поглощение и атомный номер в методе ZAF. Регулярно проводится **оценка точности результатов РСМА**: метрологическая оценка разработанных методик; оценка качества образцов сравнения; оценка точности РСМА от однородности образцов; межлабораторный контроль правильности определений (международная программа GEOPT). Тенденции развития теоретического, программного и методического обеспечения РСМА в Сибири и за рубежом сравниваются по числу опубликованных работ.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕЧЁТКОЙ КОНЬЮНКТИВНОЙ ФОРМУЛЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Решетникова В.Н.¹, Кузнецов В.В.²

¹*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Балашовский филиал, Балашов, e-mail: vnresh@yandex.ru;*

²*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г. Москва, e-mail: kuzn@muctr.edu.ru*

Химикам-аналитикам в повседневной деятельности часто приходится принимать решения: выбирать метод (методику) анализа, делать вывод о соответствии анализируемого образца нормативным требованиям. При этом они просматривают большие объёмы однообразных данных, сравнивают неравнозначные параметры, информация о которых может быть как количественной, так и качественной, смысловой, нечёткой.

Путь повышения объективности и эффективности процесса принятия решений - использование ЭВМ. Для формализации рассматриваемых задач авторы считают возможным использовать нечеткую логическую модель.

Выбор метода или методики начинается с оценки их принципиальной применимости. Лингвистическую формулу можно записать так: ЕСЛИ рассматриваемый метод (методика) удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к аналитическим методам (аналитическим реакциям), ТО данный метод (методика) пригоден для определения данного элемента.

Утверждение о соответствии образца стандарту имеет вид: ЕСЛИ полученные с помощью химического анализа образца концентрации нормируемых компонентов не превышают соответствующих величин, ТО данный образец по качеству соответствует стандарту.

Посылки в обоих утверждениях является объединением высказывательных переменных, каждая из них отвечает за какую-либо характеристику метода в первом случае и за концентрацию компонента во втором. Таким образом, можно записать общую конъюнктивную формулу для этих высказываний: $a_1 \& a_2 \& \dots \& a_n \rightarrow b$, где a_1, a_2, \dots, a_n, b – высказывательные переменные; $\&, \rightarrow$ – символы логических операций конъюнкции и импликации. Степень истинности нечёткого логического высказывания находим в соответствии с минимаксной трактовкой: $D = \min(a_1, a_2, \dots, a_n)$. Чем больше значение D , тем предпочтительнее метод, тем выше качество исследуемого образца.

Авторами разработан нечёткий алгоритм, который реализован на практике для интерпретации результатов анализа образцов водок [1] и выбора методики спектрофотометрического определения металлов [2].

1. Решетникова В.Н., Филатова Е.А., Кузнецов В.В. // ЖАХ. – 2007. – Т. 62, № 11. – С. 1127 – 1131.

2. Кузнецов В.В., Решетникова В.Н. // ЖАХ – 1999. – Т. 54, № 3. – С. 230.

РАЗВИТИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВИЗУАЛЬНЫХ ТЕСТ-МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Немец Н.Н., Цыблиева Н.А.

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

На сегодняшний день не существует единого подхода как к оценке метрологических характеристик методик тестового анализа, так и к терминологии. В докладе обсуждаются возможные пути совершенствования метрологического обеспечения визуального тест-анализа. Сформулированы алгоритмы экспериментальной оценки предела определения (c_{lim}) и предела обнаружения (c_{min}) для визуальных тест-систем; предложено характеризовать качество тест-системы значением относительной ширины области ненадежности (области ненадежной реакции), ее величина позволяет сделать априорную оценку необходимого количества наблюдений для вычисления c_{min}^{-1} ; установлено, что метрологические характеристики тест-систем зависят от типа материала носителя и аналитической реакции, от условий наблюдения окраски. Эти заключения были сделаны при изучении 18 тест-систем на основе РИБ, ППУ, желатиновой пленки, порошкообразной метилкремниевой кислоты и реагентных растворов.

При изучении аддитивности аналитического отклика трех химических политестов на основе РИБ и желатиновой пленки показано, что наряду с инструментальными методами (спектрофотометрия, спектроскопия диффузного отражения, цветометрия, сканер-технологии) может быть использован метод визуального тестирования. Вклад каждого компонента в суммарный сигнал политеста предложено оценивать с помощью коэффициента чувствительности.

Для осуществления методологии скрининга, т.е. бинарного тестирования большого числа проб, позволяющего «просеивать» пробы на основе предварительно установленных критериев, необходимы образцы сравнения. Для экспресс-контроля Fe(III) в подземных водах создан образец сравнения. В качестве тестовой выбрана реакция взаимодействия Fe(III) с KSCN, иммобилизованным на ППУ. Для оценки $c(Fe(III))$ в образце сравнения применили статистический подход, который использовали для оценки предела обнаружения*. Экспериментально найденная концентрация Fe(III) в образце сравнения меньше нормируемого показателя на величину, обеспечивающую риск ложно отрицательного результата тестирования не более 5%.

** Авторы благодарят А.В. Пантелеймонова и проф. Ю.В. Холина за разработку программного обеспечения*

SOL-GEL MATERIALS WITH IMMOBILIZED PYROCATECHOL VIOLET: PREPARATION, PROTOLYTIC AND COMPLEXING PROPERTIES

Rusanova T., Levina N., Shtykov S.

*Saratov State University, Chemistry Department,
Saratov, Russia; e-mail: tatyana@mail.ru*

The sol-gel (S-G) technique offers a low-temperature method for synthesizing amorphous materials which are either totally inorganic in nature or composed of inorganics and organics. The most widely investigated system involves silica-based glasses which are prepared by polymerization of a silicon alkoxide, $\text{Si}(\text{OR})_4$. The ability to synthesize inorganic polymers using sol-gel processing with little or no heating makes it possible to dope these gels with a variety of organic and organometallic molecules. Sol-gel glasses containing organic dyes have gained interest as a matrix for chemically sensitive optical materials because of their optical transparency, mechanical stability, chemical inertness, and flexibility in terms of shaping sensor configurations (monoliths, films, fibers, and monosized powders) [1]. Hence, sol-gels have been studied with respect to their application to chemical sensing of pH and metals.

The S-G films and powders containing Pyrocatechol Violet (PV) as chromophoric indicator have been obtained varying parameters of material preparation (molar percentage of organically modified sol-gel precursors, pH, etc.). Glass slides were used as solid supports onto which the sol-gel films were deposited. Sol-gel powders were investigated by solid phase spectrophotometry method. The protolytic and complexing properties of immobilized PV have been studied and compared with those for reagent in aqueous solution. It has been shown that sol-gel technology allows widening of the pH interval of sensor and S-G films containing Pyrocatechol Violet could be use as a sensitive element of pH optical sensors with dynamic range from 1 to 4 pH units. Prepared layers show no leaching by continuous exposure to water.

It has been also obtained that the metal ions (Al^{3+} , Cu^{2+}) had no effect on the absorption spectrum of the PV in the sol-gel films but changed it significantly in sol-gel powders.

The work was supported by Russian Foundation for Basic Research, project no. 08-03-00725.

1. Brinker C.J. and Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc.: New York, 1990.

КОНЦЕНТРУВАННЯ РЕЧОВИН БІЛКОВОЇ ПРИРОДИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИМИ ФАЗАМИ НА ОСНОВІ АНІОННОЇ ПАР

Старова В.С., Куліченко С.А.

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна; e-mail: Starova_V@univ.kiev.ua*

Розробка ефективних методів концентрування біомолекул при скринінгі біологічних об'єктів є актуальним завданням. Міцелярна екстракція є ефективним методом концентрування гідрофобних біомолекул, а також досить вибірковим методом розділення гідрофобних і гідрофільних біоматеріалів. Окрім високої селективності міцелярних систем по відношенню до біологічних молекул перспективність використання міцелярної екстракції в аналізі зумовлена також досягненням високих абсолютних коефіцієнтів концентрування при використанні малих об'ємів проби та легкістю сполучення з різними фізико-хімічними методами визначення.

Однак, одним з недоліків міцелярної екстракції є необхідність нагрівання системи, що ускладнює концентрування лабільних мікрокомпонентів та особливо білкових сполук. Вирішення цієї проблеми може досягатись використанням низькотемпературних фазових переходів у розчинах іонних ПАР. Фазоутворення у розчинах іонних ПАР відбувається при охолодженні міцелярних розчинів до температури нижче за температуру Крафта, а також та при додаванні електролітів та гідротропів.

У роботі вивчено основні закономірності вилучення органічних субстратів фазами на основі аніонної ПАР додецилсульфату натрію (ДДСН) та з'ясовано можливості застосування таких систем для концентрування речовин білкової природи. Встановлено ряд сольобілізаційної активності фаз ДДСН по відношенню до білкових молекул альбуміну та казеїну. Досліджено вплив кислотності розчину та концентрацій компонентів у системах ДДСН, ДДСН-NaCl, ДДСН-гідротроп, ДДСН-гідротроп-NaCl на ефективність вилучення білків міцелярними фазами на основі ДДСН. В якості гідротропних добавок використовували фенол та саліцилову кислоту. Встановлено, що найбільш придатними для використання з метою концентрування є гелеподібні фази, утворювані в трьохкомпонентних системах. Знайдено оптимальні концентраційні та температурні умови концентрування біомолекул аніонно-активними фазами. Розроблено методики концентрування альбуміну та казеїну низькотемпературними гідротроп-індукованими фазами ДДСН. Запропоновані умови для вилучення білкових сполук можуть використовуватись для виявлення біомолекул на твердих зразках.

СЕЛЕКТИВНІСТЬ МЕТОДІВ ТА МЕТОДИК АНАЛІЗУ ЯК ОСНОВНИЙ ФАКТОР ЇХ НАДІЙНОСТІ

Студеняк Я.І.

Ужгородський національний університет; e-mail: Studenyak_Ya@mail.ru

Однією із головних характеристик методів та методик аналізу хімічного складу речовин є селективність. Причому, селективністю можна характеризувати тільки метод аналізу, методика ж аналізу, в реальних умовах, повинна володіти найвищою мірою селективності – специфічністю.

Однак, на практиці спостерігаються випадки, коли реальна методика аналізу є не специфічною, а результати аналізу з її використанням виявляються спотвореними. Це зумовлено відсутністю абсолютно специфічних методів, появою в складі ряду об'єктів аналізу „нових” складових, що не враховується типовими методиками, та відсутністю постійної перевірки методик – валідації.

На сьогодні існують декілька способів кількісної оцінки селективності, вибір яких, в основному, визначається методом аналізу та вподобаннями спеціаліста. Поширеними характеристиками є: фактори та коефіцієнти селективності (лінійні, потенціометричні, хроматографічні), матриці коефіцієнтів чутливості, роздільна здатність (обладнання), тощо. Причому, кожна із них має свої переваги та недоліки, які не завжди афішуються, і які часто малозрозумілі для спеціалістів інших сфер аналізу.

Тому обґрунтування та пошук найбільш об'єктивних і надійних критеріїв оцінки селективності аналізу, пошук взаємозв'язків з іншими оцінками можна віднести до важливих завдань аналітичної хімії та метрології.

В роботі обговорюються питання, пов'язані із взаємозв'язками згаданих характеристик, „слабкі” місця відповідних критеріїв, та необхідність комплексного врахування при оцінці селективності інших аналітичних та метрологічних характеристик методик аналізу.

Наприклад, для адитивного характеру залежності сигналу (A) від концентрації $A = k_x C_x + k_y C_y$, лінійні коефіцієнти селективності $K_{x,y} = k_y/k_x$ та фактори $f_{x,y} = C_x/C_y$, пов'язані виразом: $K_{x,y} f_{x,y} = k \cdot s$, де s – стандартне відхилення. На основі значень $K_{x,y}$ можна виділити чотири випадки впливу стороннього компоненту, а саме: $K_{x,y} > 1$; $K_{x,y} = 1$; $0 < K_{x,y} < 1$; $K_{x,y} < 0$, при $A \geq 0$.

З врахуванням точності методу аналізу ($\delta(\%)$) допустима концентрація стороннього складатиме: $C_y(max) = C_x \cdot \delta(\%) / (|K_{x,y}| \cdot 100)$ чи $C_y(max) = C_x / f$.

Загальна селективність методики щодо компоненту y : $K_{x,y}^{\Sigma} = K_{x,y}^D \cdot K_{x,y}^M \cdot \gamma$, де відповідні індекси D та M стосуються коефіцієнтів селективності процесів розділення та вимірювання сигналу. За відсутності розділення $K_{x,y}^D = 1$.

У випадку мультиплікативного та не лінійного характеру впливу сторонніх компонентів слід використовувати відповідно модифіковані рівняння.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ГАЛЛИЯ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Сушинский А.Д., Левин Ю.С., Пряхина В.М.

Курченко Л.Г., Живцова В.В., Абовян Е.А., Момот Т.В.

Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана, г. Запорожье, ООО «НГЗ»; e-mail: nii@nii.timag.org

В настоящее время в странах СНГ галлий анализируют по межгосударственному стандарту ГОСТ 13637 на соответствие требованиям ГОСТ 12797. Для метрологического обеспечения аналитического контроля качества галлия Институтом титана разработаны два отраслевых стандартных образца состава галлия.

Материал представляет собой рафинированный галлий производства ООО «НГЗ», полученный из глиноземного сырья - продукта переработки бокситов.

Отработана технология подготовки материала СО с учетом физических свойств галлия. Все этапы изготовления СО выполнены с использованием требований к чистым веществам: разовая мерная посуда, дополнительно очищенные кислоты использованы в минимальном количестве, аналитические приборы были предназначены только для анализа галлия.

Построение и проверка градуировочных графиков осуществлены с использованием ДСЗУ состава растворов ионов чистых металлов. Для атомно-эмиссионного ИСП-анализа в качестве внутреннего стандарта использованы стандартные растворы иттрия. Атомно-абсорбционный анализ галлия выполнен в электротермическом режиме.

Проведены исследования и оценка однородности материала на содержание Al, Fe, Si, Cu, Ni, Zn, Mg, Pb в СО согласно ГОСТ 8.531.

В межлабораторной аттестации приняли участие аналитические лаборатории предприятий Украины, России и Казахстана

Определены метрологические характеристики стандартных образцов состава галлия. Полученные результаты проверены с точки зрения правильности выполнения измерений с учетом метрологических характеристик МВИ, используемых для контроля качества галлия на предприятиях.

Аттестованные характеристики (в ppm) приведены в таблице.

№ СО	Al	Fe	Si	Cu	Ni	Zn	Mg	Pb
СО01	0,03	0,04	0,10	18,8	0,012	0,002	0,01	28,4
СО02	0,02	0,03	0,10	0,08	0,015	0,003	0,01	0,05

РОЗРОБКА АЛГОРИТМУ СТВОРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТЬ НА ОСНОВІ МЕТАЛОКСИДНИХ МАТРИЦЬ І ГОСТЕВИХ НАНОАРХІТЕКТУР

Тельбіз Г.М., Кишеня Я.В., Манорик П.А

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України,
м. Київ; e-mail: g_telbiz@yahoo.com*

Одержання нанокompозитів з заданими властивостями і створення на їх основі функціональних матеріалів є нагальною проблемою сучасного матеріалознавства з погляду на їх якісно нові, не притаманні об'ємним матеріалам, сенсорні, оптичні та фотокаталітичні характеристики. Створення на основі нанокompозитів матеріалів для практичного застосування однак утруднено внаслідок метастабільності речовини в нанокристалічному стані. Алгоритмом вирішення цієї проблеми є нанокастінг, - просторово детермінована самоорганізація наноструктур в неорганічних пористих матрицях.

Сучасні вимоги до технології створення нанокompозитних матеріалів потребують збільшення реакційної здатності їх компонентів, зменшення часу їх взаємодії. Таким вимогам відповідає застосування в якості матриць тонких плівок, для яких характерна надлишкова поверхнева енергія, а обмеження на склад вихідних матеріалів умовами фазової рівноваги не є жорсткими. Нами розроблені основні технологічні принципи створення функціональних чутливих покриттів на основі тонких мезопористих плівок оксидів кремнію і титану, підходи до одержання на їх основі нанокompозитів різного функціонального спрямування на основі наноархітектур барвників, оксиду цинку, золота та срібла.

Показана можливість самоорганізації і росту наноструктур різної природи (наноархітектури барвників та металів) в каналах мезопористих матриць різної морфології (полікристали і тонкі орієнтовані плівки). Варіювання умов темплатного золь-гель синтезу та способів інкорпорування гостевих структур дозволяє одержати чутливі композитні покриття з самоорганізовано орієнтованими гостевими наноархітектурами.

Зокрема розроблена методика інкорпорування і росту наноструктур оксиду цинку в просторовій структурі мезопористих плівок. Проведено тестування одержаних нанокompозитних покриттів як чутливих елементів пьезорезонансних сорбційночастотних газових сенсорів. Встановлено сенсорний відгук на присутність в газовій фазі ізопропанолу, гексану, ацетону і парів води. Показано, що інтенсивність аналітичного сигналу є функцією від типу покриття і кількості аналіту, сорбованого на поверхні чутливого шару.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ С ФИКСИРОВАННЫМ ПОЛИАМИНОМ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Трофимчук А.К.¹, Лешенко В.М.¹, Лосев В.Н.², Дидух С.Л.²

¹*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
e-mail: aktrof@svitonline.com;*

²*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»,
г. Красноярск, Россия*

Развитие методов сорбционного концентрирования с целью определения микроколичеств неорганических и органических соединений определяет поиск и разработку новых типов сорбентов, в том числе и на основе неорганических оксидов с закрепленными на их поверхности органическими соединениями, обладающими комплексобразующими или ионообменными свойствами. К числу таких относятся супрамолекулярные сорбенты, имеющие на поверхности определенную «супраструктуру», образованную за счет межмолекулярных взаимодействий, способную при прохождении сорбционных процессов к созданию новых супрамолекулярных ансамблей и комплексов.

Для создания супрамолекулярных ансамблей на поверхности неорганических носителей удобно использовать дисперсные материалы, модифицированные полиаминами. При этом часть аминогрупп полимера взаимодействует с гидроксильной поверхностью за счет водородных связей, а оставшиеся «свободные» аминогруппы способны за счет водородной связи или электростатического взаимодействия удерживать на поверхности органические комплексобразующие реагенты.

Промежуточный слой между поверхностью неорганических материалов и реагентами из полимерных молекул, с помощью которых происходит закрепление органического реагента, препятствует его взаимодействию с поверхностью неорганической матрицы, что позволяет сохранить координирующую способность реагентов и их хромофорные свойства.

В работе иллюстрируется простота и широкие возможности целенаправленного и прогнозируемого создания супрамолекулярных сорбентов на основе неорганических оксидов с фиксированными комплексобразующими реагентами, что позволило разработать эффективные методики определения молибдена, вольфрама, алюминия, цинка, железа, кобальта, меди, палладия и других элементов в различных объектах.

ВИЛУЧЕННЯ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ГЕТЕРОПОЛІАНІОНІВ КРЕМНЕЗЕМАМИ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ АЛКІЛАМОНІЄВИМИ ГРУПАМИ

Трохименко О.М., Герда В.І., Зайцев В.М.

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка;
e-mail: trohimenko@univ.kiev.ua*

Об'єктом дослідження обрано аніоніти 3-(триметиламоній)-пропілкремнезем і октадецилдиметиламіно- γ -пропілкремнезем, що містять у своєму складі сильноосновні четвертинні амонійні групи. Вибір для модифікування кремнезему вказаних функціональних груп обумовлено тим, що стабільність іонних асоціатів тетраалкіламонію збільшується зі збільшенням іонного радіусу протиіону. Згадана властивість може сприяти підвищеній селективності досліджених матеріалів по відношенню до гетерополіаніонів порівняно з іншими аніонами. У даному дослідженні використано аніонообмінники з ковалентно закріпленими на поверхні кремнеземної матриці бромідної чи хлоридної солі сильної основи:



Досліджено вплив низки чинників (час контакту і співвідношення мас фаз, кислотності і температури середовища, концентрації деяких супутніх аніонів) на сорбційне вилучення окиснених та відновлених гетерополіаніонів з центральними атомами Si і Ge структури Кеггіна та гетерополіаніонів з центральними атомами P і As структур Кеггіна і Доусона октадецилдиметиламіно- γ -пропілкремнеземом і 3-(триметиламоній)-пропілкремнеземом з водних розчинів. Обговорено ізотерми сорбції. Показана можливість використання згаданих матеріалів для кількісного вилучення з водних розчинів гетерополіаніонів структури Кеггіна.

Запропоновано низку методик сорбційно-фотометричного визначення різних форм кремнію, фосфору та арсену в об'єктах довкілля після відповідної пробопідготовки з використанням октадецил-диметиламіно- γ -пропілкремнезему у вигляді відновлених гетерополікомплексів структури Кеггіна. Порівняно чутливість та селективність сорбційно-фотометричного визначення згаданих аналітів при використанні немодифікованих та модифікованих сорбентів з органічною та неорганічною матрицями.

ЩОДО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРОСТЕЖНОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ ТИТРИМЕТРИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ У ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

Тюхтіна М.В.

Національний науковий центр „Інститут метрології”,
м. Харків; e-mail: standard@metrology.kharkov.ua, crm-ua@ukr.net

Домінуючим методом визначення основного компоненту та домішок значної концентрації у хімічній промисловості лишається класичний титриметричний метод аналізу. У процесі титрування розчинів проб продуктів титровані розчини виконують функцію “міри” одиниці кількості речовини. Момент зрівняння кількості речовини у розчині проби, що титрується, з розміром кількості речовини, який відтворює доданий титрант, фіксується за зміною забарвлення, випадінням осаду, стрибком потенціалу тощо. У метрологічному розумінні цей метод відповідає “нульовому методу порівняння з мірою” (“метод урівноваження”).

Сучасна метрологія співставленості результатів різних лабораторій при вимірюванні тих самих розмірів фізичних величин досягає реалізацією концепції „метрологічної простежності” (*metrological traceability*) результатів – зв’язку результату (зі зазначеною невизначеністю) через послідовний ланцюг калібрувань з “*reference*”, яким може бути визначення одиниці вимірювання через її практичну реалізацію, або процедуру вимірювання, або еталон вимірювань (в хімії це *calibrator* або *certified reference material – CRM*) [1, 2]. Застосування реактивів (що не мають оцінки похибки чи невизначеності результатів вимірювань їх складу) у якості “установочних” речовин для визначення концентрації титрованих розчинів не забезпечує простежності до одиниць SI.

У світовій практиці CRM (у нас вони мають назву стандартні зразки, СЗ) складу чистих речовин, що мають призначення бути первинними еталонами, сертифікують “дефінітивними” (*definitive, primary*) методами [3, 4]. В Україні, на жаль, необхідного для цього прецизійного обладнання поки що немає.

Метою нашої роботи є розроблення системи первинних СЗ чистих хімічних речовин для титриметрії з отриманням (з достатньою точністю) розміру одиниці кількості речовини від створених NIST (США) CRM первинних еталонів та подальшого створення відповідної національної схеми такого передавання і методик атестаційних вимірювань СЗ.

1. ISO/IEC Guide 99:2007 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM).
2. De Bièvre P., Dybkaer R., Fajgelj A., Hibbert D. B. Metrological Traceability of Measurement Results in Chemistry (IUPAC Recommendations 2008). Draft Report IUPAC Tr-030.23 (Draft Final Document 2007-09-18).
3. Milton M.J.T., Quinn T.J. Primary methods for the measurement of amount of substance // Metrologia, 2001. – V. 38. – P 289-296.
4. Hässelbarth W. Primary reference materials for chemical composition analysis – Proposal for an operational definition // Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry, 1996. – V. 354. – N 3. – P. 263-265.

МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ИНДУЦИРОВАННЫМИ ФАЗАМИ НЕИОННЫХ ПАВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОМУТНЕНИЯ

Федорчук О.И., Куличенко С.А.

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
г. Киев; e-mail: beshirova@univ.kiev.ua*

Мицеллярная экстракция (МЭ) микрокомпонентов фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) является одним из распространенных методов разделения и концентрирования органических и неорганических субстратов. Метод основан на фазовом разделении водных растворов НПАВ при некоторой температуре – температуре помутнения (T_p). Фазообразование в таких системах стимулируется нагреванием растворов НПАВ (традиционная МЭ) и введением в растворы НПАВ индуцирующих добавок. Метод МЭ позволяет избежать недостатков традиционной экстракции органическими растворителями и улучшить параметры межфазового разделения и концентрирования субстратов. Однако, нагревание растворов при традиционной МЭ ограничивает круг потенциальных субстратов. Так, затруднительно концентрировать гидролизующие катионы металлов, гидрофобные биообъекты и фармацевтические препараты. Логическим развитием традиционной МЭ выступает низкотемпературная мицеллярная экстракция в присутствии индуцирующих добавок. Введение таких добавок позволяет понизить температуру помутнения растворов НПАВ и расширить за счет этого круг потенциальных субстратов.

В работе исследованы закономерности концентрирования нестероидных анальгетиков мицеллярными фазами неионного ПАВ Triton X-100 в присутствии индуцирующих добавок. Исследовано влияние концентрации добавок фенола, бензойной и салициловой кислот, НПАВ и pH, а также гидрофобности препаратов на параметры межфазового разделения парацетамола, аспирина, ибупрофена и др. Установлено, что эффективность мицеллярно-экстракционного извлечения высока для молекулярных форм субстратов и понижается для солевых форм. Показано, что увеличение гидрофобности фармацевтических препаратов приводит к возрастанию величины степени извлечения субстратов в модифицированную мицеллярную фазу.

На основании полученных данных предложены условия концентрирования изученных фармпрепаратов индуцированными и немодифицированными фазами неионного ПАВ для их дальнейшего определения методами ВЭЖХ или спектрофотометрии.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРОЦЕДУРЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ МЕТОДИК КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА С ВИЗУАЛЬНОЙ ИНДИКАЦИЕЙ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Холин Ю.В., Пантелеймонов А.В.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
г. Харьков; e-mail: kholin@univer.kharkov.ua*

Предлагаемый в литературе список метрологических характеристик методик качественного анализа с бинарным откликом (в частности, методик скрининга), является избыточными. Предлагается ограничиться такими характеристиками:

- а) интервал ненадежности – интервал концентраций аналита, в котором лишь для части идентичных проб приходят к положительному заключению о присутствии аналита;
- б) предел обнаружения – концентрация аналита, при превышении которой вероятность ложного заключения о его отсутствии меньше 1%;
- в) недостоверность обнаружения R – вероятность ошибки первого рода (ложного заключения об отсутствии аналита).

«Недостоверность» – аналог используемой в количественном анализе «неопределенности». Метрологические характеристики целесообразно определять по кривым эффективности, описывающим зависимость вероятности обнаружения аналита P от его концентрации c . Выражения для $P(c)$ находят аппроксимацией зависимости эмпирических частот обнаружения ($P^{\text{эмп}}$) от c с использованием нелинейного взвешенного метода наименьших квадратов (МНК). Недостоверность обнаружения $R=100 P(c)$, %.

Для 27 методик скрининга с визуальной индикацией аналитического сигнала испытан расширенный набор функций для аппроксимации зависимостей $P^{\text{эмп}}(c)$ (семь функций распределения случайных величин), а также проверена возможность использования метода моментов. Сделан вывод о том, что для практического использования достаточно применять функции экспоненциального и логистического распределений. Показано незначительное влияние на оценки метрологических характеристик разных способов назначения статистических весов для $P^{\text{эмп}}$. В силу нарушения предпосылок МНК, найденные этим методом подгоночные параметры аппроксимирующих функций могут не обладать оптимальными статистическими характеристиками. Для проверки устойчивости МНК-оценок их сравнили с робастными, которые находили с использованием алгоритмов теории нечетких множеств. Совпадение оценок обоих типов в пределах их погрешностей свидетельствует о правомерности использования более простого метода – нелинейного МНК.

В докладе специальное внимание уделяется вкладу отечественных ученых Н.П. Комаря, А.А. Бугаевского, А.Б. Бланка и других в развитие данного раздела химической метрологии.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЗОВАННОЙ СИСТЕМЫ «ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛ – ДИПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ»

Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М., Захария А.Н., Борисюк Н.А.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, e-mail: alexch@ukr.net*

Разработка простых, чувствительных и избирательных методов определения микроколичеств элементов-аналогов при их совместном присутствии с использованием предварительного концентрирования и разделения на оксигидратных сорбентах приобретает все большее значение в химическом анализе, особенно для редких и рассеянных элементов. При этом в основу сорбционного разделения таких элементов, как правило многозарядных, положена, с одной стороны, способность их в кислой области рН к мономерному гидролизу, а с другой стороны, сорбционная активность их равновесных ионно-молекулярных форм к поверхности оксигидратов с учетом кислотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы.

В работе с целью избирательного выделения микроколичеств $Al(III)$, $Ga(III)$, $In(III)$ при их совместном присутствии проведено исследование сорбционных свойств аэросила А-300 и его модифицированного аналога диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА – гидрофобность 99%) по отношению к ряду легкогидролизующихся элементов (ЛГЭ).

Сравнение результатов сорбции элементов-аналогов подгруппы алюминия с такими ЛГЭ, как $Ti(IV)$, $Bi(III)$, $Sb(III)$, $Fe(III)$, $Cr(III)$ на аэросилах А-300 и ДМХСА при варьировании рН, температуры и природы приповерхностного слоя, показало, что наблюдаемые различия в значениях рН максимумов сорбции для исследуемых элементов на поверхности ДМХСА связано с заменой гидратной оболочки на сольватную в процессе гидрофиллизации сорбента диполярным органическим растворителем. Анализ изотерм сорбции показал, что вновь организованный дополнительный сорбционно-экстракционный слой селективно извлекает из водного раствора при оптимальных рН только нейтральные гидроксоформы ЛГЭ. При этом сорбционное разделение обусловлено кинетическими и термодинамическими различиями в способности ЛГЭ к гидролизу, а также участием в сорбционных процессах гидрофобно закрепленного слоя диполярного растворителя. На основании этого показана принципиальная возможность использования ДМХСА для отделения микроколичеств Al от Ga и In в присутствии этанола и разделение Ga и In в присутствии ацетона при варьировании рН.

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Чеботарёв А.Н., Хома Р.Е., Топоров С.В., Малахова Н.М.

*Одесский национальный университет и. И.И. Мечникова,
г. Одесса; e-mail: alexch@ukr.net*

Гексаметилентетрамин (ГМТА) широко применяется в аналитической практике как компонент буферных систем. В настоящей работе разработана методика приготовления буферных растворов с заданным значением кислотности из водных растворов ГМТА и HCl различной концентрации. Установлено, что значение pH растворов и концентрации ГМТА и HCl, связаны между собой линейным уравнением типа:

$$\text{pH} = A_i - B_i \cdot \text{p}C_{\text{ГМТА}} - D_i/\text{p}C_{\text{HCl}}$$

где $\text{p}C_{\text{ГМТА}}$ и $\text{p}C_{\text{HCl}}$ – отрицательные десятичные логарифмы молярных концентраций ГМТА и HCl; A_i , B_i и D_i – соответствующие коэффициенты; во всех случаях величина достоверности аппроксимации $R^2 \geq 0,997$.

Показано, что разбавление буферных систем “ГМТА – HCl – H₂O” в тысячу раз, не приводит к заметному изменению кислотности исследуемых растворов. Предложена математическая модель, позволяющая прогнозировать буферную емкость (β) системы “ГМТА – HCl – H₂O” с учетом концентрации ГМТА:

$$\beta = 2,303 \left(\frac{K_w}{a_{\text{OH}^-}} \right) + a_{\text{OH}^-} + \frac{C_{\text{ГМТА}} K_w K_p}{(a_{\text{OH}^-} + K_w K_p)^2}$$

где K_w – константа диссоциации воды; $C_{\text{ГМТА}}$ – концентрация ГМТА, моль/л; K_p – константа протонизации ГМТА; a_{OH^-} – активность гидроксид-ионов, моль/л.

По результатам исследования стабильности водных растворов ГМТА от концентрации, температуры, времени, а также изучения взаимодействия их с водными растворами тетрафтороборной кислоты при разных концентрационных соотношениях разработана методика потенциометрического титрования водных растворов HBF₄ водными растворами ГМТА с целью ее количественного определения. Показано, что наибольшей стабильностью при комнатной температуре обладают водные растворы ГМТА в интервале концентраций 0,50÷1,00 М. Однако, для потенциометрического определения HBF₄, в качестве первичного стандарта рекомендуется использовать 0,10 М растворы ГМТА, так как в данном случае гидролиз комплексного тетрафтороборат-иона практически отсутствует, по сравнению с использованием водных растворов ГМТА с более высокой концентрацией.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Чмиленко Т.С.

*Днепропетровский национальный университет,
г. Днепропетровск; e-mail: analyticdnu@mail.ru*

Актуальной задачей аналитической химии является разработка чувствительных методов определения веществ на уровне ПДК и ниже. В последние годы аналитические определения, в которых в одной операции совмещено концентрирование и определение, совершенствуются, проводя аналитические реакции в организованных средах. В растворе создают супрамолекулярные ансамбли и наночастицы (нанореакторы) с характерными для них особенностями, вводя в систему дифильные молекулы поверхностно-активных веществ или молекулы-рецепторы, образующие с аналитом супермолекулярные системы по типу гость – хозяин.

Для развития этих методов продолжается поиск новых материалов и способов, позволяющих проводить локальное концентрирование и сближение аналитических реагентов путем преодоления несовместимости гидрофильных и гидрофобных компонентов аналитической реакции.

Этот подход развит с использованием полимерных материалов – полиэлектролитов. Мы показали, что, с одной стороны, полиэлектролиты при создании организованных супрамолекулярных систем занимают промежуточное положение между ПАВ и молекулами-рецепторами, а с другой – их введение в растворы обуславливает протекание процессов, во многом аналогичных методам абсорбционной иммобилизации красителей на высокодисперсных кремнеземах.

Исследованы полиэлектролиты различной природы: неионогенные (ПВПД), дифильные: катионные (ПГМГ) и амфотерные (ПС), рассмотрены физико-химические механизмы процесса структурообразования в системах, связь структуры, физико-химических свойств и механизмов функционирования в растворе молекулярных и надмолекулярных структур различных уровней организации. Установлено влияние полиэлектролитной матрицы на стабильность красителя в растворе, аналитическую форму и процесс агрегации. Подобраны условия для определения, как самих полиэлектролитов, так и неорганических ионов.

Приведены и обсуждены факты, подтверждающие образование в полиэлектролитных аналитических системах организованных молекулярных и надмолекулярных структур, а также факты, подтверждающие эффекты самосборки, самоорганизации красителей в растворе. Показана перспективность использования полиэлектролитов в качестве эффективных модификаторов в разработке методик анализа.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н.

*СКТБ с ОП Физико-химического института им. А.В. Богатского
НАН Украины, г. Одесса; e-mail: sctb@rambler.ru*

В соответствии с Государственной программой развития эталонной базы на 2006-2010 годы СКТБ ФХИ НАН Украины выполнена разработка 18 типов стандартных образцов (СО) состава карбоновых кислот: муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, капроновой, энантовой, каприловой, пеларгоновой, каприновой, ундекановой, лауриновой, тридекановой, миристиновой, пентадекановой, пальмитиновой, маргариновой, стеариновой. СО состава карбоновых кислот С1-С11 предназначены для метрологического обеспечения методик анализа сточных вод и атмосферного воздуха, СО состава карбоновых кислот С12-18 предназначены для метрологического обеспечения методов анализа масложировой продукции. Поскольку жирные кислоты с нечетным числом атомов углерода не встречаются в природе, СО состава тридекановой, пентадекановой и маргариновой кислоты могут быть использованы в качестве внутренних стандартов в хроматографических методах анализа масел и жиров.

Разработка стандартных образцов состава включала этапы очистки исходных веществ, идентификации, установления массовой доли основного вещества, оценки погрешности результатов аттестации. Аттестация материала СО проведена с привлечением комплекса методов, а именно титриметрии и газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) в виде свободных кислот и их дериватов. Свободные кислоты анализировали методом ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором на колонке с неподвижной фазой Карбовакс 20М. Для улучшения аналитических характеристик проводили термическое модифицирование неподвижной фазы. Карбоновые кислоты анализировали также в виде метиловых эфиров на колонке, заполненной носителем Хроматон-супер с 5% неподвижной фазы OV-17. На основании проведенных исследований в качестве дериватизирующего агента был выбран диазометан.

Для оценки массовой доли основного вещества использован также метод неводного кислотного-основного титрования с потенциометрической индикацией точки эквивалентности. Сочетание вышеперечисленных методов позволяет минимизировать систематическую составляющую погрешности аттестации СО.

ЕКСТРАКЦІЯ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ І ДЕЯКИХ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ ІЗ ПОЛІФОСФАТНИХ, СУЛЬФАТНИХ І РОДАНІДНИХ РОЗЧИНІВ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ЇЇ В АНАЛІЗІ

Шевчук І.О., Добридин О.В.

*Донецький національний університет,
м. Донецьк; e-mail: analit@dongu.donetsk.ua*

Пошук нових екстрагентів з аніонообмінними функціями має значення для розробки експресних і точних методів аналізу сполук рідкісноземельних та кольорових металів. В основу вибору таких екстрагентів покладено такі фундаментальні характеристики іонних асоціатів, як стеричні утруднення атомів азоту, розподіл зарядів в комплексних сполуках та ін. Ці питання практично мало вивчені при виділенні сполук рідкісноземельних та кольорових металів із поліфосфатних, сульфатних та роданідних розчинів. Попередньо встановлено, що ефективними екстракційними реагентами можуть бути нові сполуки солей четвертинних амонієвих основ. У зв'язку з цим вивчення асоціатів та солей четвертинних амонієвих основ із стерично утрудненими атомами азоту, розробка експрес-методик на основі цих теоретичних досліджень є актуальною проблемою. Для експериментальної роботи були вибрані екстракційні реагенти з різним ступенем екранізації: четвертинні амонієві солі (ЧАС), солі третинних, вторинних та первинних амінів. Як ліганди використали роданід-, поліфосфат-, та сульфат-аніони, які утворюють з вивченими катіонами металів різнозарядні комплексні сполуки. Вперше вивчена екстракція роданідних комплексів Co(II) , Mo(V) , Zn(II) , Ti(IV) , Fe(III) , UO_2^{2+} , Cr(III) , Bi(III) реагентом з підвищеною екранізацією атомів азоту – роданідом трицетилтретбутиламонію. Реагент має малу розчинність у водних розчинах і здатен вибірково вилучати сполуки металів. Встановлено склад сполук ітрію(III) і церію(III), що екстрагуються з циклогексафосфатних розчинів. Розраховано концентраційні константи рівноваги реакції екстракції циклогексафосфатних комплексів РЗЕ. Для ітрію(III) $\lg K_{\text{ex}} = 7,8 \pm 0,10$; для церію(III) $\lg K_{\text{ex}} = 7,77 \pm 0,14$. Вивчена екстракція циклогексафосфатних комплексів Y(III) , Ce(III) , Yb(III) рідким аніонообмінником – розчином триметилцетиламонію броміду у суміші керосин – гексоловий спирт. Розроблена методика екстракційно-атомно-абсорбційного визначення ітербію в ілі. Методика відрізняється високою чутливістю і точністю. Межа визначення дорівнює $2,5 \cdot 10^{-6}\%$, відносне стандартне відхилення не перевищує 0,05. Розроблена методика екстракційно-комплексометричного визначення суми РЗЕ у мінеральній сировині. Суттєво скорочено час аналізу у порівнянні з гравіметричним оксалатним методом з двох діб до 2,5 годин. Методика впроваджена у практику в Донецькому державному науково-дослідному і проектному інституті кольорових металів. Отримано акт про впровадження.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОСТРОЕНИЯ ШКАЛЫ СРАВНЕНИЯ В ВИЗУАЛЬНОМ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Экспериандова Л.П., Химченко С.В.

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
г. Харьков; e-mail: eksperand@isc.kharkov.com*

Обычно шкалу сравнения для визуального колориметрического анализа готовят в соответствии с рядом, построенным в порядке геометрической прогрессии. Только при ее использовании относительная погрешность (Δ) остается равномерной по всей цветовой шкале (Комарь, 1958). Чаще всего коэффициент такой прогрессии $q = 2$. В этом случае, если ряд начинается с 1, $\Delta = 0.5; 0.25; 0.25; 0.25; 0.25; 25; \dots$.

Нами в качестве ряда для построения шкалы сравнения предложен ряд Фибоначчи, в котором каждый последующий член равен сумме двух предыдущих. Коэффициент такой прогрессии $q = 1.62$, число Фибоначчи, всемирно известное число «Фи». В этом случае, если ряд начинается с 1, $\Delta = 0.5; 0.25; 0.3; 0.3; 0.3; 0.3; \dots$. Использование ряда Фибоначчи ($q = 1.62$) для построения шкалы вместо традиционного ($q = 2$) приводит к существенному уменьшению абсолютной погрешности, а относительная погрешность остается практически такой же.

Применимость ряда Фибоначчи для построение шкалы была проверена на визуальном тест-определении перхлоратов в виде их ионных ассоциатов с тионином, сорбированных на пенополиуретане. Оказалось, что $\approx 90\%$ из 80 наблюдателей дали положительную оценку; такая вероятность «попаданий» соответствует требованиям, предъявляемым к тест-анализу. Можно отметить, что шкала, в основании которой лежит ряд с $q = 1.5$, оказалась неработоспособной.

Показано, что применение шкалы сравнения на основе ряда Фибоначчи позволяет в 2-3 раза повысить чувствительность визуального сорбционно-колориметрического тест-определения по сравнению с определением, где для шкалы традиционно используется ряд, в котором $q = 2$.

МЕТОДИ АНАЛІЗУ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ КОМПЛЕКС «АРОМА-34» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПАУ

Авраменко Н.А., Диордица В.А., Левенец В.В.,
Омельник А.П., Усиков Н.П.

*ИФТТМТ ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков; e-mail: levenets@kipt.kharkov.ua*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), широко распространенные в окружающей среде и обладающие высокой токсичностью, давно являются объектом мониторинга. Низкие концентрации этих загрязняющих веществ в объектах окружающей среды требуют использования чувствительных методов анализа.

В ИФТТМТ ННЦ ХФТИ создан измерительный спектрально-люминесцентный комплекс «АРОМА-34» для определения содержания ПАУ с использованием метода квазилинейчатых спектров люминесценции в твердых растворах при температурах жидкого азота. Комплекс обеспечивает проведение измерений излучения в диапазоне 200-1000 нм (УФ, видимый и начало ближнего ИК диапазона).

В состав комплекса входят: ультрафиолетовый источник возбуждающего излучения ДРТ-230; стеклянный сосуд Дьюара; два монохроматора МДР-23; фотоэлектронные умножители типа ФЭУ-100 и ФЭУ-62; источники питания; контроллер связи и управления с помощью ПК блоков питания, исполнительных механизмов и регистрации сигнала; регистрирующие блоки и ПК. Первым монохроматором на образце фокусируется спектральная полоса возбуждения от источника. Индуцированное и рассеянное излучение регистрируется на выходе второго монохроматора с полным исключением фоновой засветки от случайных источников. Скорость сканирования - 0,2-80 нм/мин. с минимальным шагом при измерении - 0,0033 нм. Для очень малых концентраций на уровне предела обнаружения предусмотрено оперативное увеличение времени экспозиции на каждом шаге сканирования и увеличение чувствительности к сигналу. Погрешность определения составляет не более 6%, а предел обнаружения для загрязнителя I класса опасности бенз(а)пирена – 10^{-10} г/мл.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИТРАТОВ КЛОМИФЕНА И ТАМОКСИФЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ Eu(III)

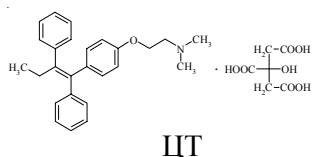
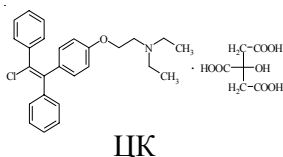
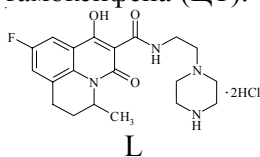
Александрова Д.И., Скрипинец Ю.В.,
Егорова А.В., Антонович В.П.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
г. Одесса; e-mail: yegorova@interchem.com.ua

Однородно- и разнолигандные комплексы лантанидов (Ln) с различными лекарственными препаратами широко применяют в качестве аналитических форм для определения лиганда – сенсibilизатора люминесценции центрального иона.

Нами обнаружена возможность использования таких аналитических форм для определения солей органических оснований, катионы которых не взаимодействуют с Ln(III), но анионы усиливают или тушат люминесценцию комплекса Ln(III) – сенсibilизатор.

В данной работе установлено, что интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) комплекса Eu(III) с одним из амидов гидроксихинолин-2-карбоновой кислоты (L) существенно увеличивается как в присутствии индивидуальных цитрат-ионов, так и под влиянием цитратов кломифена (ЦК) и тамоксифена (ЦТ).



Установлены оптимальные концентрационные и кислотно-основные условия образования комплексов Eu-L и Eu-L-цитрат-ион, определены их спектрально-люминесцентные характеристики. Показано, что растворители, поверхностно-активные вещества и донорно-активные добавки существенно не влияют на интенсивность люминесценции комплекса Eu-L-цитрат-ион.

В оптимальных условиях образования новой аналитической формы – разнолигандного комплекса Eu:L:цитрат-ион = 1:1:2 (рН 7.0-7.5, $C_{\text{Eu}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{L}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) $I_{\text{люм}}$ пропорциональна концентрациям ЦК и ЦТ в интервалах 1.0–18.0 мкг/мл. Предел обнаружения ЦК и ЦТ 0.3 мкг/мл. Разработаны простые, экспрессные и высокочувствительные методики люминесцентного определения ЦК и ЦТ в таблетированных лекарственных формах «Клостилбегит» и «Тамоксифен», соответственно, с удовлетворительной сходимостью ($S_r = 0.034-0.048$; $n=3$; $P=0.95$). Правильность получаемых результатов проверена методом «введено-найдено».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЦЕТАМИДНЫХ ГРУПП В ХИТИН-ГЛЮКАНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ВЫСШИХ ГРИБОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Артамонова С.Д., Шарнина Ф.Ф., Морозова Т.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
г. Москва, e-mail: svetlana.artamonova@gmail.com;*

Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола

В технологии получения и в практическом применении хитинсодержащих полимеров немаловажной задачей является оценка их качества, состава и свойств. Метод ИК-спектрометрии успешно применяется для определения степени ацетилирования (СА) и степени кристалличности полисахаридов, в частности, хитина панцирей ракообразных. Цель данной работы – установить возможность применения этого метода для определения хитиновых фрагментов в хитин-глюкановом комплексе (ХтГК) высших грибов.

В качестве объекта исследования были выбраны образцы ХтГК, выделенные с использованием разработанных нами четырех- и трех-стадийной методик, а также ХтГК, полученные путем «жесткого» метода Шолля [1] и «мягкого» метода Феофиловой [2].

Проведен анализ методов определения СА хитина ракообразных методом ИК-спектроскопии и предложены три способа [3, 4] определения хитина в ХтГК высших грибов, основанные на сопоставлении различных характеристичных полос в ИК-спектре. Наилучшие результаты для ХтГК, сопоставимые с результатами, полученными методом ПГХ и химическим методом по D-глюкозамину, достигнуты при определении СА путем соотношения характеристических полос A_{1320} и A_{3459} :

$$CA = \frac{A_{1320} - 0,03146}{0,00226} A_{3459}$$

1. Губен И. Методы органического синтеза. М.: Госхимиздат, 1934. Т.3.
2. Феофилова Е.П., Терешина В.М., Меморская А.С. // Микробиология. 1995. Т. 64. № 1. С. 27.
3. Brugnerotto J., Lizardi J. // Polymer. 2001. 42. 3569-3580.
4. Julian G., Domszy, George A.F. // Macromol. Chem. 1985. 186. 1671-1677.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СЫРЬЕ И МОНОКРИСТАЛЛАХ ДИГИДРОФOSФАТА КАЛИЯ

Бабич Г.А., Кисиль Е.П., Филиппович Л.И.

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
г. Харьков; e-mail: kasil@isc.kharkov.com*

Кристаллы дигидрофосфата калия (KDP) широко используются в различных приборах управления лазерным излучением. Среди факторов, влияющих на процессы роста и совершенство получаемых кристаллов, одним из наиболее важных является примесный состав сырья и самих кристаллов.

Для анализа KDP наиболее часто используются различные варианты атомной спектрометрии, которые позволяют проводить прямое определение большого числа микропримесей на уровне $10^{-5} \dots 10^{-4}$ мас. %. В последнее время возникла необходимость определения некоторых тяжелых металлов в KDP, причем на более низком уровне содержаний. Среди высокоэффективных и надежных методов анализа неорганических функциональных материалов определенными преимуществами обладает инверсионная вольтамперометрия, превосходящая многие аналитические методы по чувствительности и точности определения амальгамо-образующих металлов, в частности, Zn, Cd, Pb, Bi и Cu.

Для выбора условий инверсионно-вольтамперометрического определения указанных металлов в KDP измерения токов их анодного окисления на стационарном ртутном электроде клапанного типа (РЭКТ) проводили с помощью полярографа типа ПЛС, используя трехэлектродную систему в переменноточковом варианте и режиме полярографирования «Накопление». Фоновым электролитом служил водный раствор самой матрицы (с оптимальной концентрацией KDP: 0,1–0,8 моль/дм³), который обладает слабокомплексообразующими свойствами и обеспечивает широкий рабочий диапазон потенциалов (1,5 В). Было показано, что в этом диапазоне возможно получать на одной вольтамперной кривой «спектр» пиков при потенциалах –0,93, –0,53, –0,35, –0,03 и +0,05 В (отн. хлоридсеребряного электрода), соответственно. Оптимизация условий поляризации РЭКТ и операционных параметров позволила подобрать условия регистрации вольтамперных кривых, исключая взаимное влияние изученных элементов при соотношениях их концентраций: 4000:1 (Zn и Cd), 100:1 (Cd и Pb) и 1:10 (Bi и Cu). Предложена достаточно простая и экспрессная методика одновременного определения Zn, Cd, Pb, Bi и Cu на уровне $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-5}$ мас. % в KDP, не требующая предварительных операций их разделения и концентрирования.

ВИКОРИСТАННЯ АЗОБАРВНИКІВ ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЙНОГО РОЗДІЛЕННЯ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ НІТРОБЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ

Базель Я.Р., Гнида М.П., Кравчук Р.Б.

*Ужгородський національний університет,
м. Ужгород, e-mail: bazel1956@mail.ru*

В літературі відоме обмежене число методів, придатних для визначення нітробензойних кислот. В той же час представники цього класу органічних речовин достатньо широко використовуються в промисловості та хімії. Нами показана можливість використання азобарвників (АБ) похідних імідазолію (комерційні назви Basacryl Rot X-GRL, Basacryl Rot X-BL, Basacryl Gelb 5RL) для одночасного екстракційного розділення та спектрофотометричного визначення 3,5-динітробензойної (ДНБК), 2-, 3- та 4-мононітробензойних кислот (НБК). Дослідження протолітичних та спектрофотометричних властивостей барвників показало, що вони характеризуються достатньо високою інтенсивністю забарвлення ($\epsilon=(2,4\div 3,2)\cdot 10^4$) в широких межах зміни кислотності середовища і за цими властивостями щонайменше не поступаються іншим відомим катіонним барвникам.

Основою розроблених методів є утворення НБК та АБ сполук типу іонних асоціатів (ІА), які здатні вилучатись хлороформом. В той же час різниця в розподілі електронної густини в НБК та АБ, а звідси і різниця в їх хімічних властивостях, обумовлюють різні умови утворення ІА. В загальному випадку можна вважати, що для утворення ІА у водній фазі необхідно створити умови домінування його складових: аніону НБК (A^-) та катіону барвника (R^+). Так як використані барвники можуть проявляти властивості амфолітів, а НБК є достатньо слабкими органічними кислотами, то стає зрозумілим, що одним з основних факторів, який впливає на можливість екстракційного розділення і визначення НБК, є створення оптимального значення рН середовища. Окрім цього, важливими є підбір оптимального реагенту, концентраційні та кінетичні фактори. За екстракційною здатністю НБК можна розмістити в ряд: ДНБК>3-НБК>4-НБК>2-НБК. Окрім того, якщо мононітробензойні кислоти вилучаються тільки барвником Basacryl Red X-GRL, то ДНБК – всіма трьома реагентами. Це дозволяє проводити екстракційне розділення та спектрофотометричне визначення НБК в сумішах. Встановлені важливіші хіміко-аналітичні та метрологічні характеристики розроблених методик екстракційно-спектрофотометричного визначення НБК (межа визначення, лінійність калібрувальних залежностей, коефіцієнти селективності та ін.).

ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНИ КАТІОННИМИ БАРВНИКАМИ. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИЙ ТА ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ (З ВИКОРИСТАННЯМ ІСЕ) ВАРІАНТИ

Базель Я.Р.^{1,2}, Кулакова Т.А.¹, Студеняк Я.І.¹, Вереш С.С.¹,
Сербін Р.², Андрух В.²

¹Ужгородський національний університет,
м. Ужгород, e-mail: bazel1956@mail.ru;

²Університет П.Й. Шафарика, м. Кошице, Словачія

Широке використання платини в електротехнічній, хімічній, металургійній, фармацевтичній промисловості, а також медицині, ювелірній справі, нанотехнологіях є передумовою інтересу до розробки методів її визначення. Більшість відомих методів визначення передбачають необхідність достатньо складних процедур попереднього відділення та концентрування платини. Для цього найчастіше використовується сорбція, співосадження, екстракція, хлорація, а також деякі електрохімічні методи. Вказані техніки можуть поєднуватись з нейтронно-активаційним аналізом, хроматографією, різними варіантами спектроскопічних методів. В даній роботі показана ефективність використання деяких катіонних барвників (КБ) для екстракційного відділення, концентрування та спектрофотометричного визначення платини у вигляді тіоціанатних комплексів. При дослідженнях ми зіткнулись з особливістю систем за участю платини, зокрема, інертністю її комплексів. Тому оптимізувати умови утворення та екстракції сполук платини вдалось лише комбінацією таких факторів, як введення донорно-активного розчинника, нагрівання (або ж УФ-обробка проби), підбір ефективного барвника, екстрагента та ін. При встановлених оптимальних умовах молярні коефіцієнти поглинання екстрактів сполук платини з тіоціанат-іонами та астрафлосином FF становлять $(8.1-13.3) \cdot 10^4$. Одноразовою екстракцією ароматичними вуглеводнями чи естерами оцтової кислоти платина вилучається на 84-96%. Регулюючи відношення об'ємів водної та органічної фаз в межах (1-50):1, можна проводити одночасне екстракційне розділення, концентрування і визначення до 2 мкг/л платини. Показана також можливість створення на основі виділених сполук платини з КБ мембран ІСЕ. Проведено оптимізацію складів мембрани, внутрішніх та зовнішніх розчинів, встановлені електрохімічні та хіміко-аналітичні властивості створених електродів. Розроблені нові методики спектрофотометричного та іонометричного визначення платини, що дозволяють визначати платину в присутності багатьох елементів, в тому числі Cu, Cd, Ag, Pb, Pd, Ir, Rh, Ru. Методики використано для аналізу модельних сумішей та фармацевтичних препаратів.

Дана робота була виконана за підтримки грантових агенцій VEGA (проект N 1/4450/07) та MVTS (проект Mad'/Ukr/SR/UPJS07) Словацької Республіки.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С БОЛЬШИМИ И МАЛЫМИ ПЛОЩАДЯМИ ПРИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЙОДИД-ИОНОВ

Белик В.М.¹, Дрозд А.В.²

¹ГП “Харьковстандартметрология”

г. Харьков, e-mail: valentina.m.belik@univer.kharkov.ua;

²Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,

г. Харьков, e-mail: drozd@univer.kharkov.ua

Актуальность проблемы определения йодидов подтверждается существующими национальными программами и международными соглашениями о профилактике йододефицитных заболеваний, составляющая часть которых – контроль за содержанием йода в пищевых продуктах и объектах окружающей среды. Поскольку часто йодидам сопутствуют бромиды, то возникает необходимость определения йодидов в присутствии бромидов. Следовательно, необходимо наличие селективных и высокочувствительных методик при мониторинге йода в различных объектах.

Решение поставленной задачи предлагается с использованием двух методов – кулонометрического и спектрофотометрического.

Обсуждаются варианты спектрофотометрического определения йодид-ионов при использовании предварительного электрохимического окисления на платиновых электродах с малой ($S \sim 2.25 \text{ см}^2$) и большой ($S \sim 75 \text{ см}^2$) площадью поверхности при потенциалах рабочего электрода 0.75 В и 1.10 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Фоновый электролит – 0.1 М раствор HClO_4 . В ходе электрохимического окисления получали йод (или йодат, который затем восстанавливали до йода избытком йодида). Далее определяли его спектрофотометрически по реакции с флуоресцеином.

Изучено поведение бромид-ионов при 0.75 В и 1.10 В.

В случае использования рабочего электрода с $S \sim 2.25 \text{ см}^2$ определение йодидов возможно в диапазоне $(4-12) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, среднеквадратичная погрешность определения составляет $7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. При применении рабочего электрода с $S \sim 75 \text{ см}^2$ рабочий диапазон определения йодидов составляет $(0.5-10) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, при этом стандартное отклонение равняется $7 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Определение йодид-ионов с использованием их электрохимического окисления на платиновом электроде с $S \sim 75 \text{ см}^2$ при 1.10 В в присутствии бромид-ионов позволяет снизить диапазон определения до $2.4 \cdot 10^{-7} - 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, с оценочным относительным стандартным отклонением от 33 % до 2.2 %. Не мешает присутствие бромидов до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОФЛОКСАЦИНА И ЛОМЕФЛОКСАЦИНА ПРИ СОВМЕШТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Бельтюкова С.В., Ливенцова Е.О.

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
г. Одесса, e-mail: nauka@osoft.odessa.ua*

Офлоксацин и ломефлоксацин относятся к антибиотикам оксохинолонового ряда и находят широкое применение в медицинской и ветеринарной практике. Производство этих препаратов сопровождается образованием загрязненных сточных вод, которые поступают в городскую канализацию и подлежат, чаще всего, биологической очистке. Так как антибиотики, попадающие в сточные воды, ингибируют процесс биологической очистки, необходимы методики, позволяющие достаточно быстро и надежно контролировать содержание этих препаратов в сточных водах фармпредприятий.

Целью данной работы являлась разработка методики определения офлоксацина и ломефлоксацина при совместном присутствии методом тонкослойной хроматографии. Были выбраны оптимальные условия и режимы хроматографирования. Однако добиться разделения фторхинолонов ни в одной из исследованных подвижных фаз не удалось. Наиболее оптимальной выбрана система метанол : раствор аммиака 25%-ный: этилацетат: ацетонитрил (1:1:2:1), в которой отсутствует эффект размывания пятен, но величины подвижностей исследуемых фторхинолонов оказались одинаковыми ($R_f = 0,65$) и разделения пятен на пластике не происходит. Для дифференцированного обнаружения офлоксацина и ломефлоксацина на пластинке нами использованы различные спектроскопические свойства комплексов этих препаратов с ионами лантанидов.

Исследуемые антибиотики образуют с ионами лантанидов комплексные соединения с соотношением компонентов 1:2, в которых осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от молекулы офлоксацина на ион Tb(III), а в случае ломефлоксацина – на ион Eu(III). В связи с этим для идентификации антибиотиков на пластинке нами предложено использовать в качестве проявляющих два раствора: для обнаружения офлоксацина – раствор хлорида Tb(III), для обнаружения ломефлоксацина – хлорида Eu(III). При облучении пластинки УФ светом ртутной лампы со светофильтром УФС-2 ($\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм) офлоксацин детектируется по зеленому свечению иона Tb(III), ломефлоксацин – по красному свечению иона Eu(III).

Точность определения проверена методом статистической обработки результатов анализа. Величина относительного стандартного отклонения составляет 0,05-0,07.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИПРОФЛОКСАЦИНА В МОЛОКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Бельтюкова С.В., Малинка Е.В., Ливенцова Е.О.

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
г. Одесса, e-mail: onahtan@yandex.ru*

Ципрофлоксацин относится к антибиотикам фторхинолонового ряда и широко применяется при лечении не только человека, но и животных. В связи с этим возникает возможность попадания остаточных количеств этого препарата в пищевые продукты, в том числе, в молоко. Для определения антибиотиков хинолонового ряда предложены в основном достаточно дорогостоящие методы высокоэффективной жидкостной хроматографии, обращённой фазовой хроматографии, хроматомасс-спектрометрии. В связи с этим разработка более простых методик определения является весьма актуальной.

Показана возможность использования сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III) с ципрофлоксацином для определения последнего в коровьем молоке. Ципрофлоксацин образует с ионом Tb(III) комплексное соединение с соотношением компонентов 1:2, в котором осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида. Наибольшая интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) иона Tb(III) в комплексе наблюдается в нейтральных растворах. Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) вызывают значительное возрастание $I_{\text{люм}}$ от 120 до 200 раз. Усиление аналитического сигнала объясняется внутрисферной координацией АПАВ, уменьшением степени гидратации иона лантанида и, соответственно, уменьшением безызлучательных потерь энергии возбуждения. Интенсивная люминесценция Tb(III) в комплексе с ЦФ сохраняется на твердой матрице, в частности, в слое сорбента на хроматографической пластинке. С целью выбора оптимальных условий и режимов хроматографирования исследован ряд неподвижных фаз, различающихся по своим свойствам. Наилучшим оказалось применение хроматографических пластинок марки Sorbfil. В качестве оптимальной элюирующей системы выбрана следующая: метанол – 25%-ный раствор аммиака – этилацетат – ацетонитрил в соотношении 1:1:2:1. В качестве проявляющего использован раствор хлорида тербия(III) в присутствии тетрадецилсульфата натрия и триоктилфосфиноксида, который также приводит к увеличению $I_{\text{люм}}$.

Мешающее влияние белковых компонентов молока устраняли их предварительным осаждением щавелевой кислотой с последующей экстракцией антибиотика хлороформом.

На основании проведенных исследований разработана методика определения ципрофлоксацина в образцах коровьего молока. Предел обнаружения составляет 0.005 мкг.

ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТРИПТОФАНУ

Білаш О.М., Кукоба А.В.

Лабораторія аналітичної оптихемотроніки,
Харківський національний університет радіоелектроніки,
м. Харків; e-mail: rzh@kture.kharkov.ua

Серед трьох природних амінокислот з люмінесцентними властивостями триптофан (Trp) має найбільш довгохвильовий спектр (енергія збудження $e''4eV$). Саме тому для розробки прямого електрохемілюмінесцентного (ЕХЛ) методу визначення амінокислот ми зупинились на Trp. Всі досліді проводились у ДМФА, бо в цьому розчиннику механізм ЕХЛ має менше ускладнень, ніж у воді. Дослідження Trp показали, що тільки його катіонна форма електрохімічно активна. Відповідні хвилі струму електроокислення з'являються тільки при підкисленні розчину (потенціал напівхвилі 1,32В відносно Ag/AgCl). Жодна з форм Trp не відновлюється в ДМФА, тому відповідний донор електрону для збудження ЕХЛ може бути отриманий лише в реакції з сореагентом. Нами був застосований новий сореагент R. Результати досліджень модельного розчину, що складався з ДМФА + 0,05М Bu_4NClO_4 + 1мМ $HClO_4$ + 1мМ сореагенту R + 1мМ Trp, наведені на рис 1. Ці дані свідчать, що пряме ЕХЛ визначення Trp можливе - струм окислення Trp на обертовому дисковому електроді $\varnothing 2$ мм співпадає з емісією ЕХЛ. Мала амплітуда ЕХЛ може бути пояснена реабсорбцією та поглинанням ЕХЛ Trp (максимум спектру $\sim 355nm$) розчинником і склом сенсора. Для збільшення аналітичного сигналу було вирішено застосувати люмінофор флуорантен – батохромний трансформатор спектру. Електроокислення флуорантену починається з 1,5В і не заважає визначенню Trp. Результати ЕХЛ визначення Trp при введенні в модельний розчин 1мМ флуорантену наведені на рис. 1б. Як видно з порівняння рис. 1 та 2, ЕХЛ збільшилась завдяки трансформації спектру майже на три порядки.

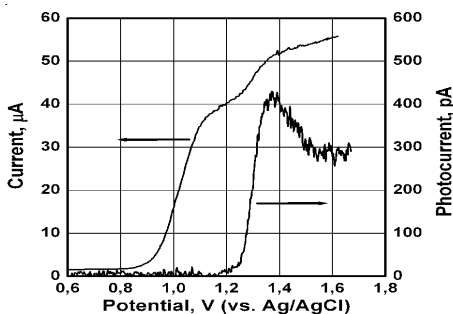


Рис. 1

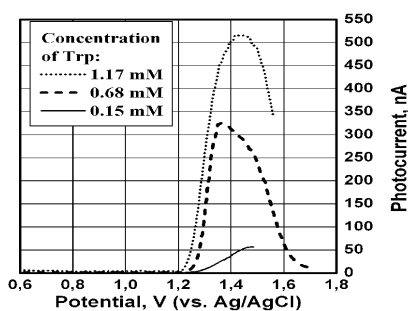


Рис. 2

Робота виконана за програмою міжнародного проекту GE77 Українського науково-технологічного центру, керівник – проф. Рожницький М.М.

БІОХІМІЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ ІНГІБІТОРІВ ХОЛІНЕСТЕРАЗ

Блажеєвський М.Є., Дядченко В.В.

*Національний фармацевтичний університет,
м. Харків, e-mail: Blazejowski@ukr.net*

Сумарне визначення токсикантів без попередньої підготовки проби та обладнання убачається особливо важливим і актуальним під час здійснення екологічних та природоохоронних досліджень, санітарної та токсикологічної експертизи, у ветеринарії. Тестові пристрої, як правило, прості у виготовленні і експлуатації, достатньо економічні за умов серійного виробництва і є засобами первинного контролю (наявності) токсиканту в аналізованій пробі. Так, антихолінестеразний тест як засіб первинного контролю природних вод на вміст фосфорорганічних пестицидів рекомендований для використання у сусідній Російській Федерації. Нами опрацьований новий тестовий пристрій з візуальною індикацією для виявлення мікрокількостей сполук антихолінестеразної дії, а саме фосфорорганічних та карбаматних пестицидів у питній воді, рослинній сировині та м'ясі. Його перевагами є підвищення вибірковості, скорочення тривалості аналізу і зменшення об'єму проби, спрощення процедури та інтерпретації результатів, які дають підставу рекомендувати запропонований сенсор для використання в польових і лабораторних умовах як засіб експресного первинного контролю забрудненості об'єктів навколишнього середовища пестицидами антихолінестеразної дії. Тестовий пристрій являє собою стандартний набір реактивів (препарат холінестерази з кінської сироватки КФ 3.1.1.8, фосфатний буфер, ацетилхоліну хлорид, гідроперит, тест-смужки «ГЕМО-ФАН» (Чехія)) і полістироловий планшет для імунологічного аналізу, у чарунки якого послідовно вносять розчин холінестерази у фосфатному буфері і пробу інгібітора або дистильовану воду (контрольний дослід). Інкують впродовж 30 хв при +38°C. Потім до суміші у кожен чарунку додають розчин субстрату ферментної реакції – ацетилхолін і знову витримують ще 20 хв за тих же умов. Після цього добавляють гідроген пероксид. Наявність інгібітора в пробі встановлюють візуально за інтенсивністю синього забарвлення тест-смужки у порівнянні до такого забарвлення у контрольному досліді. Посиніння смужки обумовлене утворенням продукту під час взаємодії ароматичного аміну з генерованою в попередній реакції пергідролізу (реакція ацетилхоліну з надлишком гідроген пероксиду) наацетатною кислотою. Зазвичай тестовий пристрій дозволяє виявляти пестициди без попереднього концентрування проб в межах 0,1-5 ГДК. Показано, що основні компоненти питної води, а також такі рослинних матриць при концентраціях, в яких вони можуть бути присутні у ацетонових екстрактах, помітно не впливали на інгібіторну дію пестицидів (діазинон, фозалон, карбофос).

МОДЕЛЮВАННЯ УТРИМУВАННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ РОЗДІЛЕННЯ У МІЦЕЛЯРНІЙ РІДИННІЙ ХРОМАТОГРАФІЇ

Бойченко О.П., Логінова Л.П.

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
м. Харків; e-mail: boichenko@univer.kharkov.ua*

Динаміка розвитку міцелярної рідинної хроматографії (МРХ) є чи не найбільш яскравим прикладом успішності застосування в хімічному аналізі нанорозмірних організованих систем – міцелярних розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР). Вдосконалення методу пов'язане як з хімічною проблематикою – пошуком та вивченням нових хроматографічних фаз, так і з розробкою та впровадженням сучасних хемометричних прийомів оптимізації хроматографічного розділення.

В роботі описано нові модифікатори міцелярних елюентів – середньоаланцогові аліфатичні карбонові кислоти, вперше кількісно охарактеризовано їх модифікуючу дію на міцели додецилсульфату натрію. Вплив карбонових кислот на селективність та ефективність розділення порівняно з класичними модифікаторами міцелярних елюентів на прикладі розділення 2,4-динітрофенільних похідних амінокислот.

З метою вдосконалення моделювання у МРХ досліджено відтворюваність фактору утримування в залежності від природи речовин, які розділяють, та складу міцелярного елюенту. Вперше експериментально доведено гетероскедастичність фактору утримування. Одержано, обґрунтовано та протестовано просту двопараметричну механістичну модель утримування, що склала основу нового хемометричного підходу до оптимізації розділення у МРХ. Сутність підходу полягає в (i) зборі експериментальних даних відповідно до плану експерименту; (ii) моделюванні утримування кожного компоненту суміші; (iii) оцінці якості розділення; (iv) оцінці робастності отриманого розділення; (v) врахуванні часу розділення, як одного з критеріїв оптимізації; (vi) комбінуванні трьох характеристик розділення, пов'язаних з якістю розділення, часом розділення та робастністю в одне числове значення за допомогою функції Дерінжера та побудові поверхні критичної функції відгуку; (vii) пошуці на цій поверхні оптимальних умов хроматографування. Підхід успішно протестовано на МРХ розділенні 14 речовин-консервантів.

1. Boichenko A.P., Loginova L.P., Kulikov A.U. MLC (Review). Методы и объекты химического анализа 2007 (2) 92.
2. Boichenko A.P., Kulikov A.U., Loginova L.P. J. Chromatogr. A 2007 (1157) 252.
3. Boichenko A.P., Iwashchenko A.L., Loginova L.P., Kulikov A.U. Anal. Chim. Acta 2006 (576) 229.
4. Loginova L.P., Kulikov A.U., Yakovleva E.Yu., Boichenko A.P. Chromatographia 2008.

НОВЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОДИД-ИОНОВ

Бондаренко Я.А., Панталер Р.П.

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
г. Харьков, e-mail: ataman@isc.kharkov.com*

Иод является жизненно важным элементом. У животных и человека иод входит в состав гормонов щитовидной железы – тироксина и трийодтиронина, оказывающих многостороннее воздействие на рост, развитие и обмен веществ организма (особенно – на интенсивность основного обмена, окислительные процессы, теплопродукцию).

В настоящее время, в связи со сложившейся экологической ситуацией, актуальным является систематический мониторинг содержания иода в воде, продуктах питания и сточных водах целого ряда производств.

В данной работе изучены условия кинетического определения иодидов, катализирующих реакцию окисления *n*-нитрофенилгидразина хлораминот Т в кислой среде до *n*-нитрофенилдиазония, который вступает в реакцию азосочетания с *N*-диэтил-*N'*-(1-нафтил)-этилендиамином.

Каталитическое влияние иодида заключается в окислении иодида до иода хлораминот Т и последующем окислении *n*-нитрофенилгидразина иодом. Затем иод восстанавливается *n*-нитрофенилгидразином до иодида и снова окисляется хлораминот Т. Одновременно с невысокой скоростью протекает также некаталитическая реакция.

Полученный азокраситель характеризуется максимумом светопоглощения при 550 нм и молярным коэффициентом около 40 000.

Установлено, что оптимальным компонентом для создания необходимой среды является малооновая кислота с концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Оптимальные концентрации хлораминот Т – $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л и *n*-нитрофенилгидразина – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Зависимость светопоглощения растворов (А) от концентрации иодид-ионов измеряли через 2 мин после начала реакции. В координатах $\ln A - c(\Gamma)$ выполняется прямолинейная зависимость в интервале концентраций Γ от 0,1 до 1,6 мг/л.

Разработанный метод предназначен для анализа сточных вод и отходов производства монокристаллов иодидов щелочных металлов.

СОЧЕТАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИЗОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Буряк А.К.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
г. Москва, e-mail: АКBuryak@ipc.rssi.ru*

Настоящее время - период бурного развития физико-химических методов анализа. Интенсивно развиваются все виды хромато-масс-спектрометрии. Основные типы масс-спектрометров состыкованы с хроматографом. Вместе с тем, при идентификации разделенных соединений приоритет отдается масс-спектрометрическому методу. Созданы обширные библиотеки масс-спектров, выявлены закономерности фрагментации органических соединений разных классов, созданы надежные технологии регистрации спектров дочерних ионов. В противоположность этому хроматографическая идентификация при хромато-масс-спектрометрическом исследовании обычно ограничивается сравнением времен удерживания. По сравнению с 70 годами прошлого века, когда хроматографическая идентификация интенсивно развивалась, сейчас этот метод только восстанавливает свои позиции. Масс-спектрометрические библиотеки дополняются базами данных по индексам удерживания, разрабатываются методы теоретического расчета хроматографических величин удерживания. Вместе с тем очевидно, что надежной идентификации можно добиться при совместном использовании данных двух методов.

В докладе рассматриваются примеры использования теоретически рассчитанных величин удерживания, в первую очередь констант Генри, для идентификации органических соединений сочетанием хроматографического и хромато-масс-спектрометрического методов. Рассмотрены особенности применения такого комплексного метода к идентификации изомеров в их сложных смесях. Даны примеры идентификации изомеров хлордифенилов, хлороксидифенилов, метилтриазолов и метиламинобензолов.

Рассмотрены практически важные задачи идентификации изомеров в реактивных и ракетных топливах, продуктов их трансформации на поверхностях конструкционных материалов и в объектах окружающей среды.

Проведено сравнение возможностей различных хромато-масс-спектрометрических методов: газовой хроматографии масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии масс-спектрометрии.

Дана оценка возможностей масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой как дополнительного метода при анализе и идентификации изомерных молекул.

ТВЕРДОФАЗНОЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВЕРЦЕТИНА В БИОСТИМУЛИРУЮЩИХ И ТОНИЗИРУЮЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Бычкова А.А., Бельтюкова С.В.

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
г. Одесса, e-mail: bychkovaab@mail.ru*

Одним из важнейших показателей качества пищевых продуктов является их антиоксидантная активность (АОА). Антиоксиданты – вещества различной химической природы, способные тормозить или устранять неферментативное свободнорадикальное окисление органических соединений различными формами кислорода. Биоантиоксиданты, подавляя свободнорадикальное автоокисление, регулируют степень влияния окисления на большинство метаболических процессов, создают условия для обеспечения нормального роста клеток и тканей. Употребление человеком пищевых продуктов с высокой АОА способствует профилактике окислительного стресса и связанных с ним сердечно-сосудистых, онкологических и других заболеваний. Среди биологически активных веществ ведущее место занимают полифенолы. Их биологическое действие связано с Р-витаминной активностью флавоноидов, антимикробной – катехинов, а весь комплекс полифенолов обладает антилучевым, антистрессовым, антиоксидантным действием. Наиболее распространенными биоантиоксидантами ряда флавоноидов являются кверцетин и рутин.

Нами разработана более простая методика определения кверцетина, основанная на использовании собственной люминесценции этого препарата, усиленной в присутствии иттрия(III). Изучены оптимальные условия комплексообразования. Установлены зависимости интенсивности люминесценции комплекса от концентрации лиганда, иттрия(III). Рассмотрено влияние растворителя, pH среды, поверхностно-активных веществ на люминесцентные характеристики комплекса. Исследована сорбция комплекса на различных сорбентах: пенополиуретане, цеолитах, фосфате алюминия, силикагеле, Sephadex. Установлено, что максимальная иммобилизация комплекса происходит на фосфате алюминия и силикагеле. Подобраны оптимальные условия сорбции. Показано, что интенсивность люминесценции сорбата больше на влажном сорбенте, чем на сухом. Разработана методика определения кверцетина в экстрактах, настоях лекарственных растений и фармацевтических препаратах. Установлено, что содержание кверцетина в экстракте шелухи лука в 39 раз больше, чем в шишках хмеля, а в настое прополиса – в 40 раз больше, чем в настоях боярышника, эвкалипта и календулы. Определено содержание кверцетина в препарате «Кверцетин».

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИТРУЛЛИНА МАЛАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИОНА Eu(III)

Витюкова Е.О., Александрова Д.И., Егорова А.В.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
г. Одесса, e-mail: antonovich@te.net.ua*

Изучена возможность использования тройного комплекса ионов европия(III) с окситетрациклином (ОхТс) и малат-ионами (Mal) для люминесцентного определения аниона яблочной кислоты, соли которой участвуют в обмене веществ в организме человека (цикл Кребса), а также широко используются в пищевой и фармацевтической промышленности.

Комплекс Eu-ОхТс является координационно-ненасыщенным и способен к координации второго лиганда, например, аниона оксикарбоновой яблочной кислоты. Известно, что образование разнолигандных комплексов в ряде случаев приводит к усилению интенсивности 4f-люминесценции иона лантанида.

Малат-ион – полиидентатный лиганд, который может координироваться к иону Eu (III) по карбоксильной и гидроксильной группам, что приводит к вытеснению молекул воды из внутренней сферы комплекса и возрастанию интенсивности люминесценции комплекса Eu-ОхТс в 4 раза. Методом ограниченного логарифмирования установлено соотношение компонентов в комплексе Eu: ОхТс:Mal=1:1:2.

Определены оптимальные условия комплексообразования в системе Eu – ОхТс – Mal, изучены зависимости интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) комплекса от концентрации ионов европия и лигандов, pH среды. Установлена прямая зависимость $I_{\text{люм}}$ разнолигандного комплекса от концентрации малат-иона в интервале 1,0-25,0 мкг/мл ($7,5 \cdot 10^{-6}$ - $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), что указывает на возможность чувствительного определения Mal в нейтральной среде при $C_{\text{Eu}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $C_{\text{ОхТс}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Поверхностно-активные вещества (Тритон X-100, Гвин-80, Бридж-35, лаурилсульфат и цетилсульфат натрия, цетилтриметиламмоний бромид) и растворители (метанол, этанол, ацетонитрил, ацетон, диметилсульфоксид и диметилформамид) практически не влияют на интенсивность люминесценции комплекса Eu-ОхТс-Mal.

Новая аналитическая форма использована для определения малата цитруллина в препарате «Стимол» (Biocodex, Франция).

НОВИЙ ТЕСТ-МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ

Воронич О.Г., Студеняк Я.І., Бреусова К.В., Базель Я.Р.

*Ужгородський національний університет,
м. Ужгород, e-mail: voronich_o@mail.ru*

Останнім часом все більшу увагу дослідників привертають тест-методи, які дозволяють достатньо просто і швидко зафіксувати аналітичний ефект реакції – візуально або ж за допомогою спеціальних засобів. Основою створення тест-засобів зазвичай є іммобілізація реагентів на твердих носіях (кремнеземи, целюлоза, пінополіуретани, желатинові плівки, йонообмінники, індикаторний папір тощо).

Для визначення аскорбінової кислоти (АК) відомий достатньо широкий асортимент реагентів, проте проблема розробки простих, експресних та надійних методів її визначення залишається актуальною.

З метою пошуку нових аналітичних форм визначення аскорбінової кислоти використано її здатність до окисно-відновних перетворень за участю варіамінового синього та калію дихромату, що дало можливість створити на цій основі новий тест-метод її визначення. В якості матеріалу-носія використано готові желатинові шари фотографічної плівки фірми AGFA, позитивну фотоплівку “Свема” та фотопапір. Досліджено різні варіанти іммобілізації барвника в матрицю. Проведені дослідження показали, що варіаміновий синій при іммобілізації зберігає свої аналітичні властивості і здатність до окиснення-відновлення, а його спектральні характеристики практично співпадають з приведеними в літературі. Для оцінки та інтерпретації аналітичного сигналу в досліджуваній системі використано метод кольориметрії на основі сканування і порівняння забарвлення зразків з кольоровою шкалою в координатах R, G, B за допомогою програми Adobe Photoshop. Вивчено залежність аналітичного сигналу модифікованої матриці від концентрації аскорбінової кислоти. Лінійність логарифмічної функції спостерігається в межах $0,1 - 1 \cdot 10^{-5}$ М, а межа визначення аскорбінової кислоти складає 1 мг/л.

Показана можливість використання даної тест-системи для визначення аскорбінової кислоти в фармацевтичних препаратах та деяких продуктах харчування.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Гайдук О.В., Гудзенко Л.В., Ивкова Т.И., Панталер Р.П., Бланк А.Б.

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
г. Харьков, e-mail: gayduk@isc.kharkov.com*

В последние годы активно разрабатываются и исследуются различные перспективные сцинтилляционные материалы, в состав которых вводят активирующие добавки, улучшающие их рабочие характеристики. В качестве люминесцирующих добавок наиболее успешно применяются редкоземельные ионы, в частности, церий, европий и неодим, содержание которых может изменяться от 0.001 до 3%. Даже небольшие отклонения содержания добавок РЗЭ от заданных значений могут существенно изменить функциональные свойства монокристалла.

Обобщены результаты исследований спектрофотометрических методов определения микрограммовых количеств церия, неодима и европия с целью использования их для контроля содержания этих РЗЭ в сцинтилляционных материалах различного состава. Найдены оптимальные условия взаимодействия церия(IV) с *o*-толидином и тропеолином 00, церия(III) и европия(III) с хлорфосфозазо III, неодима(III) с арсеназо III.

Установлены интервалы концентраций, в которых соблюдается закон Бера, рассчитаны параметры градуировочных графиков.

Выбраны способы устранения мешающего влияния основных компонентов сцинтилляторов при определении микрограммовых содержаний РЗЭ. Разработаны спектрофотометрические методики определения без отделения от элементов основы:

- Се(IV) и Се_{общ} – в боратах редкоземельных и щелочноземельных элементов;
- Се(IV) – в дигидрофосфате аммония;
- Се(III) и Еu(III) – во фторалюминатах лития–кальция и лития–стронция;
- Nd(III) – в молибдате свинца;

а также методики определения:

- Се_{общ} – в силикатах и фторидах РЗЭ после удаления фторид- и силикат-ионов упариванием хлорноокислых растворов;
- Nd(III) – в молибдате свинца с примесью ниобия с использованием экстракции раствором 1-фенил-3-метил-4-бензо-илпиразолона-5 в хлороформе для исключения мешающего влияния сопутствующих элементов.

Методики проверены по способу “введено-найдено” на модельных растворах. Метрологические характеристики свидетельствуют об их правильности и отсутствии систематических погрешностей.

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА В КОБАЛЬТИТАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Гайдук О.В., Панталер Р.П.

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
г. Харьков, e-mail: gayduk@isc.kharkov.com*

Кобальтиты редкоземельных элементов, легированные щелочноземельными элементами, с перовскитоподобной структурой общей формулы $Ln_{1-x}M_xCoO_{3-y}$ (где Ln – редкоземельный и M – щелочноземельный элемент) в последнее время привлекают внимание исследователей, благодаря их интересным электрическим и магнитным свойствам. Присутствие в этих соединениях ионов кобальта различной степени окисления определяет их физические и физико-химические характеристики и, как следствие, функциональные свойства этих материалов. Соотношение между валентными формами кобальта определяет величину термо-эдс этих соединений.

Для определения ионов кобальта высоких степеней окисления предложен дифференциально-спектрофотометрический метод, основанный на восстановлении Co(III,IV) бромид-ионами в слабокислой среде, взаимодействии выделившегося брома с метиловым красным и измерении уменьшения интенсивности окраски раствора реагента при 540 нм. Изучены зависимости уменьшения интенсивности светопоглощения растворов метилового красного от кислотности среды и концентрации бромида. Правильность методики определяли, сравнивая результаты определения содержания Co(III,IV) в образцах кобальтата, полученные с применением предлагаемой и иодометрической методик.

Исследована возможность использования окислительно-восстановительной реакции в системе Co(II), Fe(III) и 1,10-фенантролин. для определения общего содержания Co в кобальтитах. Изучены условия проведения реакции, влияние концентраций растворов фенантролина и Fe(III). Разработана спектрофотометрическая методика определения содержания $Co_{\text{общ}}$ в кобальтитах РЗЭ, легированных кальцием и стронцием, основанная на измерении светопоглощения красного фенантролинового комплекса железа(II) при 510 после окисления комплекса $[Co(Phen)_3]^{2+}$. Как показали исследования, при растворении навески образца в 3 М хлороводородной кислоте происходит количественное восстановление Co(III) и Co(IV) до Co(II). Методика проверена по схеме “введено-найденно” на модельных растворах.

Результаты проверки разработанных методик показали их правильность и отсутствие значимых систематических погрешностей. Относительные стандартные отклонения не превышают 0,01.

ХАРАКТЕРИСТИКА СЕЛЕКТИВНОСТИ C18 СОРБЕНТОВ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Галат М.Н., Куликов А.Ю., Бойченко А.П.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
г. Харьков, e-mail: kulikov@phukr.kharkov.ua*

В настоящее время в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) используется около 800 сорбентов на основе силикагеля с привитыми октильными (C8) и октадецильными (C18) группами. Наличие такого большого количества сорбентов требует строгой классификации, особенно на основании их хроматографического поведения. Исследование хроматографических свойств сорбентов проводится путем «тестирования» – изучения данных об удерживании тестовых веществ с целью выявления вкладов различных механизмов удерживания в селективность ОФ сорбентов.

Мицеллярная жидкостная хроматография (МЖХ) предполагает использование классических ОФ-сорбентов с подвижными фазами, содержащими мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые распределены как в объеме подвижной фазы, так и на поверхности сорбента. Поверхность таких модифицированных сорбентов приобретает новые хроматографические свойства, что делает актуальной задачу сравнения модифицированных ПАВ сорбентов в условиях МЖХ.

По аналогии с тестированием колонок в ОФ ВЭЖХ для определения ряда параметров C18 сорбентов в МЖХ были предложены следующие вещества: нитрат натрия («мертвое время»), нафталин, антрацен, \pm -д-АУ-нафтол, бензол, бифенил (гидрофобность, гидрофильность, фенольная и стерическая селективности), этилбензоат, пропилбензоат (метиленовая селективность), фенол, бензиловый спирт, анилин (емкость водородных связей, ионообменная емкость), кверцетин (комплексообразующая способность). Измерения проводили с использованием подвижных фаз состава: 0.075 М раствор додецилсульфата натрия (SDS) и 1.5 % 1-пентанола (рН около 7.0); 0.075 М раствор SDS, 1.5% 1-пентанола и 0.05% трифторуксусной кислоты (рН около 2.5).

Проведено сравнение модифицированных ПАВ хроматографических сорбентов на основе полученных хроматографических параметров с использованием различных хемометрических подходов (кластерный анализ, анализ главных компонент).

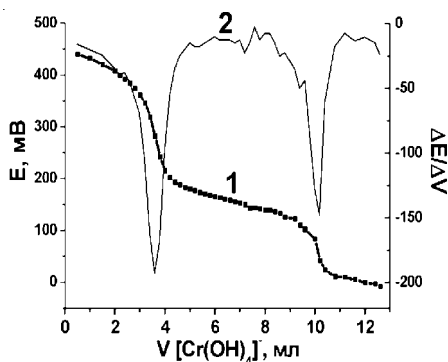
Показано, что хроматографические свойства различных сорбентов C18, модифицированных SDS, намного ближе, чем свойства этих же ОФ сорбентов в немодифицированном состоянии. Это было продемонстрировано при разделении 12 динитрофенильных производных аминокислот и 13 флавоноидов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ MnO_4^- - И MnO_4^{2-} -ИОНОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Головко Д.А., Супрунович В.И., Гиренко А.А., Павлова О.В.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск, e-mail: golovkod@mail.ru

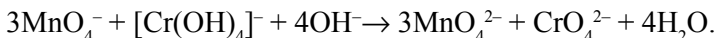
Анализ ферратных растворов, образующихся при электрохимическом растворении железосодержащих анодов в щелочной среде, осложнен наличием в растворе соединений марганца. Представленная работа является частью комплексного анализа на анионы металлов, и в ней, в частности, рассмотрены особенности аналитического определения анионов перманганата и манганата различными методами (потенциометрическое титрование, спектрофотометрия, вольтамперометрия и др.).



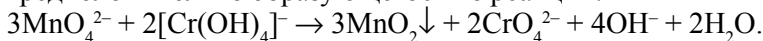
В ходе проведенных исследований было установлено, что результаты хромитного метода анализа на FeO_4^{2-} искажаются, если в растворе присутствуют оксоанионы MnO_4^- и MnO_4^{2-} , что, очевидно, обусловлено их взаимодействием с анионами тетрагидрохромиата. На кривых потенциометрического титрования $E = f(V)$ щелочных растворов ($2 \div 10$ М NaOH) перманганата ($5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-3}$ М) хромитом зафиксированы два скачка потенциала (рис., кривая 1), причем

отношение объемов титранта $V_{\text{т}2}/V_{\text{т}1} \gg 3$ (рис., кривая 2).

После первой точки эквивалентности (т.э.) раствор приобретает изумрудно-зеленую окраску, что свидетельствует об образовании анионов MnO_4^{2-} :



Разработанная методика дает хорошо воспроизводимые результаты и пригодна для аналитического определения перманганат-ионов в присутствии анионов MnO_4^{2-} . Дальнейшее прибавление титранта вызывает переход $\text{Mn}(\text{VI}) \rightarrow \text{Mn}(\text{IV})$, что сопровождается появлением желтого осадка, который по свойствам отличается от бурого гидратированного диоксида марганца, предположительно образующегося по реакции:



Природа образующегося осадка нуждается в дополнительном изучении.

Поскольку фиксация второй точки эквивалентности несколько затруднена из-за медленного установления потенциала Pt микроэлектрода, то суммарное содержание марганца в виде MnO_4^{2-} предложено определять методами спектрофотометрии или вольтамперометрии.

ОБРАЩЕННОФАЗОВОЕ ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕТЛЕВЫХ ДИУРЕТИКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Гонта Н.А., Дорошук В.А., Куличенко С.А.

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
г. Киев, email: honta@univ.kiev.ua*

Фуросемид и торасемид являются сильными диуретическими средствами, эффективным при лечении хронической сердечной недостаточности. Исследованные препараты, как и многие другие диуретические средства, помимо сугубо фармакотерапевтических целей, часто используется и для маскирования следов применения других лекарств. С учетом фармакокинетических свойств препаратов и средних доз применения концентрация фуросемида и торасемида в моче составляет 25 и 5 мг/л, что осложняет их определение в биологических объектах прямыми хроматографическими методами без предварительного концентрирования.

Для концентрирования препаратов из биологических жидкостей наиболее часто применяется экстракция органическими растворителями. Удобной и экобезопасной альтернативой традиционной экстракции выступает мицеллярно-экстракционное концентрирование микрокомпонентов фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения. В основе мицеллярной экстракции лежит явление фазового расслоения в растворах полиоксиэтилированных неионных ПАВ, вызванное разрушением водородных связей между атомами кислорода оксиэтиленовой цепи НПАВ и молекулами воды. Дегидратацию неионных ПАВ можно осуществить нагреванием растворов до температуры помутнения или введением гидротропных добавок, способных к образованию новых водородных связей с оксиэтиленовой цепью НПАВ и стимулирующих фазообразование при комнатных температурах. Наиболее эффективной гидротропной добавкой в таких системах является фенол. При этом низкотемпературные фенол-индуцированные варианты мицеллярной экстракции представляются весьма перспективными при концентрировании микрокомпонентов из биологических сред.

Поэтому в работе изучены закономерности классической и фенол-индуцированной мицеллярной экстракции фуросемида и торасемида. Разработаны условия определения лекарственных препаратов в моче методом обращеннофазной ВЭЖХ с предварительным фенол-индуцированным мицеллярно-экстракционным концентрированием.

РАЗРЯД МЕЖДУ ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ КАК СПЕКТРАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ИЗЛУЧЕНИЯ

Грачев А.С.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
г. Москва, e-mail: sasha-1981@mail.ru*

В настоящее время хозяйственная деятельность связана с образованием сточных вод, содержащих большое количество загрязняющих веществ. К условиям их сброса в естественные водоемы предъявляются весьма жесткие требования, следовательно, в современных технологических процессах – водоподготовка, контроль состава сточных вод в гидрометаллургических производствах – очень часто возникает потребность в непрерывных методах анализа. Поэтому определение элементов в потоке жидкости – актуальное направление развития современной аналитической химии.

В своих работах по созданию подобных аналитических устройств мы выбрали направление, основанное на электрических разрядах между жидкими электродами анализируемого раствора с последующей атомно-эмиссионной регистрацией определяемых элементов. Наши работы по определению металлов в потоке основывались на разряде между жидкими электродами – разряд при вскипании в канале (РВК).

По механизму возникновения разряда он существенно отличается от традиционных источников атомизации. РВК характеризуется отсутствием эффекта памяти, газа-носителя, распылителя (раствор распыляется в разряд с поверхности электролита), малой длительностью анализа (1 минута), а также экономичностью используемого оборудования. Особенностью РВК является высокая плотность тока (порядка 20 А/см²) в канале диэлектрической перегородки и, следовательно, большое выделение энергии.

Подобный подход перспективен, так как отсутствует “эффект памяти” и сам разряд является распылителем анализируемой жидкости. Кроме этого, импульсный характер разряда позволяет надеяться на создание устройств с низкой потребляемой мощностью – устройств сенсорного типа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00987-а).

ЕРІОХРОМ ЧОРНИЙ Т – СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Os(IV)

Добрянська О.П., Врублевська Т.Я., Макало І.С.

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
м. Львів, e-mail: olya_dobryanska@ukr.net*

В останні роки широко використовують азобарвники, як реагенти для визначення багатьох металів. В ряді робіт описано застосування еріохром червоного В, калькону, кальцесу та еріохром чорного Т для вольт-амперометричного визначення деяких металів. В літературі відсутні дані про спектрофотометрію комплексів осмію з такими добре відомими в аналітичній практиці реагентами, як о,о'-гідроксозаміщеними азобарвниками, в тому числі з еріохром чорним Т (ЕХЧТ).

Встановлено, що іони Os(IV) утворюють з досліджуваним барвником забарвлені комплексні сполуки в кислій (рН=1-4) та лужній (рН=7-12) межах кислотності середовища. Згідно електронних спектрів поглинання сполук Os (IV) з ЕХЧТ максимум світлопоглинання забарвленого комплексу простежується при $\lambda=370$ нм (лужне середовище) та $\lambda=475$ нм (кисле середовище). Оптимальною кислотністю середовища для отримання забарвлених сполук Os(IV) – ЕХЧТ є рН=10,0 (боратний буфер) та рН=4,0 (ацетатний буфер) відповідно. Забарвлення сполук розвивається як при кімнатній температурі, так і після 10 хв нагрівання на водяній бані та залишається стійким впродовж тривалого часу. Методом насичення та методом ізомолярних серій було встановлено, що співвідношення компонентів у комплексній сполуці Os(IV) – ЕХЧТ становить 3:2 (лужне середовище), а двократний надлишок барвника є достатнім для одержання максимального виходу забарвленої сполуки. Досліджено вплив іонної сили розчинів фонових електролітів, а саме, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻-іонів та вплив маскуючих агентів. З метою підвищення селективності визначення іонів осмію (IV) з азореагентом вивчена маскуюча дія ЕДТА, цитрату, тартрату, оксалату, фториду стосовно іонів важких металів, РЗМ та платиноїдів.

На підставі одержаних результатів і порівнянні їх з літературними даними ми вважаємо, що комплексоутворення металу з азобарвником відбувається по гідроксигрупах і додатково утворюється координаційний зв'язок з одним атомом нітрогену азо-групи.

Виходячи з експериментальних даних, нами запропонована методика спектрофотометричного визначення осмію (IV) з еріохром чорним Т, яка характеризується широкими межами лінійності, достатньою чутливістю ($\epsilon_{\lambda} \sim 3,5 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹), відтворюваністю, тому може бути ще однією реакцією для визначення іонів осмію у складних об'єктах.

ВИКОРИСТАННЯ ЕРІОХРОМУ ЧЕРВОНОГО В ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ Sc(III), Ga(III) ТА In(III)

Дубенська Л.О., Писаревська С.В., Левицька Г.Д.

*Львівський національний університет ім. І. Франка,
м. Львів, e-mail: pysarevska_s@mail.ru*

Визначення Sc(III), Ga(III) та In(III) поширеними методами атомної чи молекулярної спектроскопії, нейтронно-активаційним аналізом не завжди задовільняє поставленим вимогам через недостатню чутливість, селективність, дорогу апаратуру чи значну тривалість аналізу. Конку-рентноздатною до вище перелічених методів є вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу (ВА). Перевагами цього методу є відносно низька вартість апаратури, висока чутливість і селективність. Останніми роками у ВА аналізі використовується комплексоутворення з органічними реагентами. Створення нових органічних похідних дозволяє підвищувати чутливість і селективність визначення іонів металів. З цією метою ми використали о,о'-заміщений азобарвник – еріохром червоний В (ЕЧВ).

У присутності іонів Sc(III), Ga(III) та In(III) забарвлення розчину змінюється мало. Зміни в електронних спектрах поглинання незначні.

На полярограмах ЕЧВ при рН 4,0-10,0 у присутності іонів Sc(III), Ga(III) та In(III) крім піків барвника (P1 і P2) реєструється додатковий катодний пік P3. Сила струму піку P3 прямолінійно зростає із збільшенням концентрації іонів металу, а струми піків барвника зменшуються, що дозволяє кількісно визначати ці елементи з добрими метрологічними характеристиками. Вибрані оптимальні умови ВА визначення металів: аміачний буферний розчин з $\mu=0,1$ як фоновий електроліт, $C_{\text{ЕЧВ}}=2 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}$ М; швидкість розгортки потенціалу $V=0,5$ В/с.

*Метрологічні характеристики ВА визначення Sc(III), Ga(III),
In(III) з використанням ЕЧВ, $C_{\text{ЕЧВ}}=4 \cdot 10^{-5}$ М*

Іон	pH _{опт}	E _p , В	Рівняння прямої	S	C _н , М
Sc	8,0-8,6	-0,95	I=0,16+6,05·10 ⁵ C	8,00·10 ⁻²	3,0·10 ⁻⁶
Ga	7,0-8,0	-0,93	I=0,75+1,90·10 ⁵ C	7,74·10 ⁻³	1,8·10 ⁻⁶
In	9,0-10,0	-0,84	I=0,51+1,43·10 ⁵ C	8,00·10 ⁻⁴	5,9·10 ⁻⁷

Встановлено, що визначенню Ga(III) не заважає 25-кратний надлишок Sc(III), 10-кратний In(III); визначенню Sc(III) не заважає 7-кратний надлишок In(III). Змінюючи рН робочих розчинів, можна впливати на селективність сумісного визначення Sc(III), Ga(III) та In(III). Досліджено також вплив інших сторонніх іонів.

АВ-17, ЕДЕ-10П, ТРИМЕТИЛАМІНОПРОПІЛКРЕМНЕЗЕМ ТА ДИТІОКАРБАМАТКРЕМНЕЗЕМ - ДЛЯ ЕФЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ СЕЛЕНУ (IV)

Зайцев В.М., Зуй М.Ф., Алексеєв С.О., Циганович О.А.

*Київський Національний Університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, e-mail: mzuu@univ.kiev.ua*

Сорбційні та хроматографічні методи широко використовуються для відділення та концентрування мікрокількостей різних форм селену.

В нашій роботі досліджені комерційні сорбенти АВ-17, ЕДЕ-10П та модифіковані кремнеземи з ковалентно закріпленими триметиламонійними групами (SiO_2 -ЧАС) та дитіокарбаматними групами (SiO_2 -ДТК) з метою порівняння їх сорбційних властивостей та використання для ефективного вилучення та детектування селену (IV).

Дослідження проводилося в статичних умовах. Для SiO_2 -ДТК час встановлення сорбційної рівноваги становить 10 хв. при ступені вилучення 100%. Для SiO_2 -ЧАС час встановлення сорбційної рівноваги збільшується до 20 хвилин. Стільки ж він становить для АВ-17 та ЕДЕ-10П. Ступінь вилучення для досліджених аніонітів складає 85-95%.

Був вивчений вплив рН на процес сорбції. Оптимальним інтервалом рН для сорбції Se(IV) на SiO_2 -ДТК є діапазон 1-4. Ступінь вилучення при цьому становить 100%. При рН>4 ступінь вилучення зменшується до 40%, що можна пояснити послабленням взаємодії Se(IV) з ДТК групами в нейтральному та лужному середовищі. Для досліджених аніонітів оптимальний інтервал рН сорбції становить 4-6. Ступінь вилучення селену (IV) дорівнює 90% для SiO_2 -ЧАС та АВ-17 та 85% - для ЕДЕ-10П.

Був досліджений вплив об'єму аналіту на ступінь вилучення Se(IV). Для всіх сорбентів спостерігається суттєве зменшення ступеня вилучення при збільшенні співвідношення V/m в 5-20 разів. Це можна пояснити уповільненням кінетики сорбційних процесів з розведенням розчину. В наступних дослідженнях ми використовували постійний об'єм розчину 10 або 25 мл та масу сорбенту 0,1 г.

Іони Se(IV) найкраще вилучаються з аніонітів АВ-17, ЕДЕ-10П та SiO_2 -ЧАС сумішшю розчинів 1М HCl +1М NaCl. Детектування проводили спектрофотометричним методом з використанням о-фенілендіаміну. Інтервал визначення Se(IV) становить 5-100 мкг/пробу.

Для кількісного визначення Se(IV) на сорбенті SiO_2 -ДТК був застосований метод спектроскопії дифузного відбиття. Для спектрів спостерігається прямолінійна залежність між концентрацією сорбованого селену і інтенсивністю аналітичного сигналу, що було використано для детектування Se(IV) в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1-50 мкг/пробу).

МЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 8-СЕЛЕНОЛХИНОЛИНА И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Зарума Д.Э., Банковский Ю.А., Ашакс Я.В., Силинь Э.Я.

*Институт Неорганической химии РТУ,
г. Саласпилс, Латвия; e-mail: nki@nki.lv*

Синтезированы новые органические аналитические реагенты: 2-метил-, 4-метил-, 5-метил-, 7-метил-8-селенолхинолины.

Как в теоретическом, так и в прикладном аспекте интерес представляет изучение влияния электронодонорного заместителя – метильной группы – на физико-химические свойства внутрикомплексных соединений производных 8-селенолхинолина в зависимости от положения метильной группы в хинолиновом ядре.

Метильные производные 8-селенолхинолина, также как 8-селенолхинолин, в водных растворах взаимодействует с катионами металлов с образованием окрашенных внутрикомплексных соединений, большинство которых хорошо экстрагируются органическими растворителями (хлороформ, бензол). Определены условия взаимодействия метильных производных 8-селенолхинолина с ионами Zn, Hg, Tl, Ag, Pb, Ga, In, Sb, Bi, Sn, Mo, As, Au, Cu, Ni, Co, Pd, Pt, Ru, Os, Ir, Rh [1, 2, 3].

Изучены спектры поглощения, определены молярные коэффициенты погашения, составы внутрикомплексных соединений в хлороформных экстрактах и интервалы максимальной экстракции хлороформом. Состав большинства внутрикомплексных соединений, т.е. количество молекул лиганда в комплексе соответствует заряду иона центрального атома. Введение электронодонорного заместителя – метильной группы в положения 2, 4 и 7 в молекуле 8-селенолхинолина вызывает гипсохромное смещение максимумов поглощения комплексов на 10-60 нм по сравнению с соответствующими 8-селенолхинолинатами, в отличие от 5-метил-8-селенолхинолинатов, для которых наблюдаются батохромный сдвиг максимумов поглощения. Большинство внутрикомплексных соединений метильных производных 8-селенолхинолина экстрагируются хлороформом из менее кислых растворов, чем соответствующие 8-селенолхинолинаты, что можно объяснить ослабленными кислотными свойствами селенгидрильной группы в метильных производных 8-селенолхинолина по сравнению с таковыми 8-селенолхинолина. Среди исследованных метильных (2-метил-, 4-метил-, 5-метил-, 7-метил-) производных 8-селенолхинолина наибольшей селективностью обладают 4-метил- и 2-метил-8-селенолхинолинаты.

1. Д.Э. Зарума, Ю.А. Банковский, Я.В. Ашакс // Латв. хим. журн., 2003, 4, 348.
2. Д.Э. Зарума, Ю.А. Банковский, Я.В. Ашакс, Э.Я. Силинь // Латв. хим. журн., 2005, 4, 391.
3. Д.Э. Зарума, Ю.А. Банковский, Я.В. Ашакс, Э.Я. Силинь // Латв. хим. журн., 2007, 1, 84.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ИОНИТАМИ

Зауэр Е.А.

*Волгоградский государственный технический университет,
г. Волгоград, Россия, e-mail: zea@vstu.ru*

Сорбционные технологии широко используют в аналитической практике для концентрирования и разделения органических и неорганических соединений, а также в промышленности при решении экологических задач по очистке сточных вод красильных отделений текстильных производств, содержащих большое количество различных красителей, многие из которых не поддаются биохимическому окислению и требуют применения различных физико-химических способов очистки.

Данная работа посвящена изучению сорбции катионных красителей – кристаллического фиолетового и родамина Ж, относящихся соответственно к триарилметановым и ксантоновым красителям, на сульфо-(КУ-2) и карбоксильном (КБ-4 и КБ-4п) катионитах. В качестве метода исследования использовали спектрофотометрию в видимой области спектра. Измерения оптической плотности растворов красителей проводили на спектрофотометре СФ-26 при длинах волн 590 нм и 526 нм соответственно для кристаллического фиолетового и родамина Ж. Для исследования кинетики сорбции навеску катионита помещали в кювету и заливали раствором красителя. Путем измерения оптической плотности раствора над сорбентом через определенные промежутки времени определяли количество сорбированного вещества.

Анализ полученных кривых сорбции показал, что по скорости сорбции исследованные катиониты можно расположить в ряд



В сравнении с родамином Ж сорбируемость кристаллического фиолетового значительно выше.

ГЕТЕРОГЕННО-ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Зуй О.В.

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев, e-mail: zuy@iatp.kiev.ua*

Хемилюминесцентный (ХЛ) анализ все шире используется в аналитической практике в связи с его высокой чувствительностью, экспрессностью, доступностью, использованием простого, недорогого оборудования. Большинство ХЛ реакций являются жидкофазными, газофазными, реже - гетерофазными. Широкое, систематическое изучение ХЛ детектирования в гетерогенных системах до наших исследований не проводилось. В литературе такие работы встречались редко. Гетерогенно-хемилюминесцентный анализ имеет преимущества по сравнению с другими видами ХЛ анализа: позволяет отделять определяемые компоненты от матрицы и мешающих примесей, концентрировать микрокомпоненты и разрабатывать экспрессные гибридные методики в потоке (on line) или комбинированные методики (off line).

Целью настоящего исследования была разработка теоретических подходов и практических рекомендаций относительно дериватизации хемилюминесцентно неактивных, в том числе токсичных анионов в хемилюминесцентно активные формы, поиск новых аналитических форм, пригодных для целевого высокочувствительного ХЛ детектирования в гетерогенных системах на наноуровне, создание на этой основе гибридных или комбинированных методик анализа.

Исследуемые нами компоненты – ряд токсичных, биологически активных анионов или неметаллов, негативно действующих на организм человека и животных: Cl_2 , Br_2 , I_2 , Br^- , I^- , IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , AsO_2^- , которые могут быть легко конвертированы в летучую аналитическую форму и детектированы люминолом на границе газ – жидкость. Для определения ультрамикроколичеств P , As , Si , Ge нами использован твердофазно-хемилюминесцентный анализ, основанный на сорбции ГПК и их производных. Разработаны методики определения P , As , Si , Ge , основанные на хемилюминесцентном детектировании ГПК или соответствующих ионных ассоциатов на поверхности бумажных фильтров. $\text{PrO} \sim 0,06-0,1$ мкг/л, время определения – 20 мин.

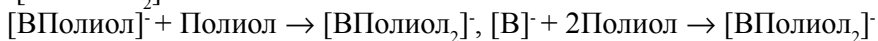
Разработанные методики используются для анализа вод разной природы. Некоторые из них предложены для включения в ГОСТ на питьевую воду.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В КОМПЛЕКСАХ С ПОЛИОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

Игнаш Р.Т., Зариня И.Е.

*Институт неорганической химии РТУ,
г. Саласпилс, Латвия, e-mail: zarina@nki.lv*

Методом изомольярных серий с использованием кондуктометрии и поляриметрии изучено взаимодействие монобората натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ с полиолами: D-сорбитом, D-маннитом, ксилитом, дульцитом и глицерином. В нейтральной и щелочной областях системы выявлено существование комплексных анионов $[\text{ВПолиол}]^-$ и $[\text{В}_2\text{Полиол}]^{2-}$, в кислой - аниона $[\text{ВПолиол}_2]^-$. Определены константы устойчивости этих комплексов. Наименее устойчивыми являются комплексы с соотношением бор : полиол = 1:1. При избытке полиола образуется гораздо более устойчивый анион $[\text{ВПолиол}_2]^-$:



Известно, что D-сорбит и D-маннит (избыток) образуют с борной кислотой и борат-ионами сильные комплексные кислоты, что лежит в основе потенциометрического титрования борной кислоты. Это же создает затруднения при определении бора в самих полиолборатных комплексах. Наиболее распространенный метод определения бора в его комплексах с полиоксисоединениями заключается в разложении комплексов соляной или серной кислотами с последующей экстракцией хлороформными растворами 1,3-диола и потенциометрическим титрованием в присутствии маннита.

Мы попытались оценить возможность определения бора в полиолборатных комплексах $\text{Na}[\text{ВПолиол}]$ классическим алкалометрическим методом. Для этого была определена степень разложения комплексов в водном растворе в зависимости от концентрации раствора по уравнению:

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{ВПолиол}]}{[\text{В}] \cdot [\text{Полиол}]}$$

где $[\text{ВПолиол}]$ - начальная концентрация комплекса; $[\text{В}]$ - концентрация образовавшегося борат-иона и полиола (при $[\text{В}]^- = [\text{Полиол}]$).

Концентрация образовавшегося при диссоциации комплекса борат-иона вычислена решением квадратного уравнения:

$$K_{\text{уст}} \cdot [\text{ВПолиол}] - [\text{В}] \cdot [\text{Полиол}] = 0$$

Вычислены концентрации комплексов, при которых основная часть комплекса разлагается (95% и выше), что делает возможным применение D-сорбита и D-маннита (избыток по отношению к бору) при потенциометрическом титровании бора в полиолборатных комплексах сорбитобората Na, маннитобората Na, ксилитобората Na, дульцитобората Na, глицеробората Na в мольном отношении 1:1.

ІММОБІЛІЗАЦІЯ *n*-ДИМЕТИЛАМІНОБЕНЗИЛІДЕНУ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Іщенко М.В., Цирульнева Ю.В., Запорожець О.А.

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, e-mail: ischenko@univ.keiv.ua*

Відомо, що застосування модифікованих аналітичними реагентами сорбентів для попереднього вилучення та концентрування речовин є одним з перспективних напрямків підвищення чутливості та вибірковості комбінованих і тест-методик аналізу. Такі методи характеризуються високою чутливістю, експресністю, низькою собівартістю, а у випадку візуального детектування аналітичного сигналу або використання портативного обладнання ще й можливістю застосування безпосередньо на місці відбору проби.

n-Диметиламінобензиліденроданін (ДМАБР) відомий, як один із найбільш чутливих і вибіркових фотометричних реагентів для екстракційно-фотометричного визначення Аргентуму та Ауруму у різноманітних об'єктах. До недоліків його використання слід віднести необхідність застосування токсичних органічних розчинників.

Метою даної роботи була розробка твердофазного реагенту на основі ДМАБР, іммобілізованого на поверхні силікагелю (СГ), для сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення Аргентуму і Ауруму.

Через добрі кінетичні та седиментаційні властивості як матрицю для іммобілізації було обрано силікагель Merck СГ-60 ($S=490 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{сер}} = 6 \text{ нм}$). ДМАБР нерозчинний у воді, тому його іммобілізацію здійснювали сорбцією з розчинників різного типу та їх сумішей. Встановлено, що максимальний ефект досягається у випадку застосування хлороформу та його суміші з гексаном. Сорбційна рівновага при цьому встановлюється впродовж 5 хв, а ізотерми сорбції відносяться до L3 та H3-типу відповідно (максимальна ємність становить 10 та 1,9 мкмоль/г). З огляду на меншу десорбцію реагенту у водних розчинах в подальшій роботі застосовували сорбент, одержаний сорбцією з хлороформного розчину. Спектри дифузного відбиття ДМАБР на поверхні силікагелю вказують на те, що закріплення реагенту відбувається за рахунок кількох типів взаємодій, домінуючою на поверхні сорбенту є молекулярна форма. Досліджено сорбцію Ag(I) і Au(III) модифікованим сорбентом залежно від рН розчину, часу контакту фаз і ємності матриці за модифікатором. Встановлено, що за оптимальної кислотності рівновага на межі розділу фаз встановлюється впродовж 10 хв. Гетерофазна індикаторна реакція характеризується високою контрастністю, що робить одержаний реагент перспективним для сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення Ag(I) і Au(III).

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТРУБЧАТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Клименко А.В.¹, Кулис Ю.²

¹*Харьковский Национальный университет радиоэлектроники,
г. Харьков, e-mail: klymenko@kture.kharkov.ua*

²*Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса,
г. Вильнюс, Литва*

Соединение спектроскопических методов и обычных электрохимических процедур позволяет получить дополнительные преимущества в анализе по сравнению с чисто электрохимическими измерениями благодаря дополнительной, независимо измеряемой оптической плотности раствора и ее зависимости от длины волны света, пропускаемого через систему.

В данной работе мы представляем модель трубчатой спектроскопической ячейки, предназначенной для проведения точного анализа состава раствора, находящегося внутри золотого трубчатого рабочего электрода, при различных электрохимических условиях. Трубчатая спектроскопическая ячейка состоит из непосредственно рабочего электрода, заполненного исследуемым раствором электроактивного вещества, и двух оптических волокон, вставленных в трубчатый рабочий электрод с двух сторон и подключенных к спектрометру для проведения измерений интегральной оптической плотности раствора. К преимуществам данной ячейки следует отнести малый объем трубчатого реактора (порядка 10^{-4} см³), тогда как оптическая длина исследуемого раствора может быть достаточно большая – порядка 1 см.

Численное моделирование диффузионных процессов внутри трубчатого реактора для простой реакции переноса электрона позволило определить предельные кинетические режимы, а также диапазоны основных параметров, соответствующие наилучшим условиям чувствительности измерений как для спектроскопических, так и для электрохимических измерений.

Рассмотренная трубчатая спектроскопическая ячейка может найти многочисленные приложения в анализе сложных гомогенных химических реакций, связанных с электрохимическими превращениями, происходящими на поверхности рабочего электрода.

О ГИДРИДНОМ И НЕПЛАМЕННОМ ВАРИАНТАХ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Pb, As И Se В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Колпак Р.Н., Захария А.Н., Полищук А.А., Мозолевская Т.Н.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,

ООО «ИНФОКС» филиал «Инфоксводоканал»,

г. Одесса, e-mail: anz@real.ua

Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС) – один из самых эффективных методов определения в различных природных водах микроколичеств ($n \cdot 10^{-4}$ мг·л⁻¹) свинца, мышьяка и селена. При этом наиболее широкое распространение в аналитической практике получили его электротермический (ЭТ) и «гидридный» варианты.

В данной работе представлены результаты исследований по совершенствованию метода прямого непламенного ААС определения Pb, As и Se в природных водах умеренной минерализации (с суммарным содержанием солей до 2 г·л⁻¹) и сравнению его аналитических характеристик с «гидридным» вариантом.

Работу вели на АА спектрофотометрах «САТУРН-2Э» с атомизатором «ГРАФИТ-2» и Shimadzu АА 6800 с НVГ приставкой.

В качестве модификаторов матрицы изучали Pd(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, NH₄H₂PO₄ и их смеси. Рассматривали атомизацию микроколичеств (0,5-2,0·10⁻⁹ г) Pb, As и Se при их испарении с поверхности печи и с платформы Львова, в т.ч. в присутствии хлоридов (Cl⁻), сульфатов (SO₄²⁻) и карбонатов (CO₃²⁻). Отдельно оптимизировали рабочие параметры ее нагрева на стадии предварительной термической обработки (ПТО).

Показано, что испарение элементов с платформы Львова в присутствии 10-15 мкг Pd позволяет повысить температуру печи на стадии озонения до 900-1000°С, ~ в 1,5 раза повысить чувствительность, а также устранить влияние Cl⁻ и SO₄²⁻ (до их концентрации 0,25-0,5 г·л⁻¹). Нижняя граница определяемых концентраций Pb, As и Se при этом составляет: 0,0005, 0,001 и 0,001 мг·л⁻¹, соответственно, а величина S_r не превышает 0,12.

В случае ААС определения As и Se с помощью «гидридной приставки» необходимо принимать во внимание форму их нахождения в растворе (окисленная или восстановленная).

По сравнению с «гидридным» предлагаемый вариант непламенного ААС определения Pb, As и Se в природных водах с минерализацией до 2 г·л⁻¹ обладает сравнимой чувствительностью и большей точностью.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ КРЕМНЕЗЕМІВ З S,N-ВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ ЛІГАНДАМИ

Коноплицька О.П.¹, Зайцев В.М.¹, Зайцева Г.М.²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,

²Національний медичний університет імені О.О. Богомольця,
м. Київ, e-mail: konoplitska@univ.kiev.ua

Адсорбенти на основі модифікованих неорганічних матеріалів, а саме кремнеземів, все ширше використовуються в аналітичній хімії для концентрування та розділення іонів металів.

У даній роботі вивчена можливість застосування хелатуючого адсорбенту на основі кремнезему з ковалентно-закріпленими групами пропілтіоетиламіну ($\text{SiO}_2\text{-NS}$) для селективного концентрування деяких благородних металів (Ag(I) , Au(III) та Pd(II)) з вод різного походження із наступним їх визначенням атомно-абсорбційною спектроскопією.

Для ідентифікації лігандів, закріплених на SiO_2 , та визначення їх концентрації використовували ІЧ спектроскопію; електронні спектри дифузного відбиття; рН-потенціометричне та кондуктометричне титрування. Досліджено протолітичні властивості отриманих сорбентів та розраховано константи протонування. Концентрація закріплених груп становить 0,98 ммоль/г та 0,58 ммоль/г (для різних зразків).

Досліджено залежності сорбції іонів Ag(I) , Au(III) та Pd(II) від рН розчину, концентрації іонів металів, сольового фону та заважаючих сполук. Сорбційна рівновага встановлюється впродовж 10-15 хв. Дані іони металів кількісно адсорбуються з кислих розчинів в умовах, коли поглинання кольорових металів (Cu , Cd , Pb , Zn) мінімальне. L-тип ізотерм свідчить про хімічну природу взаємодії іонів металів із закріпленими лігандами. Максимальна сорбційна ємність в оптимумі рН складає за іонами золота 0,67 ммоль/г ($\text{pH} \geq 2,8$), паладію 0,18 ммоль/г ($\text{pH} \geq 1,8$) та срібла 0,06 ммоль/г ($\text{pH} \geq 1,5$). Збільшення іонної сили розчину від 0,1 до 0,8 (NaNO_3) не впливає на вилучення Pd(II) , тоді як збільшення концентрації хлорид-іонів у діапазоні 0,1-0,8 моль/дм³ лінійно зменшує вилучення Pd(II) адсорбентом до 60% внаслідок конкуруючої реакції утворення $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

На основі отриманих результатів розроблено методики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення Ag(I) , Au(III) та Pd(II) з межею визначення 0,06, 0,01 та 0,06 мкг/мл відповідно. Методики апробовані при аналізі різних типів вод (мінеральна та джерельна), брукхті радіотехнічних деталей та відходах виробництва.

НОВІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ РЕД-ОКС ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ ТА РУТЕНІЮ

Кормош Ж.О.¹, Корольчук С.І.¹, Базель Я.Р.²

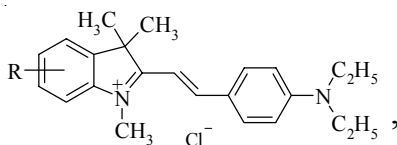
¹Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
м. Луцьк, e-mail: kormosh@univer.lutsk.ua

²Університет ім. П.Й. Шафарика, м. Кошице, Словачія

Надійне визначення металів платинової групи в різноманітних матрицях – одна з найскладніших аналітичних задач.

Відомо, Рутеній та Осмій у водних розчинах можуть існувати у різних іонних формах. Тому актуальним є розробка нових методик, які дозволяють визначати ці метали у різних ступенях окислення, особливо при їх одночасній присутності.

Для окисно-відновного екстракційно-фотометричного визначення Os(VI) та Ru(VI) запропоновані нові основні барвники стирилового ряду загальної формули



де R = H, NO₂, Br, SCN, C₆H₅, CN.

Нами вперше синтезовані дані реагенти, визначені їх спектрофотометричні та протолітичні характеристики.

Os(VI) та Ru(VI) володіють великим окисно-відновним потенціалом, особливо у кислому середовищі, і вони здатні окислювати йодид-іонів до вільного Йоду. Йод, який виділяється, можна проекстрагувати органічними розчинниками. Обробивши утворений екстракт розчинами досліджених реагентів у надлишку бромід- чи йодид-іонів можна отримати достатньо характеристичний аналітичний сигнал.

Вивчені та оптимізовані умови (кислотність водної фази, концентрація хлорид-іонів, концентрація барвника, природи екстрагента та інших факторів) утворення та екстракції іонних асоціатів Осмію та Рутенію. Показана можливість визначення різних форм Осмію та Рутенію при їх одночасній присутності.

Різними спектрофотометричними методами встановлено склад іонних асоціатів і їх основні хіміко-аналітичні характеристики.

В оптимальних умовах комплексоутворення та екстракції Os(VI) та Ru(VI) не заважають лужні, лужноземельні та рідкісноземельні елементи, Ni(II), Co(II), Zn(II), Pd(II), Ru(III), Ir(III), Rh(III), Pt(II) та ін.

НОВІ СКЛАДНІ СУЛЬФІДИ ЯК ЕЛЕКТРОДОАКТИВНІ РЕЧОВИНИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ІОНОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ

Кормош Ж.О., Лагановський А.В., Татарин Н.А., Парасюк О.В.

*Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
м. Луцьк, e-mail: kormosh@univer.lutsk.ua*

Необхідним джерелом інформації для оцінки екологічного стану навколишнього середовища, стану технологічних процесів є хімічний аналіз. При цьому для здійснення своєчасного контролю важливою характеристикою є експресність. Цій вимозі відповідають потенціометричні методи аналізу з використанням електрохімічних сенсорів, серед яких широке використання набули іоноселективні електроди (ІСЕ).

На сьогоднішній день відомо цілий ряд електродів, які знайшли практичне застосування. Вони відрізняються як в конструкційному плані, так і за природою електродоактивної речовини.

Відомі Cu^{2+} , Ag^+ – чутливі електроди різної конструкції і складу далеко не завжди відповідають вимогам по селективності, чутливості або стійкості до агресивних середовищ.

Розробка і вивчення нових сполук як електродоактивних речовин (ЕАР) значно розширить можливості іонометрії.

Висока хімічна стійкість до агресивних середовищ дозволяє пропонувати як ЕАР для створення електрохімічних сенсорів складні сульфідні, які володіють напівпровідниковими властивостями.

Нами як ЕАР досліджені нові складні сульфідні з шаруватої структурою, які утворюються в системах $\text{Cu} - \text{Me} - \text{Ti}(\text{Zr}) - \text{S}$, де $\text{Me} - \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ та $\text{Ag} - \text{Cr} - \text{Ti} - \text{S}$.

Дослідження проводили на електродах, де робочою поверхнею є ЕАР, введена в матрицю, яка складається з графітової пасти.

Результати показали, що сконструйовані сенсори є чутливими до іонів Cu^{2+} (Ag^+). Встановлені електродні характеристики з ЕАР різного складу. Всі електроди проявляють катіонну функцію з лінійністю в межах 5-8 порядків і нижньою межею виявлення іонів Cu^{2+} (Ag^+) 10^{-9} - 10^{-6} моль/л. Для більшості досліджених електродів характерним є гіпернернстівська функція.

Досліджено селективність нових електродів. Стабільність їх електродної функції зберігається в широкому концентраційному інтервалі сторонніх іонів.

Одержані результати показують перспективність використання досліджених складних сульфідів як ЕАР для створення ІСЕ з необхідними хіміко-аналітичними характеристиками.

Розроблені методики потенціометричного визначення іонів Cu^{2+} (Ag^+) у різних складних об'єктах.

СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Fe(III) ЗА ДОПОМОГОЮ ХРОМАЗУРОЛА S

Костенко Є.Є.

Національний університет харчових технологій, м. Київ,
e-mail: kee@nuft.edu.ua, kee@nuft.kiev.ua

Визначені оптимальні умови взаємодії Феруму з твердофазним хромазуролом S. Встановлено, що максимальне вилучення Феруму (92%) досягається при рН 7 протягом 12 годин контакту фаз. Двох секундна дія УЗ дозволяє скоротити термін встановлення рівноваги до 20 хвилин і збільшити вилучення Феруму до 96%. Ізотерма сорбції може бути умовно віднесена до S-типу. Ферум практично не сорбується немодифікованим аніоном. Максимальна ємність модифікованого сорбенту за Ферумом ($a_{\max} \cong 1,60 \cdot 10^{-5}$ моль/г) практично співпадає з його ємністю за модифікатором ($a_{\max} = 1,67 \cdot 10^{-5}$ моль/г), що може вказувати на утворення комплексу з еквімолярним співвідношенням компонентів. Вивчення залежності ступеню вилучення Феруму від об'єму розчину і маси сорбенту показало, що максимальний коефіцієнт концентрування складає $1333 \text{ см}^3/\text{г}$ ($V = 400 \text{ см}^3$, $m = 0,3 \text{ г}$), $D = 15,33 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$. Після дії УЗ $D = 32,00 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$. Середнє значення умовної константи стійкості дорівнює $\lg \beta_{\text{ум}} = 5,58 \pm 0,07$ при $I = 0,1$, $a_e = 95,0\%$. Отримані дані використані для розробки ТФС методики визначення Феруму (III) в полісолотовому екстракті. Рівняння градувального графіка ($V = 50,0 \text{ см}^3$) має вигляд: $\Delta A = (6,93 \pm 2,11) \cdot 10^{-3} + (0,23 \pm 0,003) \cdot m_{\text{Fe}}$ мкг/см³, $r = 0,998$. МВ – 0,06 мкг/см³, закон Бера виконується в інтервалі концентрацій Феруму $(0,1-8,0) \cdot 10^{-5}$ М. Визначенню $2,0 \cdot 10^{-6}$ М Fe(III) не заважають: Cu, Zn, Sn, Ti - 1:10; Cd - 1:50; Pb, Hg, Co, Ni, Al, лзм - 1:1000.

Результати визначення Феруму у полісолі запропонованим (А) і стандартним фенантроліновим (Б) методами (P=0,95; n=3, маса зразка 0,1 г)

Об'єкт аналізу	Внесено Fe, мкг	Знайдено Fe, мкг (А)	S _r	Знайдено Fe, мкг (Б)	S _r
Проба 1	–	30,0 ± 2,8	0,04	32,8 ± 2,0	0,02
Проба 2	30,0	58,8 ± 2,5	0,02	66,2 ± 3,4	0,01
Проба 3	50,0	82,6 ± 3,6	0,02	76,8 ± 2,8	0,01

Нова методика за селективністю перевищує стандартну, за чутливістю не поступається більшості відомих методик фотометричного і ТФС визначення, за експресністю перевищує відомі аналогічні і стандартні методики; характеризується простотою експерименту, екологічною безпечністю, не потребує складного коштовного обладнання.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В ЖЕЛАТИНОВОМ ГЕЛЕ И ИОНИТЫ С ПОГЛОЩЕННЫМ РЕАГЕНТОМ ПО В.А. НАЗАРЕНКО

Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В.,
Шереметьев С.В., Амирханов В.М.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва, Россия, kuzn@muctr.ru
Киевский государственный университет им. Т. Шевченко, г. Киев*

Для разработки чувствительных элементов оптических сенсоров использовали электростатическую иммобилизацию органических реагентов типа арсеназо III и нитрозо-R-соли в желатиновую матрицу в кислых растворах. Желатиновый гель, являясь амфолитным ионообменником, обладает рядом преимуществ: собственное буферное действие, фрактальность матрицы, простота иммобилизации реагента. Эти особенности желатиновой матрицы позволили разработать чувствительные элементы на основе отвержденного желатинового геля для спектрофотометрического и тест-определения ряда металлов и анионов на основе реакций, протекающих в гелях [1]. Благодаря сочетанию приема концентрирования элементов в слое желатинового геля в сочетании с цветометрической индикацией аналитического сигнала удастся увеличить чувствительность определений. Аналитические возможности были продемонстрированы при анализе реальных объектов: Ca(II) в минеральных и природных водах, ливневых стоках, соках, фармацевтических препаратах, кефирной сыворотке; Mg(II) в морских водах, Fe(II) в природных водах, водопроводной воде, ливневых стоках, Co(II) в технологических растворах гальванического производства. Электростатический механизм иммобилизации органических реагентов на полимерах был впервые осуществлен В.А. Назаренко [2].

В современном прочтении эта идея коррелирует с электростатической иммобилизацией анионных реагентов на полимерные матрицы желатины, но с другими способами регистрации сигнала – спектрофотометрическим или визуальным контролем.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 07-03-00211-а)

1. Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В., Черникова И.Ю. // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 2008. Т. 8. № 5. (в печати).
2. Назаренко В.А., Бирюк Е.А., Полуэктова Е.Н. Отделение малых количеств тория от редкоземельных элементов, железа и алюминия на ионообменной смоле с поглощенным реактивом // Радиохимия. 1963. Т. 5. № 4. С. 497-499.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРЯМОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Pb И Cd В ПОЧВАХ И РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ С АТОМИЗАТОРОМ «ПЕЧЬ-ПЛАМЯ»

Луговой К.С., Алемасова А.С.

*Донецкий национальный университет,
г. Донецк, e-mail: maverick@skif.net*

Прямой атомно-абсорбционный анализ твердых проб с атомизатором «печь-пламя» позволяет сократить время определения, исключить некоторые стадии пробоподготовки, на которых возможны потери определяемого элемента и загрязнение пробы, минимизировать использование концентрированных летучих токсичных кислот, а также упростить анализ в целом. В то же время существуют такие возможные проблемы как неполнота атомизации, необходимость использования соответствующих стандартных образцов, высокие матричные помехи, ухудшение сходимости из-за малой представительности образца. Поэтому актуальным является изучение факторов, влияющих на эффективность прямого анализа твердых проб.

При прямом атомно-абсорбционном анализе почв значительное влияние оказывают такие факторы как степень дисперсности почвы и неполнота массопереноса в аналитическую зону. Учитывая средний элементный состав почвы, были предложены химические модификаторы для устранения влияния основных матричных компонентов почвы SiO_2 и Al_2O_3 . Показана эффективность предложенных модификаторов CaCO_3 и KHF_2 , обсужден механизм их действия.

При определении Pb и Cd в почвах и пищевых продуктах установлено значительное влияние дисперсности образца на параметры воспроизводимости, что может быть обусловлено как погрешностью дозирования, так и влиянием органических компонентов матрицы на процесс формирования аналитического сигнала. Для проверки этого было исследовано влияние органических добавок – углеводов (лактозы, сахарозы, глюкозы), а также почвенных и угольных гуматов - на аналитические сигналы определяемых элементов. Показано, что присутствие органических добавок значительно влияет на аналитический сигнал свинца и незначительно – на сигнал кадмия. Различия в поведении свинца и кадмия объясняются различным механизмом образования и переноса свободных атомов в атомизаторе «печь-пламя», что было подтверждено результатами термодинамического моделирования.

Показано, что для снижения предела обнаружения и унификации матрицы при анализе пищевых продуктов рекомендуется применять технику карбонизации. Установлены оптимальные параметры процесса карбонизации и разработана методика прямого атомно-абсорбционного определения Pb и Cd в растительном сырье и пищевых продуктах.

РОЗРОБКА ІОНОСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ, ОБОРОТНИХ ДО N-ВМІСНИХ НЕОРГАНІЧНИХ АНІОНІВ

Ляхова Н.О., Ткач В.І.

*ДВНЗ «Дніпропетровський державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпропетровськ, e-mail: tkachVI@ukr.net*

Для визначення нітрат-аніона в об'єктах навколишнього середовища широко застосовуються фізико-хімічні методи аналізу: колориметричні, електрохімічні, хроматографічні, тощо. З електрохімічних методів найчастіше використовується потенціометричний метод із застосуванням іоно-селективних електродів (ІСЕ).

В науковій літературі відомі декілька типів нітратних ІСЕ: рідинні, пластифіковані мембранні ІСЕ, пластифіковані Е типу «вкритого дроту», повністю твердоконтактні пресовані ІСЕ без внутрішнього розчину порівняння, твердоконтактні голчасті ІСЕ, мікроелектроди типу польових транзисторів, а також імобілізовані ферментні електроди. Вдосконалення нітратних ІСЕ проходить шляхом підвищення їх чутливості, покращення калібровки та довершення режиму експлуатації шляхом їх мініатюризації.

З метою покращення електродних характеристик та уніфікації нітратних ІСЕ нами синтезовані нові електродноактивні речовини (ЕАР) на основі малорозчинних сполук гетерополіаніонів (ГПА) структури Кеггіна, які містять Fe (II), Fe (III) в лакунарних структурах 11-ГПА, а органічні катіони четвертинних амонійних основ використані як зовнішньосферні катіони-осаджувачі. Селективність таких електродів до нітрату досягається за рахунок хемосорбції на залізі в його комплексних сполуках, що підтверджується літературними і експериментальними даними. Проведена ідентифікація отриманих комплексів методом ІЧ-спектроскопії. Отримані синтезовані сполуки $\text{PMo}_{11}\text{Fe}(\text{OH})\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{Fe}(\text{PW}_{11}\text{Fe}(\text{OH})\text{O}_{40})^{2-}$ були використані як іонообмінні центри електродноактивних речовин при розробці плівкових і твердоконтактних ІСЕ оборотних до NO_3^- -іонів.

Також розроблені прості, чутливі і експресні методики аналізу промислових сумішей на вміст азотовмісних неорганічних аніонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, CN^- , NO_3^- , NO_2^- методом прямої потенціометрії з ред-окс системами, що складаються з індикаторного крапочного Pt-електроду та окисно-відновної пари, наприклад $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При сталій концентрації $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), температурі, іонній силі, рН в серії стандартних розчинів $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ спостерігається відтворюваний градувальний графік. Запропонований метод є простим, експресним і може успішно застосовуватись в розчинах складних за вмістом промислових об'єктів з надлишками інших аніонів.

РОЗРОБКА ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ НА ЛЕТКІ АЛІФАТИЧНІ АМІНИ

Ляшин Я.Є., Студеняк Я.І., Базель Я.Р.

*Ужгородський національний університет,
м. Ужгород, e-mail: yarosh3@mail.ru*

Розробка хімічних сенсорів на різні органічні речовини належить до числа важливих завдань сучасної аналітичної хімії. Незважаючи на значний інтерес щодо створення оптичних сенсорів на леткі аліфатичні аміни, така проблема поки що залишається не вирішеною.

Метою даного дослідження була розробка оптичних абсорбційних сенсорів, придатних для аналізу атмосфери насичених парів над водним розчином на вміст летких амінів. В якості чутливого елемента (ЧЕ) сенсора було вибрано матеріали системи „органічний полімер – пластифікатор – барвник-індикатор”. Як полімерні матеріали використано гомо- та гетерополімери на основі стиролу, акрилової, малеїнової кислот та їх похідних, етил- та ацетилцелюлози, силіконів та ін. Сульфогталеїнові барвники (бромкрезоловий зелений, бромксиленоловий синій, бромтимоловий синій та ін.), що характеризуються високою контрастністю переходу забарвлення ($\Delta\lambda > 150$ нм) та придатними протолітичними характеристиками, виявились найбільш придатними барвниками - індикаторами.

Досліджено вплив різних факторів (природа та концентрація складових ЧЕ, температура, кислотність середовища та ін.) на важливіші характеристики сенсорів (оборотність, час відгуку та релаксації, чутливість, стійкість у часі та відтворюваність, селективність).

Встановлено, що в дослідженій системі вирішальну роль на характеристики сенсора відіграє природа матриці – суміші органічного полімеру та пластифікатора. Вона визначає такі важливіші властивості, як час відгуку, оборотність, дрейф сигналу, стійкість у часі та до дії вологи. Час відгуку оптимальних ЧЕ (на основі етилцелюлози та кополімерів стиролу і малеїнового ангідриду) щодо летких аліфатичних амінів лежить в межах 7-30 хвилин при часі релаксації 1-5 хвилин, що свідчить про лімітацію кінетики відгуку процесом утворення насиченої пари. Межа виявлення триетиламіну для кращих матеріалів складає 10^{-5} моль/л (рідка фаза). Висока селективність визначення досягається використанням оптимального хромофорного реагенту (бромксиленоловий синій), регулюванням рівноваги в системі „розчин – насичена газова фаза парів” та хімічного складу розчину (маскування). Так, в оптимальних умовах визначенню триетиламіну не заважають 1000-кратні кількості слабких та малолетких основ (анілін, піридин, тощо), іони амонію.

Розроблена методика визначення триетиламіну за допомогою створених оптичних сенсорів, що характеризується простотою, високою селективністю, чутливістю апробована на модельних сумішах різного складу.

ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОФІЛЬНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК У ВИГЛЯДІ ДЕРИВАТИВ ЗА ДОПОМОГОЮ РЕАКЦІЇ АЗОСПОЛУЧЕННЯ

Мага І.М.

Ужгородська прикордонна державна контрольно-токсикологічна лабораторія, м. Ужгород, e-mail: ivan-maga@mail.ru

В роботі пропонується використовувати ряд реакцій дериватизації для покращення метрології аналізу метаболітів пестицидів. В якості реагенту використовували *n*-нітродіазофеніл. При взаємодії реагенту з первинними амінами утворюються триазени; з індолом та його похідними проходить реакція азосполучення в положенні 1 з утворенням азосполук. З фенолами та їх похідними також утворюються азосполуки, причому приєднання проходить переважно в *n*-положення до ОН-групи.

Встановлено, що утворення азопохідних фенолів краще проходить в слаболужному середовищі, а амінів в кислому. Специфічна будова діазоній-катиона робить можливим двояке реагування з молекулою ароматичного аміну: як по атому карбону, так і по гетероатому замісника. Тобто можуть утворюватись пара-аміноазосполуки та триазени. Найбільший вихід дериватів спостерігається при 10-20 кратному надлишку діазоній-катиону для ароматичних амінів, та 70-80 кратному надлишку для аліфатичних амінів, що обумовлено низькою електронегативністю аліфатичного радикалу. Вивчено кінетику реакцій, встановлено, що оптимальний час утворення становить 20-60 хв. Одержані сполуки добре екстрагуються дихлорметаном та хлороформом. Деривати препаративно виділені із реакційної суміші. Методом ІЧ-спектроскопії виявлено -N=N- та =NH групи. Наявність активного протону =NH групи в триазенах підтверджено також спектрофотометричним методом (зміна спектрів поглинання від рН розчину). Визначено константи дисоціації протона (pK_a), записані спектри поглинання молекулярної та аніонної форм триазинів. Молярні коефіцієнти поглинання (ϵ) в різних розчинниках становлять $2 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4$ л · моль⁻¹ · см⁻¹.

Аналітичні дослідження проводили за допомогою ВЕРХ з спектрофотометричним детектором в режимі ізократичного елюювання, колонка стальна (250 × 4,6 мм), заповнена фазою “Сіласорб C₁₈”, рухома фаза - ацетонітрил - вода. Лінійна залежність, як від висоти, так і від площі піку спостерігається в межах 0.1-10 мкг/мл.

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

МОДИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕАГЕНТІВ ПОЛІМЕРАМИ В ОРГАНІЗОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Маторіна К.В., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О.

*Дніпропетровський національний університет,
м. Дніпропетровськ, e-mail: analyticdnu@mail.ru*

Значне підвищення інтенсивності аналітичного сигналу та оптимізація спектроскопічних параметрів може бути досягнуто введенням у систему модифікаторів. Для спектроскопії такими модифікаторами властивостей та реакційної здатності органічних реагентів можуть бути розчини водорозчинних полімерів, сильних електролітів та органічних розчинників.

Мета дослідження – вивчення впливу модифікаторів різної природи (полівінілпіролідона (ПВПД), сильних електролітів, етанольного та оцтового середовища) на хіміко-аналітичні властивості аналітичних реагентів та отримання нових багатокомпонентних адуктів для кількісного визначення полімерів, іонів металів у воді та фармацевтичних препаратах. Для модифікаторів характерна близькість природи сольватохромних ефектів. Сумісна дія декількох типів модифікаторів може викликати як синергетичний ефект, так й антагоністичний. Молекулярна маса полімеру впливає на спектроскопічні властивості адукту Sn(II) – ФФ – ПВПД: прямолінійна залежність оптичної густини розчину від $\lg M_r$ у широкому діапазоні концентрацій полімеру – форма кривих ідентична з ізотермами полімолекулярної адсорбції реагентів на поверхні матриці. Спектрофотометричним методом встановлена взаємодія іонів металів (Cu(II), Sn(II), U(VI), Mo(VI), Ni(II), Cd(II)) з триоксифлуоронами та азобарвниками в присутності ПВПД в електролітних середовищах та середовищах органічних розчинників. Домінуючий вплив іону електроліту визначається способом модифікації комплексу. Закономірність не залежить від природи барвника. Характерною є залежність оптичної густини багатокомпонентного адукту від концентрації доданого електроліту: так локальні максимуми оптичної густини (0,01-0,05 М) відповідають процесу зжимання молекули полімеру під дією електроліту (двохфазна модель розчинів). У системах на основі адукту органічний реагент – ПВПД у середовищах органічних розчинників спостерігається явище сольватохромії, тобто змінюється інтенсивність і форма смуги поглинання багатокомпонентних адуктів на ПВПД. Показана можливість використання досліджених адуктів у якості електродно-активних речовин іон-селективних мембранних електродів для визначення ПВПД та іонів важких металів, що входять у склад мембрани.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ Eu(II) И Eu(III) ВО ФТОРИДАХ

Мешкова С.Б., Топилова З.М., Левшов С.М.,
Тимухин Е.В., Тарасенко С.А.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
г. Одесса, e-mail: s_meshkova@ukr.net*

Функциональные материалы на основе соединений редкоземельных и других элементов, допированных ионами лантанидов, длительное время используются в оптике, электронике, медицине и других областях. В качестве допантов, вводимых в галогениды щелочных металлов, бораты, окисульфиды щелочноземельных, фторсодержащие основы разной природы, чаще используют европий и тербий, проявляющие наиболее интенсивную f-f люминесценцию. Из них европий, в зависимости от условий синтеза, может восстанавливаться до двухвалентного состояния, что оказывает влияние на оптические свойства покрытий. Это обуславливает задачу определения разновалентных форм европия в оптических материалах.

Разработаны методы титриметрического определения десятых-целых процентов Eu(II) и с использованием спектров диффузного отражения неразрушающего контроля содержания Eu(II) и Eu(III) на уровне 1-10% в сульфотторидах, фторидах и др. соединениях.

Люминесцентный метод обеспечивает не только высокую чувствительность, но и селективность определения лантанидов, что связано с характерностью их спектров люминесценции. Для наблюдения наиболее интенсивной люминесценции ионов лантанидов важным является оптимальный выбор длины волны ее возбуждения. Это не менее существенно и при оценке содержания разновалентных форм европия. Регистрацию спектров возбуждения проводили на дифракционном люминесцентном спектрометре СДЛ-1 с ксеноновой лампой ДКСШ-150. Спектры люминесценции регистрировали с использованием спектрометра СДЛ-1 и фотомножителя ФЭУ-79.

Поскольку из спектров возбуждения следует, что излучение с длиной волны 313 нм не участвует в возбуждении Eu(II,III), а 365 нм эффективно возбуждает и двух-, и трехвалентный европий, возможно использование ртутной лампы ДРШ-250 и светофильтров УФС-2 или Hg-365. Eu(II) в эвтектике NaCl-KCl поглощает в области 320-430 нм, а Eu(III) в интервале длин волн 350-400 нм. Регистрацию люминесценции Eu(II) проводили в области 400-500 нм, а Eu(III) – в участке спектра 570-670- нм.

На основании полученных значений интегральной интенсивности люминесценции разных форм европия в образцах фторидов, общего содержания европия в них, как по условиям синтеза, так и по результатам химического анализа исследуемых образцов, рассчитывали содержание Eu(II) и Eu(III). Чувствительность определения Eu(II) порядка тысячных и ниже долей процента.

ВЗАЄМОДІЯ ІОНІВ ОСМІЮ(IV) З МОРИНОМ

Михалина Г.М., Врублевська Т.Я., Коркуна О.Я.

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
м. Львів, e-mail: tvrublevska@yahoo.com*

Головною проблемою сучасного фарманалізу в промислових умовах є стандартизація лікарської сировини рослинного походження і препаратів з неї. Стандартизація має здійснюватися за одними і тими ж біологічно активними речовинами. До таких біоактивних речовин належать флавоноїди – похідні поліфенольних сполук (морин, кверцетин, рутин). Вони проявляють різну фітотерапевтичну дію. Описані в літературі методи визначення флавоноїдів мало вибіркові та призначені для визначення їх сумарного вмісту. Відомо, що флавоноїди утворюють комплекси з деякими іонами металів змінної валентності. Проте відомостей щодо комплексоутворення моринолу з платиноїдами в літературі фактично немає.

Як показали результати досліджень, іони Os(IV) утворюють з морином забарвлену комплексну сполуку. Інтенсивне світлопоглинання сполуки Os(IV)–морин відносно реагента спостерігається при 330 нм та даний комплекс характеризується також широким плечем світлопоглинання в межах довжин хвиль 400-560 нм. Тому всі подальші дослідження проводили при двох довжинах хвиль – 315 нм ($\Delta\lambda=65$ нм) та 490 нм ($\Delta\lambda=75$ нм). Процес комплексоутворення в значній мірі залежить від умов проведення реакції: оптимальною кислотністю середовища для отримання забарвленої сполуки Os(IV)–морин при 490 нм є рН 9,5, а при 315 нм – рН 9,8-10,5 (боратний буфер). Проте при рН>9,5 забарвлення комплексної сполуки у видимій області повільно зникає, натомість в УФ-області зростає. Тому дослідження ми проводили при рН 9,5. Максимальний вихід забарвленої комплексної сполуки спостерігається при нагріванні розчинів на водяній бані до 1 хв. Методом насичення та методом ізомолярних серій було встановлено, що співвідношення компонентів у комплексній сполуці Os(IV)–морин становить 1:1. На нашу думку, дана реакція є каталітичною, яка зумовлена окисненням моринолу киснем за участю іонів Os(IV). Забарвлений продукт осмію з морином характеризується ефективним молярним коефіцієнтом світлопоглинання порядку 10^4 л·моль⁻¹·см⁻¹. Досліджено вплив супутніх катіонів та аніонів на процес комплексоутворення, зокрема хлорид-, сульфат-, нітрат, тетраборат-, фосфат-іонів, а також маскуюча дія ЕДТА, ацетату та цитрату.

Розроблені нами методики спектрофотометричного визначення Осмію та моринолу характеризуються широкими межами лінійності, високою чутливістю, експресністю, відтворюваністю і апробовані на лікарських препаратах. Відносна похибка визначення ~ 2,5%.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ОКСИДУ СИЛІЦІЮ ТА КАТІОННИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ, МОДИФІКОВАНИХ НОВИМИ ПОХІДНИМИ ЦІАНІНОВИХ БАРВНИКІВ

Моторіна А.С.¹, Тананайко О.Ю.¹, Леоненко Е.В.¹, Тельбіз Г.М.²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,

м. Київ, e-mail: asya_motorina@rambler.ru

²Інститут фізичної хімії НАН України, м. Київ

Синтез сорбенту на основі діоксиду силіцію (SiO_2) у вигляді плівкового покриття за золь-гель технологією є перспективним підходом одержання чутливих елементів оптодіодів для визначення біологічно активних елементів, в тому числі іонів лужноземельних металів. Такі мезопористі плівки, просторову структуру яких можна керувати шляхом введення добавок-темплатів в золь діоксиду силіцію, дозволяють міцно утримувати молекули барвників, що утворюють комплекси з іонами металів на поверхні. Нещодавно для люмінесцентного визначення лужноземельних металів запропоновано нові діоксіязафосфоканові похідні ціанінових барвників.

У даній роботі оптимізовано умови одержання тонких мезопористих композитних плівок на основі SiO_2 , синтезованих за золь-гель технологією з використанням прекурсорів тетраетилортосилікату (ТЕОС) у присутності структуруючих молекул-темплатів (неіоногенних поверхневоактивних речовин Tween 20 і триблоккополімерів Pluronic F127 та Pluronic 123, а також катіонообмінних поліелектролітів (полівініл сульфокислоти-ПВСК та полістирол сульфокислоти-ПССК). Плівки одержували на поверхні скляних пластин, сушили, видаляли темплат солянокислим водно-етанольним розчином. Повноту видалення темплату з плівок та процес полімеризації гелю оксиду силіцію контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Сорбцію катіонного діоксіязафосфоканового похідного ціанінового барвника поверхнею плівок проводили з водного розчину та контролювали фотометрично у розчині та на поверхні. На поверхні плівки спостерігався батохромний зсув максимуму спектру поглинання барвника ($\lambda_{\text{max}}=570$ нм), порівняно з його водно-органічними розчинами ($\lambda_{\text{max}}=559$ нм).

Суміш ПССК та ПВСК в золі SiO_2 значно покращує сорбцію барвника золь-гель плівками, що підтверджує значний вклад іонообмінного механізму у процес сорбції. Найбільш інтенсивна сорбція спостерігається для плівок на основі SiO_2 -ПЕ, що містять у вихідному золі суміш Tween 20 та Pluronic F 127. Ізотерма сорбції належить до S_3 -типу, ємність за моношаром складає 10 мкмоль/г.

Комплексоутворення барвника з іонами лужноземельних металів, зокрема Кальцієм, супроводжується зростанням люмінесценції поверхні плівки, що може бути використане для визначення даного металу.

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЛИНА И ГИСТИДИНА С ПОМОЩЬЮ ЛАНТАНОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ

Неврюева Н.В., Смирнова Т.Д., Штыков С.Н., Криволапова Л.Ю.

*Саратовский государственный университет,
г. Саратов, e-mail: smirnova@sgu.ru*

Аминокислоты обладают флуоресцентными свойствами в диапазоне 308-355 нм. Нами изучены около 20 аминокислот и показано, что только для пяти из них – гистидина (His), пролина (Pro), тирозина, триптофана и фенилаланина – характерна незначительная флуоресценция. Аминокислоты содержат комплексообразующие группы, по которым возможно образование комплексов с лантаноидами. Подтверждением этого является батохромное смещение на 10-15 нм полосы поглощения аминокислот в присутствии ионов Eu^{3+} или Tb^{3+} . Вероятность внутримолекулярного переноса энергии возбуждения определяется близостью энергетического уровня триплетного состояния лиганда и излучательных уровней иона металла, и пропорциональна перекрыванию спектров флуоресценции донора энергии аминокислоты со спектром поглощения акцептора иона лантаноида. Нами изучены флуоресцентные свойства фенилаланина, пролина, гистидина, тирозина и триптофана в присутствии Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} . Установлено, что сенсibilизированная флуоресценция характерна только для бинарных хелатов пролина с Eu^{3+} и Tb^{3+} . Сигнал флуоресценции хелата Tb^{3+} -Pro выше флуоресценции хелата Eu^{3+} -Pro в 5 раз. Интенсивность флуоресценции системы Tb^{3+} -Pro возрастает в присутствии добавок ТТА в 2 раза.

В целях флуориметрического определения аминокислот нами в качестве флуоресцентной метки использовались хелаты Eu^{3+} -ТТА, Gd^{3+} -ТТА, Tb^{3+} -Фен, Eu^{3+} -Фен. Показано, что только в присутствии гистидина наблюдалось увеличение флуоресценции бинарных комплексов Eu^{3+} -ТТА, Gd^{3+} -ТТА и Tb^{3+} -Фен. Максимальное увеличение флуоресценции наблюдалось в комплексе Gd^{3+} -ТТА-His.

В организованных средах интенсивность сенсibilизированной флуоресценции возрастает. Изучено влияние природы и концентрации растворов ПАВ на интенсивность эмиссии смешанолигандных комплексов Gd^{3+} -ТТА-His и Eu^{3+} -Pro-ТТА. Установлено, что в мицеллярных растворах катионных (ЦПХ, ЦТАБ) и анионных ПАВ интенсивность флуоресценции комплексов практически не меняется. Неионные ПАВ увеличивают интенсивность люминесценции Gd^{3+} -His-ТТА и Eu^{3+} -Pro-ТТА: Тритон X-100 в 2.2 и 25 раз, а Бридж-35 – в 8.7 и 3.5 раза соответственно. Разработаны методики определения пролина и гистидина.

ВЫБОР УСЛОВИЙ ТЕСТ-РЕАКЦИЙ Al(III) С ЭРИОХРОМЦИАНИНОМ R И Co(II) С НИТРОЗО-R-СОЛЬЮ В ЖЕЛАТИНОВОЙ ПЛЕНКЕ

Никитина Н.А., Решетняк Е.А., Светлова Н.В., Немец Н.Н.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
г. Харьков, e-mail: nikitina@univer.kharkov.ua*

Изменение свойств аналитических реагентов под влиянием среды или носителя позволяет создавать новые методики тестового анализа с улучшенными метрологическими характеристиками. Для экспресс-контроля алюминия и кобальта в водных объектах окружающей среды на уровне их предельно допустимых концентраций предложено использовать тест-системы на основе желатиновой пленки (фотопленка AGFA для офсетной печати). В качестве реагентов выбраны эриохромцианин R (ЭХЦ) и нитрозо-R-соль (НРС).

При оптимальных условиях взаимодействия Al(III) с ЭХЦ (рН 5.5) анионная форма красителя вымывалась из желатиновой плёнки, поэтому в раствор для модифицирования ввели катионное ПАВ – цетилпиридиний хлорид. Введение последнего изменило оптические свойства реагента и комплекса как в растворе, так и в желатиновой плёнке: максимум спектра поглощения (λ_{\max}) сместился на 80 нм в длинноволновую область, что связано с образованием ассоциата алюминия с реагентом и КПАВ синего цвета.

Состав ассоциата в растворе установили двумя методами – методом изомолярных серий и методом молярных отношений. Оба метода привели к одному результату – соотношение Al : ЭХЦ : ЦПХ в ассоциате составило 1:2:2. На основании кривой насыщения (зависимости поглощения продукта реакции от общей концентрации алюминия в плёнке) установлено, что соотношение Al : ЭХЦ в составе продукта, образующегося в желатиновой пленке, равно 1:2.

Определение кобальта и предварительное извлечение нитрозо-R-соли из водных растворов в пленку проводили при рН 3. Для реагента, иммобилизованного в пленке, наблюдался батохромный сдвиг λ_{\max} на 30 нм, а для комплекса – на 10 нм по сравнению с их водными растворами. Соотношение Co : НРС в составе комплекса в пленке, доказанное методом молярных отношений, составило 1:3.

Однако при определении Co(II) в природных водах высокой минерализации продукт реакции вымывался из желатиновой плёнки. Нами установлено, что при высоких ионных силах (~1 моль/л), комплекс удерживается в пленке, если его сорбировать при рН 6 из растворов, содержащих добавки катионного ПАВ. При этом максимум поглощения комплекса в пленке совпадает с λ_{\max} в растворе.

N-МЕТИЛ-N-(2-КАРБОКСИЭТИЛ)-ОРТО-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА: КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Осинцева Е.В., Печищева Н.В., Козин В.М., Неудачина Л.К.

ГОУ ВПО Уральский государственный университет,

г. Екатеринбург, e-mail: Ludmila.Neudachina@usu.ru;

ГУ Институт металлургии УрО РАН,

г. Екатеринбург, E-mail: k_shun@ural.ru

Настоящая работа является частью комплексного исследования люминесценции N-замещенных ароматических β-аминокислот (ААПК) – перспективных реагентов для люминесцентного определения некоторых ионов металлов (меди(II), железа(III) и др.), с целью изучения влияния природы заместителя на свойства реагентов и выбора наиболее перспективных из них для аналитического применения.

В рамках исследований изучены кислотно-основные, комплексобразующие, оптические свойства нового реагента из ряда ААПК – N-метил-N-(2-карбоксиэтил)-орто-аминобензойной кислоты (H_2A). Методом спектрофотометрии определены значения констант кислотной ионизации H_2A ($pK_0 = 0.9-1.3$, $pK_1 = 3.91 \pm 0.04$, $pK_2 = 8.09 \pm 0.07$). Предложен механизм кислотно-основной ионизации H_2A в водном растворе. Установлено, что H_2A образует с ионами меди(II) комплекс состава 1:1, оптимальное значение рН комплексообразования 5-7. Рассчитана константа устойчивости комплекса H_2A с ионами меди(II). Для H_2A получены спектры возбуждения и флуоресценции при температурах 293 К и 77 К в зависимости от рН водного раствора. Установлено, что в спектрах флуоресценции H_2A наблюдается две полосы (одна – с максимумом около 360 нм, вторая – с максимумом около 430 нм, положение которого зависит от рН раствора).

Показана возможность использования H_2A в качестве аналитического реагента для определения меди(II) спектрофотометрическим методом в интервале концентраций определяемого компонента от $0,4 \cdot 10^{-4}$ М до $1,8 \cdot 10^{-4}$ М (рН=6,0, $\lambda=264$ нм, $l=1,00$ см). Установлено, что комплекс H_2A-Cu обладает наибольшим молярным коэффициентом светопоглощения (5473 л/моль·см) среди изученных ранее комплексов ААПК с ионами меди(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 06-03-32981.

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ МАССИВА ЖЕЛОС (ЮГ СИБИРИ) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО ЗОНДОВОГО РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

Павлова Л.А., Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
г. Иркутск, e-mail: pavpla@igc.irk.ru*

Минералы элементов платиновой группы (ЭПГ) являются дополнительными индикаторами генезиса как ультрабазитов, так и связанных с ними сульфидно-никелевых руд. Кроме того, их присутствие значительно повышает экономическую значимость оруденения. Материалом для исследования служили аншлифы сидеронитовой медно-никелевой руды из массива Желос медно-никелевого оруденения Ийско-Кукушерского прогиба, где и были впервые обнаружены минералы ЭПГ. Изучение проводили с помощью рентгеноспектральных микроанализаторов JXA8200 и Superprobe-733 (JEOL Ltd, Япония), оборудованных волновыми спектрометрами с кристаллами-анализаторами TAP, TAPN, PET, PETH и LiF, LiFN и энергодисперсионными спектрометрами EX-84055MU и Sahara (Princeton Gamma-Tech Ltd).

Поиск включений минералов ЭПГ в аншлифе, изучение их формы и вида осуществляли в режиме растрового электронного микроскопа в обратном рассеянных и вторичных электронах. Обнаружены минералы ЭПГ: висмута-теллуриды палладия, сульфоарсенид платины и иридия, теллурид серебра, диарсениды осмия и рутения. Линейные размеры площади изучаемых минералов составили от 2-3 до 17 микрон.

Качественный состав найденных включений определяли с помощью энергодисперсионных спектрометров.

Количественные определения химического состава выполняли на микроанализаторе Superprobe-733, измеряя интенсивности рентгеновского излучения на волновых спектрометрах с кристаллами-анализаторами TAP для AsL α -, PtL α -, IrL α - и OsL α -линий, PET для AgL α -, SK α -, RuL α - и PdL α -линий и LiF для BiL α -, FeK α - и TeL α - линий, определяя фоновые интенсивности излучения расчетным способом [1], рассчитывая массовые коэффициенты поглощения элементов [2], управляя съемкой и пересчитывая регистрируемые относительные интенсивности в концентрации PAP-методом [3] с помощью расчетно-управляющего комплекса MARshell32 [4], адаптированного в программное обеспечение микроанализатора.

1. Карманов Н.С., Канакин С.В. // Тез. докл. IV Всероссийской конф. по рентгеноспектральному анализу. Иркутск. 2002. С. 34.
2. Маренков О.С. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа. Методические рекомендации. // Л.: Машиностроение, 1982. 167 с.
3. Канакин С.В., Карманов Н.С. // Тез. докл. V Российской конф. по рентгеноспектральному анализу. Иркутск. 2006. С. 48.
4. Pouchou J.L., Pichoir F. // La Recherche Aerospaciale. 1984. № 3. P. 13–38.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛИБДОФОСФАТА СТРУКТУРЫ ДОУСОНА

Петрушина Г.А., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П.

*Днепропетровский национальный университет,
г. Днепропетровск, e-mail: galinka83@gmail.com*

Аскорбиновая кислота (АК) является антиоксидантом и витамином и входит в состав пищевых продуктов, фармацевтических препаратов. Наиболее широко распространены спектрофотометрические методы определения АК.

В данной работе для определения АК предложено использовать молибдофосфорный (МФК) гетерополианион (ГПА) структуры Доусона $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$. Его восстановление аскорбиновой кислотой происходит практически мгновенно. В отличие от этого восстановление 12-молибдофосфорного (12-МФК) ГПА занимает несколько часов. В присутствии ионов сурьмы(III) или висмута(III) время реакции восстановления 12-МФК уменьшается до 15-20 минут.

Степень восстановления гетерополианиона (ГПС) определена методами молярных отношений и изомолярных серий при варьировании соотношения АК/ГПА. В обоих случаях получены четкие перегибы, соответствующие соотношению АК – ГПА, равному 3:1. Учитывая, что АК является двухэлектронным восстановителем, это приводит к выводу о получении 6-электронной гетерополианиона. Максимум поглощения ГПС наблюдается при 680 нм, молярный коэффициент составляет $2,16 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹. Избыток ГПА, обеспечивающий полное окисление АК, может быть небольшим. Исследование зависимости оптической плотности ГПС от кислотности показало, что количественное окисление АК происходит при pH 3,75-4,25.

Разработана спектрофотометрическая методика определения АК с пределом обнаружения 0,2 мг/л. ГПС, полученная при восстановлении МФК, может количественно сорбироваться пенополиуретаном. Разработана тест-методика определения АК, которая может быть использована в клиническом анализе или для контроля концентрации АК в пищевых продуктах. С использованием разработанной ранее программы проведено разложение сканированных изображений образцов ПШУ на R,G,B составляющие. Зависимость R и G цветовых координат от логарифма концентрации АК является линейной. Спектрофотометрическая методика была использована для определения АК в фармацевтических препаратах и витаминах.

ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ ЙОДУ

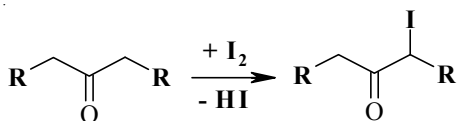
Писарева Н.Є.¹, Зуй М.Ф.¹, Зайцев В.М.¹, Писарев Є.О.²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
м. Київ, e-mail: pisareva@univ.kiev.ua;

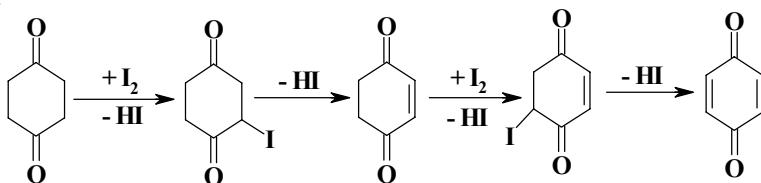
²Центр з контролю якості продукції УкрНДІспиртбіопрод, м. Київ

Йод є життєво необхідним мікроелементом. Добова потреба йоду для здорової дорослої людини складає 100-200 мкг. Нестача йоду в організмі призводить до захворювань щитовидної залози, затримки фізичного та розумового розвитку, впливає на роботу життєво важливих органів. Вміст йоду в харчових продуктах низький і складає в середньому від 5 до 1000 мкг/кг. Тому розробка нових та вдосконалення існуючих методів для визначення мікрокількостей йоду в різних об'єктах навколишнього середовища є актуальною аналітичною задачею.

Хроматографічні методи дуже широко застосовуються для визначення йоду. Об'єктом наших досліджень стала реакція утворення α -йодкетонів:



Як об'єкти були обрані симетричні аліфатичні кетони: пентанон-3, циклопентанон, циклогексанон та циклогександіон-1,4. Методами газової хроматографії з електронно-захоплюючим та мас-детекторами та високоефективної рідинної хроматографії з діодно-матричним детектором були вивчені умови взаємодії йоду з зазначеними кетонами. У випадку циклогександіона-1,4 спостерігається каталітична реакція, у якій йодид є каталізатором:



Розробляється газохроматографічна методика кількісного визначення йоду, за рахунок утворення α -йодкетона, з очікуваною межею визначення 1-10 ppb.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Os(IV) З КИСЛОТНИМИ МОНОАЗОБАРВНИКАМИ ТРОПЕОЛІНОМ ООО-I ТА ОРАНЖЕВИМ Ж

Полько М.В., Врублевська Т.Я., Коркуна О.Я., Бойко М.Я.

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
м. Львів, e-mail: marianne_polko@yahoo.com*

Спектрофотометричні дослідження сполук осмію з азосполуками практично не проводились, за винятком ПАН, ПАР, ТАН і ТАР. Однак ці реагенти взаємодіють з практично усіма елементами платинової групи, тому, на нашу думку, доцільно продовжувати пошук селективних та доступних спектрофотометричних реагентів для визначення осмію. Серед азореагентів, мало вивченими в області спектрофотометрії, є кислотні моноазобарвники тропеолін ООО-I (ТрООО-I) та оранжевий Ж (ОЖ), що застосовуються як рН-індикатори та харчові барвники. Відомостей щодо взаємодії іонів Os(IV) з цими реагентами в літературі немає, за винятком дослідженої нами комплексної сполуки Os(IV) з тропеоліном О.

Встановлено, що іони Os(IV) утворюють з досліджуваними барвниками по одній забарвленій комплексній сполуці. Згідно електронних спектрів поглинання сполуки Os(IV) з ТрООО-I для спектрофотометричних досліджень ми вибрали $\lambda = 364$ нм, а для комплексу Os(IV) – ОЖ $\lambda = 540$ нм. Опти-мальною кислотністю середовища для отримання забарвлених сполук Os(IV) – ТрООО-I та Os(IV) – ОЖ є рН=8,0 (боратний буфер) та рН=5,8 (ацетатний буфер) відповідно. Забарвлення сполук розвивається після 20-30 хв нагрівання на водяній бані та залишається стійким впродовж тривалого часу. Методом насичення та методом ізомолярних серій було встановлено, що співвідношення компонентів у комплексних сполуках Os(IV) – ТрООО-I та Os(IV) – ОЖ становить 1:4 та 2:1 відповідно. Досліджено, що дані барвники селективно взаємодіють з іонами Os(IV) в присутності значних надлишків іонів Al(III), Mg(II), Ca(II), Co(II), Zn(II), Ce(III), Eu(III) та співмірних кількостей Rh(III) і Ru(IV). З метою підвищення селективності визначення іонів осмію (IV) з азореагентами вивчена маскуюча дія ЕДТА, цитрату, тартрату, оксалату, фториду стосовно іонів важких металів, РЗМ та платиноідів.

Розроблені нами методики спектрофотометричного визначення осмію (IV) з кислотними моноазобарвниками характеризуються широкими межами лінійності, високою чутливістю ($\bar{\epsilon}_{\lambda} \sim 10^4 - 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹), відтворюваністю, правильністю (перевірено способом “введено – знайдено” на модельних розчинах) і не поступаються, а за чутливістю та експресністю – навіть переважають багато відомих спектрофотометричних методик визначення осмію, тому можуть бути запропоновані для аналізу реальних об’єктів.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Rh(III) У СКЛАДНИХ ОБ'ЄКТАХ З ВИКОРИСТАННЯМ ОКСИМОВИХ ПОХІДНИХ

Ридчук П.В., Тимошук О.С.

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
м. Львів, e-mail: peter_rydchuk@yahoo.com*

Пошук нових органічних реагентів з метою розробки методик визначення платиноїдів, які б мали кращі хіміко-аналітичні характеристики, залишається актуальним завданням аналітичної хімії. Все ширшого застосування в цьому напрямі набувають органічні реагенти, функціональні групи яких містять такі електронодонорні атоми як N, O, S, зокрема оксими. Виходячи з цих відомостей, нами запропоновані для аналітичного застосування нові органічні реагенти: 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксим та його ізомер 5-(4-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксим.

Методом вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено електрохімічну поведінку вказаних реагентів в широкому інтервалі кислотності середовища та встановлено механізм їхнього відновлення, який узгоджується з літературними джерелами та дещо їх доповнює.

Досліджено можливість визначення Rh(III) на основі його електрокаталітичної дії на піки відновлення зазначених органічних реагентів. Нами встановлений механізм електровідновлення оксимових похідних за відсутності та у присутності іонів Rh(III) на основі проведених діагностичних критеріїв природи струму та характеру катодно-анодного процесу. Запропоновані методики вольтамперометричного визначення Rh(III) з використанням 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиму та 5-(4-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиму. Розроблені методики характеризуються задовільними хіміко-аналітичними характеристиками: межі лінійної залежності $1,5 \cdot 10^{-7}$ – $5,0 \cdot 10^{-6}$ М; $2,0 \cdot 10^{-8}$ – $4,0 \cdot 10^{-5}$ М; $C_n(\text{Rh(III)})$ – $1,5 \cdot 10^{-7}$ М і $7,52 \cdot 10^{-8}$ М відповідно при використанні 5-(2-хлорфеніл)-фуран-2-карбальдегідоксиму та його ізомеру.

Досліджено вплив сторонніх елементів, зокрема: Cd(II), Pb(II), Sn(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Ba(II), Ca(II) та металів платинової групи. Правильність вольтамперометричного визначення перевіряли на штучних розчинах і одержали хороші результати. Розроблена методика апробована при аналізі складних об'єктів: сплавів, саж, родій-паладієвого каталізатора на керамічній основі.

ГЕМОПРОТЕЇНИ, КАПСУЛЬОВАНІ В ПЛІВЦІ ОКСИДУ СИЛІЦІЮ, – ПЕРСПЕКТИВНІ ЧУТЛИВИ ЕЛЕМЕНТИ БЕЗМЕДІАТОРНИХ БІОСЕНСОРІВ

Рожанчук Т.С., Тананайко О.Ю.

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, e-mail: rozhanchuk@univ.kiev.ua*

Перспективним напрямком в розробці амперометричних біосенсорів є іммобілізація ферментів на поверхні твердих електродів. Гемопротеїни, зокрема, гемоглобін (Hb) та міоглобін (Mb), іммобілізовані на поверхні, проявляють пероксидазні властивості і можуть бути успішно використані замість пероксидази в амперометричних сенсорах для визначення пероксиду водню, кисню, а також деяких антивірусних препаратів. Одним з перспективних методів закріплення білкових молекул на поверхні електродів є їх капсулювання в плівках на основі оксиду силіцію (SiO_2), одержаних золь-гель синтезом. Нещодавно було застосовано метод електроосадження для одержання тонких плівок SiO_2 з капсульованими білками на поверхні вугільних електродів.

В даній роботі оптимізовано умови одержання плівок SiO_2 з капсульованими гемопротеїнами (Hb та Mb) на поверхні вуглесталового електроду (ВЕ) методом електроосадження та показано можливість аналітичного застосування модифікованих електродів (ВЕ SiO_2 -Hb, Mb). Гемопротеїни на поверхні ВЕ SiO_2 -Hb (Mb) є електроактивними, потенціали піків для оберненої електрохімічної пари Fe(III)/Fe(II) складають: $E_c = -0,20$ і $E_a = -0,06$ В. У присутності O_2 чи H_2O_2 на вольтамперограмі спостерігається каталітичний струм відновлення O_2 (I_k) при $E_c = -0,3$ В. Введення катіонної поверхнево-активної речовини цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) і наночастинок золота в золь SiO_2 підвищують інтенсивність та значно покращують стабільність I_k на ВЕ SiO_2 -Hb (Mb). Оптимальний діапазон рН модифікованого електроду 5,5÷6,5, умовна константа швидкості переносу електрону $k_s = 0,48 \text{ c}^{-1}$.

У присутності розчиненого O_2 у фоновому розчині I_k модифікованих електродів зростає пропорційно його концентрації. Градувальний графік лінійний в діапазоні концентрацій 0÷9 $\text{mgO}_2/\text{л}$, межа визначення 0,12 $\text{mgO}_2/\text{л}$. Методика була апробована на зразках водопровідної, річкової та артезіанської вод і показала задовільну правильність та відтворюваність результатів.

Після введення добавки антивірусного препарату римантадину в розчин фонового електроліту I_k зменшується пропорційно концентрації цього препарату. В діапазоні концентрацій 0,5÷2,0 $\text{mg}/\text{л}$ рівняння градуально-го графіку має вигляд $\Delta I_k (\text{мкА}) = (0,45 \pm 0,34) + (3,40 \pm 0,30) \cdot C (\text{mg}/\text{л})$ ($R=0,98$), де ΔI – зменшення I_k кисню, C – концентрація римантадину; межа визначення складає 0,3 $\text{mg}/\text{л}$. Методику було використано для визначення добо-вок антивірусного препарату в сироватці крові.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛЕЙ ГЕНЕРАЦИИ СИГНАЛА ВТОРИЧНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ЛАБОРАТОРНОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Романов А.В.¹, Степович М.А.¹, Филиппов М.Н.²

¹*Калужский государственный педагогический университет
им. К.Э. Циолковского, г. Калуга, e-mail: Lexus_sad@mail.ru;*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва*

Сокращение времени, затрачиваемого на разработку методики количественного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) вещества произвольного состава, может быть достигнуто за счет использования на этапе разработки методики анализа лабораторных информационных систем (ЛИС).

В основе разрабатываемой ЛИС для количественного РФА лежит модель генерации рентгеновской флуоресценции в веществе смешанным полихроматическим излучением. При построения модели рентгеновской флуоресценции был произведен комплексный учет процессов, участвующих в процессе его формирования. Процесс построения количественной модели разделен на следующие этапы: а) расчет спектрального распределения первичного излучения рентгеновской трубки; б) построение модели флуоресцентного и фонового излучения; в) расчет распределения регистрируемого рентгеновского излучения с учетом аппаратной функции и особенностей взаимодействия излучения с деталями спектрометра.

Для учета особенностей взаимодействия первичного и вторичного излучения с деталями измерительной аппаратуры и особенностей регистрации вторичных спектров предложен подход, основанный на подборе аппаратной функции, наиболее точно описывающей профили регистрируемых линий, а также добавлении в модель “виртуальных” проб из элементов, присутствующих в деталях прибора.

В разработанной модели учтены следующие факторы: а) специфика формирования и спектральное распределение первичного излучения; б) эффекты рассеяния и поглощения первичного и флуоресцентного излучения в веществе и элементах измерительной установки; в) эффекты вторичной флуоресценции; в) условия проведения измерений и влияние измерительного оборудования на регистрируемый сигнал.

1. Павлинский Г. В. Основы физики рентгеновского излучения. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 240 с.
2. Романов А. В. Возбуждение рентгеновской флуоресценции в конденсированных средах полихроматическим рентгеновским излучением: Дис., ... , канд. физ.-мат. наук. - М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. - 125 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РЕДОКС-РЕАКЦІЙ ЗА УЧАСТЮ ОСНОВНИХ БАРВНИКІВ

Рушак М.М.¹, Балог Й.С.^{1,2}, Базель Я.Р.¹, Дворжак К.Л.¹

¹Ужгородський національний університет,

Україна м. Ужгород, e-mail: depchem@univ.uzhgorod.ua;

²Вища школа в Ниредьгазі, Угорщина; e-mail: baloghj@nyf.hu

Основні барвники вже тривалий час використовуються в аналітичній хімії в якості реагентів для фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення мікрокількостей елементів. Порівняно мало відомостей зустрічається про застосування основних барвників в якості реагентів для визначення окремих форм елементів у присутності інших. Більшість методів такого визначення базується на ред-окс-реакціях між барвником та визначуваною формою елемента.

Метою даного дослідження було вивчення електрохімічних властивостей ціанінових барвників в присутності різних окисників, дослідження можливостей використання вибраних барвників для визначення ряду окисників і розробка на основі цих даних методик фотометричного визначення окремих форм елементів у присутності інших.

В даній роботі досліджено ряд карбоціанінових барвників на основі 1,3,3-триметил-3Н-індолю, зокрема ДІК (диметиліндокарбоціанін), ДІДК (диметиліндодикарбоціанін) і ДІТК (диметиліндотрикарбоціанін).

З метою врахування конкурентного впливу кислоти у випадку окисно-відновних реакцій було досліджено вплив кислотності на оптичну густину розчинів барвників. Встановлено, що збільшення концентрації кислоти в розчині приводить до зменшення оптичної густини розчинів барвників, причому збільшення ланцюга підвищує здатність до протонування.

Були досліджені реакції різних окисників (Mn(VII), Ce(IV), Cr(VI), Fe(III), Cu(III), H₂O₂) з ціаніновими барвниками у нейтральному і слабо кислому середовищі. Внаслідок окисно-відновних процесів оптична густина розчинів зменшується. Досліджено кінетику цих процесів. Із збільшенням поліметинового ланцюга здатність барвників окислюватись збільшується. Ступінь і час окислення залежать від стандартного окисно-відновного потенціалу окисника.

Також досліджено ряд інших факторів, які впливають на перебіг окисно-відновних реакцій основних барвників з окисниками, зокрема вплив концентрації реагентів, вплив природи реакційної суміші тощо.

На основі отриманих результатів було розроблено селективну методику для визначення мікрокількостей Cu(III) в купрумвмісних надпровідниках, яка дозволяє визначати Cu(III) в присутності Cu(II).

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Саввин С.Б., Михайлова А.В.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
г. Москва, e-mail: savvin@geokhi.ru*

Работы по увеличению чувствительности и избирательности простых и экономически выгодных методов ведутся в разных направлениях, одним из которых является поиск новых эффективных твердых фаз для сорбции определяемых веществ и элементов. Нерастворимые в воде гидрогели на основе полиакриламида $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$ и его сополимеров с полиакрилатами $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$ широко используются в настоящее время в медицине и растениеводстве. В практике аналитической химии они опробованы впервые. Гидрогель в сухом виде – это прозрачные гранулы полимера, бесцветные и светостойкие. Этот материал устойчив в кислых и щелочных растворах. Его проницаемость для ультрафиолетовых лучей подобна кварцу. Особенностью таких материалов является их способность поглощать и удерживать большое количество воды с растворенными в ней веществами: 1 г полимера удерживает 200–400 мл влаги в зависимости от условий. В набухшем гелеобразном состоянии гидрогель предотвращает растекание раствора, а аналитические свойства органических реагентов и их комплексов с металлами не ухудшаются, а чувствительность для визуального детектирования возрастает в десятки раз. В кислой среде набухания гидрогеля не наблюдается.

Использовали органические реагенты: тиродин (для Pb), арсеназо III (для Zr), арсеназо M (для PЗЭ), дитизон (для Cu), ПАН (для Co) и другие. Найдены условия иммобилизации органических реагентов. Установлено, что применение гидрогелей позволяет работать с нерастворимыми в воде органическими реагентами. Определение проводили в статическом режиме, объем пробы – 5 мл.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-32064).

РАЗДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ(IV) И НИКЕЛЯ(II) ЖИДКИМИ МЕМБРАНАМИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Садырбаева Т.Ж.

*Институт неорганической химии РТУ,
г. Саласпилс, Латвия, e-mail: sadyrbaeva@hotmail.com*

Отделение платиновых металлов от макропримесей цветных металлов представляет большой практический интерес. Так как платиновые металлы образуют устойчивые анионные хлорокомплексы, для разделения может быть использована анионообменная экстракция солями аминов. Мембранная экстракция при наложении электрического поля облегчает реэкстракцию платиновых металлов в системах с солями аминов. В данной работе изучен процесс электродиализного транспорта ионов платины(IV) через жидкие мембраны на основе три-*n*-октиламина (ТОА) из солянокислых растворов, содержащих избыток никеля(II).

В экспериментах использовали пятикамерную ячейку с жидкой мембраной толщиной 0,2 см, ограниченной целлофановыми пленками:

(-)Pt H ₂ SO ₄	H ₂ PtCl ₆	ТОА	0,1 М НСl	H ₂ SO ₄ Pt(+)
	NiCl ₂	1,2-дихлорэтан		

Электродные камеры были отделены твердыми катионообменными мембранами МК-40. Отдающий раствор содержал, как правило, $7,4 \cdot 10^{-3}$ М H₂PtCl₆ и $3,2 \cdot 10^{-2}$ М NiCl₂ в 0,1 М НСl.

Было установлено, что при наложении электрического поля происходит перенос анионов PtCl₆²⁻ через жидкие мембраны в принимающий анодный раствор. Скорость транспорта возрастает при повышении плотности тока от 0 до 8,5 мА/см², но при высокой плотности тока могут происходить электрические пробой жидкой мембраны. Платина извлекается селективно, степень извлечения никеля, как правило, ниже 0,1% за время электродиализа.

Показано, что увеличение концентрации переносчика в интервале 0,05-0,3 М ТОА приводит к некоторому снижению скорости переноса платины(IV) в принимающий раствор, но практически не влияет на скорость извлечения в жидкую мембрану.

Установлено, что состав принимающего раствора в изученной системе не оказывает значительного влияния на процесс мембранной экстракции. Перенос анионов PtCl₆²⁻ происходит с примерно равной скоростью в 0,1 М растворы соляной, серной, хлорной кислот и в воду. В системе с азотной кислотой наблюдается некоторое снижение потока платины из-за электрических пробоев жидкой мембраны.

Показано, что за 1,5 часа электродиализа около 37% анионов PtCl₆²⁻ экстрагируется в жидкую мембрану и ~ 27% переходит в принимающий раствор с эффективным отделением от катионов Ni²⁺.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОПОЛИКОМПЛЕКСОВ ФОСФОРА В АНАЛИЗЕ

Свинаренко Т.Е., Вишник А.Б.

*Днепропетровский национальный университет,
г. Днепропетровск, e-mail: tanya-es@ukr.net*

Введение металла в лигандную сферу гетерополианионов (ГПА) структуры Кеггина приводит к закономерному изменению химических свойств, таких как основность, устойчивость, окислительно-восстановительные свойства, что недостаточно широко используется в анализе.

Титан(IV) образует интенсивно окрашенные в желтый цвет комплексы с H_2O_2 , а также с пероксокислотами и гидропероксидами. Синтезирован целый ряд новых Ti-содержащих ГПК, включая $GaW_{11}TiO_{40}^{7-}$, $P_2Mo_{11}TiO_{40}^{5-}$, $P_2W_{17}TiO_{62}^{8-}$. Использование Ti-содержащих ГПА позволяет увеличить чувствительность реакции определения H_2O_2 ($\epsilon = 2,0 \cdot 10^3$), расширить интервал кислотности вплоть до pH 10-11. Соли с органическими катионами растворимы в органических растворителях, что позволяет проводить определение органических пероксосоединений.

Легкость восстановления Bi- и Sb-содержащих ГПА является основой для разработки высокоэффективных методик определения ряда восстановителей. При исследовании взаимодействия данных комплексов с большим количеством восстановителей разной природы оказалось, что эта реакция является высокоизбирательной для аскорбиновой кислоты (АК) и цистеина. В оптимальных условиях разработанной методики не наблюдается заметного взаимодействия с такими, традиционно сильно мешающими определению АК веществами, как восстанавливающие сахара (глюкоза, фруктоза), неорганические восстановители (нитрит-, сульфит-ионы, гидразин), не мешает 300-кратный избыток винной кислоты и 50-кратный избыток лимонной кислоты. Молярный коэффициент гетерополисини свидетельствует о полном окислении АК Bi-содержащим ГПА. ГГ линеен в интервале 0,3-2,0 мг/л АК.

ГПА $PBiMo_{11}O_{40}^{6-}$ (МВФК), иммобилизованный на пенополиуретане (ППУ), восстанавливается в течение 5 минут. Сорбция МВФК на ППУ позволила создать чувствительные сенсоры для определения АК и цистеина. Разработаны визуально-тестовые и цветометрические методики определения АК и цистеина. Методики апробированы при анализе фармацевтических препаратов и пищевой продукции.

Сорбция МВФК на ППУ позволяет создать высокочувствительный косвенный рентгенофлуоресцентный метод определения фосфора по висмуту или молибдену с пределом обнаружения $3 \cdot 10^{-7}$ М.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ, ВИЗУАЛЬНО-ТЕСТОВОЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ КРЕМНИЯ

Селиванова Т.В., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П.

*Днепропетровский национальный университет,
г. Днепропетровск, e-mail: vit-ro@mail.ru*

Контроль за содержанием SiO_3^{2-} в очищенных водах для полупроводниковой промышленности, производстве чистых реактивов, вод охлаждательных систем ТЭС и АЭС требует разработки селективных и высокочувствительных методик его определения.

Основной формой для спектрофотометрического (СФ) определения является его гетерополианионы (ГПА), в первую очередь $12\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ (12-МКК). Для повышения чувствительности определения центральных атомов ГПА (P^{V} , As^{V} , Si^{V} , Ge^{IV}) используют образование интенсивно окрашенных и малорастворимых в воде ионных ассоциатов (ИА) ГПА с катионными органическими красителями различных классов.

Задачей данной работы была оптимизация условий образования ИА МКК с ТФМ красителем кристаллическим фиолетовым (КФ) и полиметиновым – астрофлосином (АФ), концентрирование выпариванием и сорбцией на ППУ, разработка СФ, сорбционно-спектрофотометрических и визуально-тестовых методик определения.

В ионном ассоциате КФ замещает 3 протона – $(\text{КФ})_3\text{HSiMo}_{12}\text{O}_{40}$, а АФ – четыре $(\text{АФ})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, что объясняется присутствием в сильнокислых растворах ($0,6$ моль/л H^+) обеих форм КФ^+ и КФ^{2+} , в этих же условиях устойчив АФ^+ , ионно-ассоциативный характер связи подтвержден ИК спектрами. Выявлены кинетические закономерности сорбции ИА МКК-КФ, получена изотерма сорбции, описываемая уравнением Ленгмюра, рассчитаны: предельная емкость – $7,7 \cdot 10^{-7}$ моль/г, $\lg D = 2,54$, степень извлечения $R = 98,7$ при m (ППУ) = 40 мг, для $C_{\text{Si}} = 10^{-8}\text{-}10^{-7}$ моль/л, $K_{\text{сорб}} = 1,3 \cdot 10^6$.

В отличие от сорбции ГПА, ИА легко десорбируются большинством органических растворителей, что позволяет отдать предпочтение в основном процессу сорбции ИА.

Получены шкалы на таблетках ППУ для тест-визуального определения кремния и после их сканирования на офисном сканере – для цветометрического определения. Сканированные изображения разложены на основные цветовые компоненты. Зависимость R (красный цвет) от C_{Si} экспоненциальна, а от логарифма концентрации – строго линейна.

Цветометрическая методика позволяет количественно определять Si с КФ ($2 \cdot 10^{-8}\text{-}4 \cdot 10^{-7}$ моль/л), сорбционно-СФ – с КФ ($C_{\text{H}} = 4 \cdot 10^{-8}$ моль/л), визуально-тестовая – $4 \cdot 10^{-8}\text{-}8 \cdot 10^{-7}$ моль/л, СФ методика с АФ – $C_{\text{H}} = 2 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $\epsilon = 1,8 \cdot 10^5$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$. Методики апробированы на различных типах вод.

РАЗДЕЛЕНИЕ α -АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ЗОНАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Селифонова Е.И., Чернова Р.К., Никонова Д.А.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
г. Саратов, Россия, e-mail: chernov-ia@yandex.ru*

Тестирование отдельных аминокислот при исследовании белковых гидролизатов в биологии и медицине связано с их предварительным разделением. Быстрым, дешевым и весьма эффективным способом является зональный электрофорез на целлюлозной поддерживающей среде. В докладе приведены данные о возможности разделения различных групп 16 незаменимых L- α -аминокислот (АК) в гидрофобизированных буферных средах (30% CH_3COOH и цитратно-фосфатный буферный раствор).

В качестве гидрофобизаторов буферных сред применены поверхностно-активные вещества (ПАВ) различных классов.

Построены графики распределения ионных форм АК от pH среды. Показано, что в среде уксусной кислоты (pH=1,7) все АК находятся в катионной форме, в то время как в цитратно-фосфатном буферном растворе (pH=2,6) в равновесии находятся катионные и цвиттерионные формы АК. На основании полученной зависимости величин R_f от молекулярной массы (M_r) АК показано, что этот фактор не является определяющим параметром для выбора условий электрофоретического разделения АК в кислых средах. Так, в ряду глицин–аланин–серин–пролин–валин–треонин–цистеин наблюдается некоторое закономерное уменьшение величины R_f (от 7 до 3 см) при увеличении M_r от 75,1 (глицин) до 121,2 (цистеин). Исключение составляет валин, R_f которого приближается к глицину при $M_r=117,1$. В указанном ряду возможно отделение глицина от серина, пролина, цистеина; аланина от пролина, треонина и цистеина; валина от цистеина. Закономерность зависимости R_f от M_r существенно нарушается в ряду лейцин (изолейцин)–аспарагиновая кислота–лизин–глутаминовая кислота–гистидин–фенилаланин–аргинин–тирозин–триптофан. Резкое увеличение подвижности отмечается для лизина, гистидина и аргинина. Показано, что в этом случае превалирующим фактором является не M_r АК, а величина заряда частицы, которая для основных АК возрастает за счет протонирования нескольких основных групп. Исследована электрофоретическая подвижность АК в указанных буферных средах, содержащих ПАВ на примере додецилсульфата натрия, цетилпиридиний хлорида, тритона X-305. На уровне нанохимических процессов в исследуемых системах отмечается резкое возрастание подвижности АК. Показано, что знак заряда ПАВ не является определяющим в изменении подвижности АК. При исследуемых значениях pH в разных буферных средах с ПАВ выделены как отдельные АК, так и их группы, разделяемые электрофоретически. Проведено сравнение рядов разделяемых АК в буферных средах без ПАВ и при наличии ПАВ. Показано преимущество последних. Обсуждена возможность группового выделения и индивидуального разделения АК в кислых средах, а также природа влияния поверхностных и объемных свойств ПАВ на электрофоретическую подвижность АК. Проведена идентификация разделенных АК с помощью цветных тестов на основе нингидрина, изатина, солей диазония, нитропруссиды натрия и других хромофорных реагентов различных классов.

ДВУХФАЗНЫЕ ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗНОЗАРЯДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ(III), ЦЕРИЯ (IV)

Симонова Т.Н., Федотов А.Н.

*Донецкий национальный университет,
г. Донецк, e-mail: maverick@skif.net*

Для экстракционного извлечения и отделения Sc(III) и Ce(IV) от редкоземельных (РЗЭ) и других элементов в технологической практике и аналитических целях традиционно используют метилизобутилкетон, диэтиловый эфир, трибутилфосфат и др. Актуальным является поиск новых экстракционных систем с целью разработки ускоренных, доступных и безопасных методик концентрирования и определения Sc(III) и Ce(IV) в растворах сложного солевого состава, рудах, отходах.

Нами осуществлена экстракция нитратных комплексов Ce(IV), Sc(III) и роданидных комплексов Sc(III) полиэтиленгликолем и изопропиловым спиртом. Экстракционная способность предложенных экстрагентов сопоставима с традиционными и составляет 92-98%. При выборе высаливателя учитывали ряд устойчивости комплексов Sc(III) и Ce(IV) с неорганическими лигандами: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ и возможность образования высокозарядных ацидокомплексов $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ и т.д. Оптимизированы условия экстракции: концентрация высаливателя, соотношение и время контакта фаз, кислотность, концентрация экстрагента. Состав экстрагируемых соединений изучен методами ИК-спектроскопии, фотометрии, сдвига равновесий, насыщения, химического анализа: $[\text{M}[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5 \cdot 2(\text{ПЭГ} \cdot \text{kH}_2\text{O})]$, $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3] \cdot 3(\text{ПЭГ} \cdot \text{kH}_2\text{O})$, $[\text{Sc}(\text{OH})_2\text{SCN}] \cdot (4\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot \text{nH}_2\text{O})$, где $\text{M} = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$.

Установлены условия отделения Sc(III) и Ce(IV) от РЗЭ, Al(III), Zr(IV), V(III) и др. Определены коэффициенты их разделения. Для повышения избирательности и регенерации экстрагента осуществлена реэкстракция Sc(III) и Ce(IV) с применением карбонатных и сульфатных растворов ($R=96-98\%$). Разработаны новые ускоренные методики экстракционно-комплексометрического определения скандия и церия ($S_r=0.006-0.01$), комбинированные методики спектрофотометрического определения скандия с хромазуолом С и арсеназо(III) с пределом обнаружения 0.004 и 0.02 мкг/см³ соответственно, церия(IV) в реэкстракте на основе карбоната калия. Методики апробированы на модельных растворах, образцах почв, оксидах РЗЭ и др. ($S_r=0.03-0.07$). Продолжительность определения не превышает 40 мин, правильность методик проверена методом «введено-найденно» и анализом стандартного образца.

Использование двухфазных водных систем на основе малоопасных и дешевых экстрагентов позволяет повысить избирательность, исключить многостадийность процессов экстракции, регенерировать и уменьшить расход экстрагента.

АЛМАЗОПОДІБНІ ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ РІДКИХ СЕРЕДОВИЩ НА КОМПЛЕКСІ ЕЛАН-3d

Сніжко Д.В., Рожицький М.М.

*Харківський національний університет радіоелектроніки,
м. Харків, e-mail: sn@kture.kharkov.ua; rzh@kture.kharkov.ua*

Одним зі стримуючих факторів, що залишається як для електрохімічного (ЕХ), так й електрохемилюмінесцентного (ЕХЛ) аналізу, є вузький діапазон робочих потенціалів, де можна проводити аналіз речовин у водних розчинах до появи значних фонових струмів. Вирішенню цієї проблеми шляхом використання алмазоподібних електродів й присвячена робота.

Синтез легованого азотом алмазоподібного покриття (АПП) на поверхні електроду зі скловуглеця було здійснено методом осадження з плазми в Національному науковому центрі “Харківський фізико-технічний інститут”. Для проведення ЕХ та ЕХЛ-досліджень використовувався повністю автоматизований комплекс ЕЛАН-3d, що розроблено у лабораторії «Аналітичної оптихемотроніки» Харківського національного університету радіоелектроніки.

У якості тестової електрохімічної системи у роботі використано пару $K_3[Fe(CN)_6] + K_4[Fe(CN)_6]$. Було досліджено вольт-амперні характеристики цієї системи на скловуглецю, платині та АПП. Встановлено, що електроди з АПП показали значно менший фоновий струм, що дозволяє отримати значно більше відношення сигнал/шум для відомих аналітичних систем. Також спостерігається розширення діапазону робочих потенціалів, де можна проводити окислення чи відновлення реагентів та відтворюваність даних. Остання обумовлена, вірогідно, такими властивостями алмазу, як низька адсорбція полярних часток, що інгибує накопичення продуктів електролізу на поверхні робочого електрода.

Дослідження ЕХЛ-властивостей АПП електродів проводилося на системі 1 мМ трис-2,2'-біпіридил рутенія на фоні 0,1 М $LiClO_4$ та співреагентом – 1 мМ трипропіламіном. Отримані вольтяркісні характеристики відбивають характерний ЕХЛ-процес цієї системи та корелюють з аналогічними характеристиками інших електродних систем (скловуглець, платина). Вищезазначене дозволяє розраховувати на успішне використання модифікованих АПП електродів для аналітичних досліджень різноманітних водних проб методами ЕХ та ЕХЛ й розробці нанотехнологічних ЕХЛ-сенсорів.

Роботи проведені в рамках міжнародного проекту УНТЦ № 4180 (керівник д.ф.-м.н., проф. Рожицький М.М.).

ВИКОРИСТАННЯ КОЛОРИМЕТРИЧНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ХІТОЗАНУ

Солодовнік Т.В., Вишемірська К.В.

*Черкаський державний технологічний університет,
м. Черкаси, e-mail: soltav@chiti.uch.net*

Останнім часом великої популярності та широкого застосування набули природні поліаміносахариди – хітин та хітозан. Завдяки своїм унікальним фізико-хімічним, фізіологічним, сорбційним, біологічним властивостям, хітин та хітозан використовуються у багатьох галузях народного господарства: медицині, сільському господарстві, харчовій та целюлозно-паперовій промисловості, косметичі та ін. Особливої уваги заслуговує хітозан, який знаходить все більшого застосування в складі харчових продуктів, а також в якості основного компонента різних препаратів, в тому числі харчових та біологічно активних домішок (БАД). Використання хітозану в технологіях виготовлення харчових продуктів визначається функціональними властивостями та практично повною відповідністю вимогам, які ставляться до харчових домішок. Експериментально доведено, що обґрунтована норма хітозану складає 0,5% маси продукту. В зв'язку з цим актуальним завданням є кількісне визначення хітозану в харчових продуктах, а також в БАДах, які зараз дуже широко рекламуються. Відомі методи визначення хітозану є дуже різноманітними, в основному довготривалими, та потребують використання складного обладнання. Серед них найбільш широко, на сьогоднішній день, застосовують методи визначення хітозану по глюкозаміну. Найбільш універсальним, на нашу думку, є колориметричний метод, запропонований російськими вченими, який ґрунтується на взаємодії аміногруп хітозану з барвником нингідрином [1].

Даний метод був застосований в учбовому процесі кафедри загальної хімії Черкаського державного технологічного університету при дослідженні модельних композиційних сумішей полісахаридів з метою кількісного визначення хітозану, а також різноманітних сухих біологічно активних домішок, до складу яких входить хітозан. Колориметричний метод дозволяє швидко та з високою точністю визначати хітозан в суміші з іншими полісахаридами (крохмаль, хітин, целюлоза) та не потребує складного обладнання, що робить його доступним при використанні не тільки в спеціалізованих, а також і в учбових лабораторіях.

1. С.В. Немцев, В.М. Быкова, Е.А. Ежова, С.А. Лопатин. Современные методы определения содержания хитозана в пищевых продуктах и в препаратах на его основе // Материалы VIII Междунар. конф. «Современные тенденции в исследованиях и использовании хитина и хитозана». – Казань. – 2006. – С. 109-114.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ АССОЦИАТА МОЛИБДОВОЛЬФРАМОАРСЕНАТОМ С АСТРАЗОНЫМ РОЗОВЫМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

Старова Т.В.* , Вишникин А.Б., Цыганок Л.П., Шевченко О.В.

Днепропетровский национальный университет, г. Днепропетровск;

**Криворожский государственный педагогический университет,*

г. Кривой Рог, e-mail simaneneko@ukr.net

Гетерополианионы (ГПА) структуры Кеггина $XMe_{12}O_{40}^{n-}$ ($X = P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV)$ и др., $Me = Mo(VI), W(VI)$) образуют малорастворимые ионные ассоциаты (ИА) с катионными формами органических красителей различных классов. Такие соединения позволяют повысить чувствительность определения элементов-гетероатомов, благодаря наблюдаемому эффекту умножения.

В спектрофотометрическом анализе широко используются твердофазные реакции, в результате которых образуются мелкодисперсные коллоидные растворы. Малорастворимые соединения – ионные ассоциаты – обуславливают изменение спектра поглощения растворов гетерополианионов и красителя – участников таких реакций.

Полиметиновый краситель астразоновый розовый (АР) в кислой среде ($pK_{HP} = 2,47$) существует в катионной форме, которая способна к образованию ИА с ГПА. Изучали его взаимодействие с восстановленным молибдодивольфрамовым гетерополианионом мышьяка – $[H_2AsMo_6^VI Mo_4^V W_2 O_{40}]^{7-}$.

Спектры поглощения растворов красителя, ИА и холостой пробы имеют основную полосу поглощения с $\lambda_{max} = 540$ нм, но максимальное отклонение поглощения от аддитивности наблюдается при $\lambda = 590$ нм. Такое смещение поглощения ассоциата по сравнению с холостым раствором и АР характеризует реакцию образования ассоциата как достаточно контрастную в отличие от трифенилметановых красителей.

Зависимость оптической плотности растворов ИА от концентрации AsO_4^{3-} линейная для интервала $(1 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6})$ моль/л. Уравнение градуировочного графика: $\Delta A = -0,068 + (69800 \pm 400) \cdot C_{As}$, $R = 0,998$, $\epsilon = 6,9 \cdot 10^4$ моль $^{-1} \cdot л \cdot см^{-1}$, $C_H (AsO_4^{3-}) = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Найденные оптимальные условия образования ассоциата позволили разработать экспрессную методику определения малых количеств мышьяка (15 мкг/л), избавляющую от работы с неводными и водно-мицеллярными (НПАВ) растворами. Методика апробирована на образцах питьевой воды марки «BON BOISSON» методом добавок.

ОБРАЩЕННО-ФАЗНАЯ ВЭЖХ В АНАЛИЗЕ ЛИГНАНСОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЕМЯН ЛЬНА МАСЛИЧНОГО

Стасевич О.В., Михаленок С.Г., Курченко В.П.*

Белорусский государственный технологический университет,

г. Минск, e-mail: ostas83@mail.ru;

**Белорусский государственный университет,*

г. Минск, e-mail: kurchenko@tut.by

Лигнаны – вещества растительного происхождения, обладающие широким спектром биологически активных свойств и характеризующиеся наличием в своей структуре двух фенилпропановых единиц. Эти соединения содержатся в различных частях некоторых растений. Особенно богаты лигнанами семена льна масличного (*Linum usitatissimum*). В них содержится большое разнообразие лигнанов: матаирезинол, изоларицирезинол, пинорезинол, ларицирезинол, но основным лигнаном является диглюкозид секоизоларицирезинола (SDG), содержание которого в льняном семени достигает 3% в пересчете на обезжиренную массу.

Цель данной работы – разработать эффективный способ качественного и количественного определения основных компонентов лигнанообогащенных экстрактов с помощью метода обращенно-фазной ВЭЖХ.

Лигнаносодержащие экстракты, полученные в результате водно-спиртовой экстракции и щелочного гидролиза семян льна масличного, анализировали при помощи хроматомасс-спектрометра «Waters Micromass ZQ 2000» с использованием колонки BDS HYPERSIL C₁₈ 250×4,6 мм, детекцию осуществляли диодно-матричным детектором при длине волны 280 нм и масс-детектором с электроспреей ионизацией (ESI).

При проведении элюирования с линейным градиентом (5%-ный ацетонитрил в ацетатном буфере (раствор А) и ацетонитрил (раствор В), А/В: 0 мин - 100/0, 30 мин - 70/30, 32 мин - 30/70) при скорости подвижной фазы 0,7 мл/мин наблюдалось нечеткое разделение компонентов смеси, а также были получены искаженные данные о количественном содержании этих компонентов из-за сильного отклонения нулевой линии и образования ложных пиков. При элюировании системой ацетонитрил (раствор А) и вода с 0,1%-м содержанием муравьиной кислоты (раствор В) (А/В: 0-5 мин – 30:70, 20-30 мин – 70:30 и 50-65 мин – 100:0) со скоростью потока 0,7 мл/мин этих недостатков удалось избежать. Для количественного определения каждого из лигнанов использовали калибровочные графики, построенные по стандартным растворам коммерческих препаратов.

Таким образом был разработан эффективный способ количественного детектирования основных лигнанов, содержащихся в экстрактах, полученных из семян льна масличного, с помощью метода обращенно-фазной ВЭЖХ.

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ СОРБАТОВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ

Сумина Е.Г.¹, Штыков С.Н.¹, Березкин В.Г.²,
Загниборода Д.А.¹, Атаян В.З.¹

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, e-mail: SuminaEG@yandex.ru;

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Исследована возможность применения нового варианта тонкослойной хроматографии (ТСХ) с управляемой газовой фазой на примере разделения смесей ароматических аминов (*o*-, *m*-, *n*-нитроанилины) в мицеллярных подвижных фазах, содержащих поверхностно-активные вещества – катионные (кПАВ) и анионные (аПАВ). В качестве кПАВ использован хлорид цетилпиридиния, в качестве аПАВ – додецилсульфат натрия. Хроматографирование проводили методом восходящей ТСХ на пластинах с неполярным сорбентом (RP₁₈) при варьировании мицеллярной концентрации ПАВ в отсутствие и присутствии кислотной (СО₂) или основной (NH₃) газовой атмосферы в герметичной хроматографической камере.

Установлено, что присутствие газовых модификаторов увеличивает подвижность всех нитроанилинов.

Показано, что пропускание как СО₂, так и NH₃ приводит к динамическому и направленному изменению химической формы сорбатов вследствие изменения рН подвижной фазы за счет поглощения газовых модификаторов. Газовые модификаторы в несколько раз улучшают разрешение хроматографических зон и, следовательно, разделение смесей веществ (таблица).

Влияние газовых модификаторов на эффективность и селективность разделения нитроанилинов на пластинах RP-18

Сорбаты	Эффективность						Селективность		
	N·10 ⁻²			H, мм			α*		
	Воз-дух	NH ₃	CO ₂	Воз-дух	NH ₃	CO ₂	Воз-дух	NH ₃	CO ₂
RP-18									
<i>o</i> -НА	4.3	4.5	4.8	0.06	0.06	0.05	-	-	-
<i>m</i> -НА	2.0	2.3	2.9	0.07	0.06	0.05	31	36	38
<i>n</i> -НА	6.0	8.0	7.8	0.13	0.11	0.10	29	33	36

* Значения α для всех компонентов рассчитаны к *o*-НА

ГІДРАЗОНИ ІЗОМАСЛЯНОЇ КИСЛОТИ ЯК РЕАГЕНТИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ

Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю.

*Ужгородський національний університет,
м. Ужгород, e-mail: depchem@univ.uzhgorod.ua*

Пошук нових аналітичних форм для визначення сполук металів в різноманітних об'єктах є і надалі актуальним. Одним із напрямків досліджень в цій сфері є використання нових органічних реагентів, які можуть бути використані для розробки надійних методик визначення сполук металів різними методами. При цьому методики за своїми метрологічними характеристиками відповідають сучасним вимогам.

Чисельну групу органічних реагентів, які використовуються для визначення сполук металів, складають органічні похідні гідразину, серед яких особливої уваги заслуговують гідразони. Ацилгідразони саліцилового альдегіду, 2-гідроксинафтальдегіду, β -дикетонів та піровиноградної кислоти були раніше використані для розробки методик фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення іонів металів у вигляді їх іонних асоціатів з ціаніновими барвниками, а також використані як модифікатори матриці в атомно-абсорбційній спектроскопії. В той же час встановлено, що значного впливу на ефективність цих реагентів надає індуктивний ефект вуглеводневого радикалу карбонової кислоти, а ряд похідних карбонових кислот не були досліджені.

В даній роботі нами досліджено ізомаляногідрозони саліцилового альдегіду, піровиноградної кислоти, ацетил- та бензоїлацетону як органічні реагенти для визначення іонів металів. Дослідження проводилися на наступними пріоритетними напрямками:

- фотометричне визначення іонів металів у вигляді хелатних сполук;
- екстракційно-фотометричне визначення іонів металів у вигляді їх іонних асоціатів з гідразонами ізомалянової кислоти та симетричними ціаніновими барвниками;
- використання гідразонів ізомалянової кислоти як модифікаторів матриці при атомно-абсорбційному визначенні сполук металів.

На основі проведених досліджень встановлені закономірності процесів комплексоутворення іонів металів з органічними реагентами, знайдені оптимальні умови для визначення сполук металів з використання даних реагентів, тощо. Показано, що позитивний індуктивний ефект вуглеводневого радикалу карбонової кислоти сприяє зростанню стійкості комплексів металів. Розроблені методики визначення сполук металів в природних об'єктах, продуктах харчування та ряді технічних об'єктів характеризуються простотою виконання і мають задовільні метрологічні характеристики.

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАТИОНОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Терещенко О.В., Чмиленко Т.С.

*Днепропетровский национальный университет,
г. Днепропетровск, e-mail: analyticdnu@mail.ru*

В настоящее время широкое распространение получили полиэлектролиты, например, хлорид полигексаметиленгуанидиния (ПГМГ) и его аналоги, которые широко используют как антисептики с выраженным пролонгированным биоцидным действием.

Нами исследованы полиэлектролиты ПГМГ (молярной массы $10 \cdot 10^3$ и $5 \cdot 10^3$) и технический коагулянт ВПК-402 (действующее начало – хлорид полидиметилдиалиламмония, ПДАДМА молярной массы $3 \cdot 10^5$).

Установлено образование и макромолекулярная организация ассоциатов: полиэлектролит – органический краситель. В качестве органических красителей использованы трифенилметановые (БКП, БФК, ХФК), ксантоновые (ЭО, БПК) и азокрасители (АЖ, МГ, СБ). Показано, что строение и состав ионного ассоциата определяется химической природой использованного растворителя. В водной среде образуется ионный ассоциат, в состав которого входит полиэлектролит – димер органического красителя. В водно-ацетатном буфере в системе наблюдается макромолекулярная организация с образованием агрегата, в котором на одну макромолекулу ПГМГ ($M_r \approx 10 \cdot 10^3$) приходится порядка 48 молекул органического красителя.

Найдено экспериментальное подтверждение двухстадийного процесса самоорганизации в растворе. Первая стадия процесса самоорганизации в большей степени определяется ион-парным взаимодействием поликатион – двукратно ионизированная форма органического красителя. Вторая стадия обуславливает «самосборку» ассоциата ($\text{ПГМГ} \cdot R^{2-}$) в агрегат и определяется гидрофобным взаимодействием и/или образованием водородных связей между молекулами красителя.

Разработана методика контроля содержания основного вещества в процессе синтеза хлорида полигексаметиленгуанидиния из мономеров: гексаметилендиамина и дициандиамида.

Разработаны методики для определения остаточного содержания полиэлектролитов в питьевой воде, технологических растворах водоподготовки, очищенных сточных водах, содержания основного вещества в коммерческих препаратах «Полидез», «Дезофран» и др. Методики характеризуются сходимостью на уровне $s_r \leq 0.2$. Для воды систематическая погрешность не превышает допустимый уровень при содержании полиэлектролита в исследуемой воде ниже ПДК.

ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЙОДАТА И ПЕРИОДАТА, ЙОДИДА И ЙОДА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Тишакова Т.С., Дрозд А.В.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
г. Харьков, e-mail: drozd@univer.kharkov.ua*

Роль йода в жизни человека обуславливает актуальность исследования систем различных йодсодержащих анионов и возможности их определения как в индивидуальных растворах, так и при совместном присутствии. Поступление йода в организм человека происходит из объектов окружающей среды, в результате чего возникает необходимость контроля содержания его различных химических форм в этих объектах.

Существование смесей йода в разных степенях окисления возможно в растворах после минерализации проб, они также присутствуют во многих минеральных водах и солях. Для принятия решения о возможности дальнейшего использования данных объектов необходимо знать точную концентрацию каждой формы йода.

В данной работе метод прямой потенциостатической кулонометрии используется для исследования системы йодат–перйодат. В качестве рабочего электрода применяли сетчатый платиновый электрод, в качестве вспомогательного – пластинчатый платиновый электрод. Объем ячейки составляет 95 см³. Измерения проводят при потенциалах 0.25 В, 1.10 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода в среде 0.05 М серной кислоты при использовании потенциостата П – 5848. В ходе электрохимического окисления над рабочим раствором пропускают газообразный азот. Количество электричества измеряют при помощи кулонометрического интегратора – ИПТ-1. Рабочий диапазон определения концентрации йода в указанных степенях окисления составляет 5·10⁻⁶–5·10⁻⁵ моль/л.

Изучено поведение системы при потенциалах:

При 0.25 В: $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$;

При 1.10 В: $\text{IO}_4^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

В основе анализа системы йодат–перйодат лежит электрохимическое восстановление смеси этих ионов и формировании системы уравнений для двух потенциалов.

Выполнен анализ модельных растворов, содержащих сопряженную пару вышеуказанных йодсодержащих частиц.

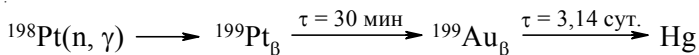
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ В ПРИРОДНЫХ ОБРАЗЦАХ

Трофимчук А.К.¹, Легенчук А.В.¹, Спектор Д.Р.²,
Янковец А.С.², Шихтман Л.А.²

¹Совместная НИИЛ КНУ им. Тараса Шевченко и ИБХ им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, г. Киев, e-mail aktrof@svitonline.com;

²ЦДРГП “Севергеология”, г. Киев

Золото определяют нейтроно-активационным методом по интенсивности аналитической линии с энергией γ -излучения $E_\gamma = 411,8$ кэВ изотопа золота-198. Предел определения, в зависимости от химического состава пробы, составляет $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-7}\%$. Значительно труднее определение платины, которая определяется по интенсивности аналитической линии $E_g = 158,4$ кэВ изотопа золота 199, образующийся по реакции



Отметим, что активационные константы золота и платины таковы, что золото активируется примерно в 400 раз интенсивнее, чем платина. Кроме того в присутствии золота платина определяется на очень высоком уровне комптоновского фона, который возникает как от излучения золота, так и от других химических элементов, энергия γ -излучения которых выше, чем у платины.

При определении платины рентгено-радиометрическим методом влияние золота не столь значительно, хотя разделение излучения аналитических линий этих элементов ($L_\alpha = 9,44$ кэВ у платины и $L_\alpha = 9,71$ кэВ у золота) представляет определенные трудности.

Исходя из этого следует, что разработка методик определения платины в присутствии золота с использованием НАА либо РФА может быть успешно решена при сорбционном твердотельном разделении золота и платины из растворов, полученных после вскрытия рудных материалов, и их последующего анализа. Естественно, что при проведении сорбционных процессов важно не только провести селективную сорбцию определяемых металлов, но и отделить их от матричных элементов, что в значительной степени способствует точности их определения.

В настоящее время все эти методические вопросы решены благодаря комплексному подходу, связанному с разработкой и созданием сорбентов для селективного извлечения металлов из растворов и созданием на их основе твердотельных стандартных образцов содержания благородных металлов, обеспечивающих правильность их определения при представительстве пробы 0,1 г.

Полученные стандартные образцы могут также успешно использоваться для контроля качества анализа благородных металлов пробирным методом.

РОЗРОБКА ТЕТРАФТОРБОРАТ-СЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДУ

Фершал М.В., Студеняк Я.І., Кушнір Л.М., Котик О.М.

*Ужгородський національний університет,
м. Ужгород, e-mail: maximfershall83@mail.ru*

Поширеність бору в різноманітних технічних матеріалах, мінералах та деяких видах вод викликає потребу в експресних та високоселективних методах визначення цього елемента. Придатні для практики методи визначення бору характеризуються рядом недоліків і проблем, пов'язаних із використанням складного і коштовного обладнання (АЕС-ІЗП, нейтронно-абсорбційний), концентрованої сульфатної кислоти (фотометрія з куркуміном та антрахінонами), токсичних екстрагентів (екстракційно-фотометричні з основними барвниками), низькою швидкістю утворення забарвлених сполук та стійкістю в часі (азометин Н та Н-резорцин).

До числа кращих методів визначення бору можна віднести методи іонометрії з використанням BF_4^- -селективних електродів. Проте, обмежена, а в ряді випадків нез'ясована селективність комерційно-доступних ІСЕ перешкоджає їх широкому використанню на практиці. Тому метою нашого дослідження стала розробка як нових електродо-активних матеріалів BF_4^- -селективних мембранних електродів, так і методик з придатними метрологічними характеристиками.

Синтезовано іонні асоціати, які утворюються при взаємодії ціанінових барвників – похідних 1,3,3-триметил-3Н-індолію, бензтіазолу, 2- і 4-хіноліну, стирилового і карбоціанінового рядів з тетрафторборат-іонами, на основі яких виготовлено пластифіковані мембранні електроди та досліджено їх відгук щодо BF_4^- іонів. Досліджено вплив природи матриці, пластифікатора, та інших факторів на поведінку електродів. Встановлено, що крутизна електродної функції мембран визначається природою катіону барвника, природою матриці та пластифікатора.

Оптимізовано склад мембран електродів, знайдено мембрани, які характеризуються близькою до теоретичної електродною функцією Нернста (55 ± 3 мВ/декада), межею виявлення $0,5-1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л та часом життя більше одного року. Методом змішаних розчинів визначено коефіцієнти потенціометричної селективності розроблених електродів стосовно багатьох поширених катіонів та аніонів. Пропоновані електроди придатні для вимірювання активності BF_4^- в кислих середовищах до $6 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, які використані для дослідження кінетики утворення фторборату за різних умов. Це дало змогу визначити оптимальні умови утворення BF_4^- із борної кислоти. Для іонометричного визначення бору у мінеральних та морських водах, силікатних матеріалах та мінералах розроблено ряд методик, які прості в виконанні, надійні, високо селективні з широкими інтервалами визначуваних вмістів ($10^{-1}-10^{-6}$ моль/л) та відтворюваністю (в межах $S_r = 0,03-0,10$).

УЛЬТРАТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ И ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ

Фролова А.М., Чухлеб М.А., Дробот А.В.,
Бойченко А.П., Логинова Л.П.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
г. Харьков, e-mail: boichenko@univer.kharkov.ua

Развитие инструментальных методов разделения, таких как высокоэффективная жидкостная хроматография и капиллярный электрофорез, казалось бы, должно уменьшить весомость простых методов разделения. Однако и в этой области появляются новые решения, обеспечивающие уникальную эффективность и скорость разделения, например, использование монолитных ультратонких слоев для планарной хроматографии.

В работе методом золь-гель синтеза из тетраметоксисилана (ТМОС) получены монолитные тонкие слои кремнезема; исследованы факторы, влияющие на их свойства, сопоставлены различные методики синтеза.

Ключевым условием формирования монолитного слоя является значительная адгезия между подложкой и реакционной смесью, которой можно достичь, изменяя материал подложки или уменьшая поверхностное натяжение раствора за счет добавок ПАВ. Из набора исследованных материалов наилучшие результаты достигнуты со специально подготовленным стеклом. Пористая структура пленок изучена при помощи сканирующей электронной микроскопии (рис. 1).

Показана возможность их применения для разделения тестовой смеси красителей: нейтральный красный (1), бриллиантовый зеленый (2) (рис.2).

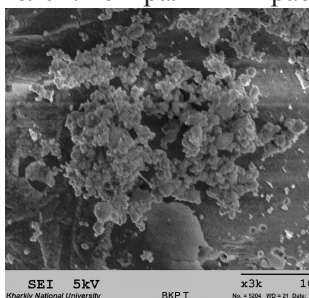


Рис. 1 Структура пор монолита, полученного по методике [1]

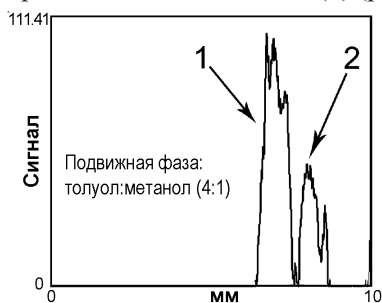


Рис. 2 Видеоденситометрическая хроматограмма разделения смеси красителей на монолитном тонком слое

Авторы благодарят ст.н.с. кафедры физических технологий Крышталя А.П. за электронно-микроскопические исследования монолитов.

1. Tsionsky M.J. et al. // J.Sol-Gel Sci. Techn.–1994.–vol.2, №1-3.–Р. 595 - 599.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ФОСФОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ ГЕТЕРОПОЛИКОМПЛЕКСОВ С ПОЛИМЕТИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Хлынцева С.В., Вишникин А.Б.

*Днепропетровский национальный университет,
г. Днепропетровск, e-mail: khlyntseva@yahoo.com*

Проблема определения форм фосфора (ортофосфата, конденсированного и органического фосфора (ОФ)) в природных водах является актуальной и не до конца решенной задачей. Чувствительность существующих методик является недостаточной. Предел обнаружения ОФ проточно-инжекционным методом в виде молибденовой сини составляет 500 мкг/л по P(V). Более, чем 5-кратный избыток ортофосфата делает невозможным определение форм фосфора по стандартной методике, использующей вычитание из общего фосфора ортофосфата.

Для повышения чувствительности предложено использовать реакции образования ионных ассоциатов (ИА) между гетерополианионами (ГПА) фосфора и полиметиновыми красителями. В качестве ГПА использовали молибдофосфорный, молибдованадофосфорный и восстановленный молибдовисмутфосфорный (МВФК) ГПА, красителей – астрафлосин, дииндодикарбоцианин и 6-нитродибромдииндокарбоцианин. При определении полифосфатов проводили их кислотный гидролиз до ортофосфата. Предел обнаружения пирофосфата составил $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

При наличии избытка фосфат ионов удалось устранить их мешающее влияние на определение полифосфатов при помощи предварительной избирательной сорбции на ППУ в виде МВФК. Ортофосфат не мешает при этом вплоть до 100-кратного избытка.

Усовершенствована методика определения полифосфатов в смеси методом ионообменной хроматографии. Разделение проводили на анионите АВ-17 с размером зерен 0,07-0,2 мм. В качестве элюента использовали раствор хлорида калия с рН 5,5, концентрацию которого изменяли ступенчато от 0,1 М до 0,5 М. В присутствии некоторых ионов металлов на хроматограмме появляются пики, связанные с наличием комплексных соединений металла с полифосфатами. Потенциометрическим методом показано наличие в системе Zn–пирофосфат комплексов состава 1:1, 1:2 и 1:3 и рассчитаны их константы устойчивости. Методика была применена для анализа антикоррозионных высокотемпературных смазок для трубокатной промышленности.

Разработана спектрофотометрическая методика определения АТФ после кислотного гидролиза с использованием реакции образования ИА ГПА с полиметиновыми красителями. Предел обнаружения составил $3 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Методика апробирована при анализе инъекций и таблеток АТФ.

НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ ФТАЛЕКСОНІВ НА ОСНОВІ ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА КРЕМНЕЗЕМІ ЇХ КОМПЛЕКСІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНІВ

Цюкало Л.Є.¹, Запорожець О.А.²

¹Глухівський державний педагогічний університет,
м. Глухів, Сумська обл., e-mail: tsyukalo@ukr.net;

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, e-mail: zaporozh@voliacable.com

Фталексони, зокрема ксиленоловий оранжевий (КО) та метилтимоловий синій (МТС), відомі фотометричні реагенти для визначення аніонів. До недоліків слід віднести невисоку вибіркковість та низьку стабільність їх розчинів при зберіганні. Останнім часом показано, що при застосуванні адсорбованих на кремнеземі органічних реагентів за рахунок поєднання операцій розділення, концентрування та детектування аналітичного сигналу безпосередньо у фазі концентрату досягається підвищення чутливості, вибіркковості та експресності аналізу. У ряді випадків закріплення на поверхні кремнеземів органічних реагентів сприяє їх стабілізації при зберіганні. Аналітичне використання КО та МТС, іммобілізованих на поверхні силікагелю (СГ), для визначення аніонів в літературі не виявлено.

Метою роботи було отримання твердофазних реагентів на основі КО та МТС, адсорбційно закріплених на поверхні СГ для визначення аніонів.

В роботі досліджена сорбція КО, МТС та їх комплексів з іонами металів з водних розчинів на нефункціоналізованому та функціоналізованому високомолекулярною четвертинною сіллю (ЧАС) СГ. Спектроскопічними методами встановлена природа закріплення КО, МТС та їх комплексів на поверхні. На основі проведених досліджень, запропоновані нові аналітичні форми цих реагентів з оптимальними для визначення аніонів, зокрема флуориду та оксалату, хіміко-аналітичними характеристиками. Розроблено сорбційно-спектроскопічні і візуальні тест-методи визначення флуориду та оксалату. Ці методи базуються на конкурентних реакціях в системах іммобілізованих на поверхні силікагелю КО або МТС і розчини $ZrOCl_2$ з F^- або $C_2O_4^{2-}$. Досліджена взаємодія $ZrOCl_2$ з твердофазними реагентами в залежності від його концентрації та рН розчину та встановлені оптимальні умови визначення F^- та $C_2O_4^{2-}$.

Розроблені методи характеризуються достатньою вибіркковістю. Проведено апробацію розроблених методик на воді, засобах гігієни та біологічних рідинах.

ТВЁРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ХРОМА(VI) В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ВОДАХ

Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, e-mail: alexch@ukr.net*

При разработке твёрдофазно-спектрофотометрических методик определения веществ используют несколько способов индикации аналитического сигнала (АС): инструментальный – с построением градуировочного графика; визуальный экспресс-метод в вариантах, фиксирующих АС визуально-колориметрически или линейно-колористически. К таким экспресс-методам, хорошо работающим в режимах визуального тестирования и системах автоматического контроля, относятся индикаторные трубки (ИТ). Указанные аналитические устройства отличаются простотой конструкции и малогабаритностью и в тоже время позволяют достичь хорошей чувствительности, а в некоторых случаях – и избирательности. Основным конструкционным и чувствительным элементом ИТ является слой твёрдого носителя, на котором сорбируется из раствора определяемый компонент в динамическом режиме.

В данной работе в качестве органических реагентов для определения хрома(VI) использовали 1,5-дифенилкарбазид (ДФК) и кармоазин (КАН), образующие при оптимизированных условиях соответствующие комплексы – дифенилкарбазонат хрома(III) (ДФКАТ-Cr(III)) и кармоазонат хрома(III) (КАТ-Cr(III)). Для извлечения указанных комплексов выбраны катионообменная (КУ-2-8) и анионообменная (АВ-17-8) смолы соответственно.

С целью разработки ИТ на основе гетерогенных систем: (I) – КУ-2-8 – ДФКАТ-Cr(III) и (II) – АВ-17-8 – КАТ-Cr(III), необходимым является изучение кинетических и динамических особенностей процесса сорбции с последующим построением соответствующей математической модели.

Результаты таких исследований позволили установить механизм формирования адсорбционных слоёв сорбата на поверхности ионитов, рассчитать термодинамические и кинетические параметры рассматриваемых систем, а также построить знаковую математическую модель, которая позволяет описать особенности протекания сорбционных процессов, реализующихся в слое ионита во внутри- и внешнедиффузионной областях. Полученные данные позволяют судить об идентичности физико-химических процессов, протекающих в системе “раствор сорбата - поверхность ионита”. Предлагаемый тип ИТ позволяет определять хром(VI) на уровне ПДК и выше в природных и промышленных водах с использованием различных способов индикации аналитического сигнала.

4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО)НАФТОЛ-1 – РЕДОКС-РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА(VII) В РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Чеботарев А.Н., Ефимова И.С.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, e-mail: alexch@ukr.net*

Большинство спектрофотометрических методик определения марганца, в частности Mn(II), основано на реакциях комплексообразования с использованием органических реагентов, взаимодействие с которыми осуществляется по кислотно-основному механизму. Однако, способность ионов марганца к окислению-восстановлению позволяет разработать более селективные и чувствительные методики его определения, сопровождающиеся изменением окислительно-восстановительного потенциала (**ОВП**) химической системы.

В данной работе в качестве редокс-реагента на Mn(VII) выбран 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (кармоазин (КАН), $\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм), относящийся к нетоксичным и высоко устойчивым азо-реагентам. Методом спектрофотометрии установлено, что в зависимости от кислотности среды в водном растворе указанных компонентов образуется два комплексных соединения (КС) с $\lambda_{1,\text{макс}} = 330$ нм (pH = 1-3) и $\lambda_{2,\text{макс}} = 430$ нм (pH = 5-7). Результаты редокс-метрии растворов КС указывают на значительное изменение ОВП системы, что свидетельствует о наличии стадии взаимного окисления-восстановления: Mn(VII) восстанавливается до Mn(IV) и Mn(II) в зависимости от кислотности среды, а КАН, окисляясь, подвергается частичной деструкции с образованием нитросоединения с последующим связыванием ионов Mn в прочные комплексы состава 1:1. Рассчитаны их химико-аналитические характеристики и константы устойчивости. Наличие ионов Mn(IV) и Mn(II) подтверждено методом конкурирующих лигандов. Рассматриваемый процесс комплексообразования изучен в тонком слое материалов различной природы. Установлены оптимальные условия построения колориметрической шкалы при визуальном полуколичественном определении марганца, для которой определены и рассчитаны основные цветометрические характеристики. Как показал эксперимент, использование КАН в качестве редокс-реагента вполне перспективно при разработке экспрессных, достаточно селективных и чувствительных методик определения микроколичеств марганца с использованием электронной спектроскопии пропускания и диффузного отражения в варианте тест-метода.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ НПАВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Чеботарев А.Н., Усатая О.В.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, e-mail: alexch@ukr.net*

Неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), в частности, полиоксиэтильные производные органических кислот, спиртов, фенолов, с учетом их свойств, строения и состава широко используются во многих сферах деятельности человека, что неизбежно влечет за собой увеличение их содержания в водах различных категорий. Особенно представляется важным усиление контроля за содержанием НПАВ в природных водах и разработка новых высокочувствительных и экспрессных методов их определения. Такими качествами обладают гибридные и комбинированные методы, составной частью которых является этап предварительного концентрирования.

В работе изучена возможность определения микроколичеств (10^{-6} – 10^{-4} моль/л) Синтанола ДТ-7 (оксиэтилированный спирт) и Твина 20 (оксиэтилированный эфир) с использованием их предварительного концентрирования на трех оксигидратных сорбентах: оксиде алюминия (нейтральный), оксиде олова и силикагеле (СГ L5/40). По результатам сорбции установлено, что из всех изученных сорбентов лучшими характеристиками, в данном случае, обладает СГ L5/40.

В основу предлагаемого сорбционно-спектрофотометрического определения НПАВ положена способность последних образовывать с ионами щелочноземельных металлов устойчивые катионные комплексы. При взаимодействии таких комплексов с анионными красителями (бромтимоловым синим) образуются прочные электронейтральные ионные ассоциаты состава 1:1, способные удерживаться на слабополярной поверхности СГ L5/40 за счет гидрофобных сил. Реагент подбирался таким образом, чтобы, находясь в избытке к стехиометрии, не извлекался сорбентом из водной фазы. После этого твердую фазу отделяли, а количество несвязанного и оставшегося в растворе красителя определяли спектрофотометрически.

В качестве градуировочной используется графическая зависимость оптической плотности отдельных растворов реагента от исходной концентрации НПАВ, причем с ростом количества предварительно сорбированного НПАВ остаточная концентрация красителя пропорционально уменьшается.

АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ НЕКОТОРЫМИ АЗО-РЕАГЕНТАМИ

Чеботарёв А.Н., Щербакова Т.М., Головко А.А.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, e-mail: alexch@ukr.net*

Современные методы анализа с использованием закрепленных на твердых носителях аналитических реагентов относятся к группе так называемых гибридных или комбинированных методов и находят все большее практическое применение в химическом анализе. К данной группе относятся и тест-методы, работающие в варианте экспресс-определения.

В настоящей работе в качестве носителя использовали один из наиболее полярных адсорбентов – оксид алюминия с различными кислотно-основными функциями поверхности: кислый, нейтральный, основной. Модификацию поверхности указанных типов Al_2O_3 проводили достаточно реакционноспособными гетероциклическими азосоединениями – кармоaziном (КАН), пиридилазорезорцином (ПАР) и конго красным (КК). С целью изучения возможности адсорбционного модифицирования поверхности Al_2O_3 и получения твердофазных реагентов оптимизированы условия сорбции КАН, ПАР и КК из их водных растворов, соответствующие максимальному количеству реагента, приходящегося на 1г сорбента. Установлен характер их взаимодействия с поверхностью всех типов оксида алюминия. Полученные изотермы сорбции относятся к Н-типу и указывают на наличие хемосорбционного взаимодействия компонентов исследуемых систем. Результаты десорбции адсорбированных реагентов слабокислотными и слабощелочными водными растворами свидетельствует о прочном их закреплении на поверхности Al_2O_3 . Для подтверждения возможности использования Al_2O_3 , модифицированного КАН, ПАР и КК в качестве твердофазных реагентов, проведено сравнительное спектрофотометрическое исследование основных химико-аналитических характеристик исходных азореагентов в растворах и в фазе исследуемых оксидов алюминия, а также их комплексов, реализованных на поверхности Al_2O_3 :КАН-Mn(II), ПАР-Cu(II), КК-Hg(II). Полученные результаты дают основание утверждать о возможности разработки новых твердофазно-спектрофотометрических методик определения микроколичеств указанных металлов в варианте тест-метода.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ОКСИД АЛЮМИНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НОСИТЕЛЬ НОВЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ

Чеботарев А.Н., Щербакова Т.М., Деревянко Е.В., Синькова Л.А.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, e-mail: alexch@ukr.net*

При извлечении и концентрировании веществ различной природы всё большее значение приобретают неорганические сорбенты, в частности, оксид алюминия – один из наиболее полярных и в то же время малоизбирательных неорганических адсорбентов. Решающее влияние на адсорбционные свойства Al_2O_3 оказывает химическая природа его адсорбционных центров. На практике некоторое повышение избирательности Al_2O_3 может быть реализовано при обработке его растворами кислот или щелочей. С целью изменения кислотно-основных, комплексообразующих свойств, а также лиофильно-лиофобного баланса поверхности, помимо кислотной и щелочной обработки, получила распространение модификация поверхности Al_2O_3 органическими веществами и их фрагментами, в т.ч. поверхностно-активными веществами (ПАВ).

В данной работе для уменьшения полярных свойств поверхности Al_2O_3 кислотной, нейтральной, основной модификации изучено их адсорбционное взаимодействие с КПАВ (хлорид цетилпиридиния-ЦПСІ, этоний-ЭТ) и АПАВ (додецилсульфат натрия-ДДС, тетрадецилсульфат натрия-ТДС). Установлено, что максимально возможное извлечение КПАВ всеми типами Al_2O_3 наблюдается при рН 7 и составляет 95-100%, а АПАВ – при рН 3, 75-90% и 95-100% для ДДС и ТДС соответственно. Сравнительный анализ изотерм сорбции всех ПАВ показал, что они могут быть отнесены к S-типу, что предполагает закрепление данных ПАВ на поверхности за счёт слабых электростатических сил. Найдено, что ёмкость Al_2O_3 по ЭТ – $4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/г и меньше емкости по ЦПСІ – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/г, хотя сродство последнего к поверхности ниже, что, по-видимому, связано с различием в геометрии их молекул. Более выраженное сродство ТДС к поверхности Al_2O_3 объясняется большим числом его алкильных радикалов. Десорбция ПАВ слабыми растворами кислот и щёлочей (не более 10%) свидетельствует о достаточно прочном их закреплении на поверхности. Показано, что при разработке гибридных (комбинированных) методик определения микроколичеств веществ различной природы с использованием вновь организованной поверхности Al_2O_3 возможна реализация новых аналитических форм в виде твердофазных реагентов.

СОНОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В АВТОМАТИЗИРОВАННОМ АНАЛИЗЕ РАССОЛОВ

Чмиленко Ф.А., Белова Е.А., Бакланов А.Н.*

Днепропетровский национальный университет, г. Днепропетровск;

**Украинская инженерно-педагогическая академия,*

г. Харьков, e-mail: baklanov227@mail.ru

Производство специальных видов хлорида натрия вакуум-выпарным способом требует непрерывной информации о содержании в природных рассолах основного вещества и макропримесей – кальция и магния. Применение для этого гравиметрии, титриметрии, пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и даже стационарного варианта сонолюминесцентной спектроскопии не удовлетворяют требованиям современного производства по экспрессности и точности. В основном, это связано с аperiodическим циклическим характером изменения состава рассола в каждой конкретной скважине. Кроме того, после отбора пробы рассола с глубины 300-400 м вследствие изменения давления происходит изменение его первичного состава. В то же время в вакуум-выпарные аппараты рассол попадает практически под тем же давлением, под которым он находился в природных условиях. Вследствие этого имеется несоответствие в составах рассола в пробе для анализа и в его технологическом варианте, что снижает эффективность работы вакуум-выпарных аппаратов.

Нами предложен автоматизированный вариант сонолюминесцентной спектроскопии, при которой сонолюминесцентный датчик опускается непосредственно в скважину. Сонолюминесцентный спектрометр на базе атомно-абсорбционного спектрометра ААС-3 (Германия) должен находиться от скважины на расстоянии не далее 40 м.

Обновление пробы рассола в измерительной камере датчика и последующее измерение происходят каждые 25 минут и соответствуют технологическим циклам подачи рассола в вакуум-выпарные аппараты. Результаты анализа предшествуют технологическому циклу, что позволяет вовремя скорректировать параметры работы вакуум-выпарного аппарата.

Проведенные испытания автоматизированного сонолюминесцентного спектрометра показали возможность проведения прямых определений содержания основного вещества и макропримесей непосредственно в скважине. При этом относительное стандартное отклонение результатов определения содержания хлорида натрия не превышало 0,04, а кальция и магния – 0,10, что несколько хуже, чем в стационарном варианте – 0,01 и 0,05 соответственно. Совершенствуется процесс измерения и аппаратного оформления по передаче аналитического сигнала от датчика к основному прибору на частотах 400-990 МГц и автоматического реагирования автоматики настройки параметров вакуум-выпарного аппарата на изменившейся состав рассола.

НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ РОДІЮ(III) НА ОСНОВІ ЙОГО КОМПЛЕКСІВ З МЕТИЛДИМЕРКАПТОТІОПРОНОМ

Чмиленко Ф.О., Худякова С.М.

*Дніпропетровський національний університет,
м. Дніпропетровськ, e-mail: analyticdnu@mail.ru*

Розвиток аналітичної хімії малих кількостей платинових металів з використанням органічних реагентів є актуальним. Дослідження комплексоутворення родію(III) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M) показало, що у широкому діапазоні кислотності 2-4 М HCl (1-2 М H_2SO_4) – рН 4 утворюються інтенсивно забарвлені малорозчинні сполуки, а при рН ≥ 5 – розчинні. Встановлено, що в результаті комплексоутворення $Rh(III)$ з H_2M , в залежності від умов утворення різнотипних сполук обумовлено різною природою реакційно здатних форм металу та реагенту. Методами спектрофотометрії, потенціометрії та амперометрії визначено їх молярне співвідношення у комплексах, що утворюються. З'ясовано, що у ході реакції спочатку до $Rh(III)$ координується одна частинка органічного ліганду (протягом 30-60 с), і лише через 40-60 хв в залежності від кислотності середовища досягається співвідношення 1:2. Підвищення температури не призвело до збільшення швидкості реакції, а навіть викликало руйнування більш координаційно насиченої сполуки. Крім того встановлено, що збільшення молярного надлишку реагенту в реакційній суміші не сприяє стійкості комплексу зі співвідношенням $Rh(III)$ до H_2M , що дорівнює 1:2. Таким чином, даний реагент не може бути використаний для кількісного визначення родію методом прямої спектрофотометрії. Наявність виразних точок перегинів на кривих потенціометричного, амперометричного та спектрофотометричного титрування $Rh(III)$ розчином H_2M , що відповідають певним молярним співвідношенням металу до органічного ліганда, свідчить про можливість кількісного визначення родію в умовах титрування із застосуванням даних методів. Встановлено, що при потенціометричному титруванні $Rh(III)$ з використанням платинового електроду можливе визначення металу в широкому інтервалі концентрацій: 1-100 мкг в 15 мл проби. Найбільш виразні криві отримано при титруванні розчинів, які містили менш 50 мкг родію. Так, при титруванні 1-10 мкг в 15 мл проби (рН 2,8, інтервал додавання H_2M 1 хв) наявність точки перегину на кривій титрування відповідає співвідношенню 1 : 1, а загальне падіння потенціалу складає 25-60 мВ. Результати показали, що H_2M є новим аналітичним органічним реагентом на $Rh(III)$, що сприяє розвитку методів визначення його мікрокількостей, які б відповідали вимогам надійності, експресності, чутливості та селективності.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ С ИОН-СЕЛЕКТИВНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР

Шабельский А.А.

*Орловский государственный аграрный университет,
г. Орел, Россия, e-mail: shabelskiy@yandex.ru*

Разработка новых материалов для мембран ион-селективных электродов – актуальное и интенсивно развивающееся направление прикладной химии. Мы предлагаем в качестве ион-селективной матрицы использовать композиционные материалы на основе термопластичных полимеров и различных металлов. В качестве методов получения композитов мы использовали: метод статистического смешения микро- и нанопорошков металла и полимера, метод термолиза соли металла в среде полимера и метод химической металлизации. Как оказалось, наиболее интересными и выгодными свойствами обладают композиты с критическим содержанием металла. Метод химической металлизации позволяет получать композиты металл-полимер с наименьшими значениями критических концентраций наполнителя (по сравнению с другими методами синтеза композитов). Композиты с критическим содержанием металла использовались в качестве чувствительных мембран ион-селективных электродов. Были определены их основные электрохимические характеристики: стандартный электродный потенциал, чувствительность, предел обнаружения и коэффициенты селективности. Все электроды имеют анионную и супер-Нернстовскую функцию (32-37 мВ/дек). Был установлен факт влияния вида полимерной матрицы на электрохимические характеристики композитных мембран. Методом электронной микроскопии изучена морфология данных композитов, а методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии исследовано зарядовое распределение атомов металла на поверхности композитной мембраны. Основной морфологической единицей композита является металл-полимерный комплекс. Его структура и природа обуславливает электрохимические свойства композита и их количественное проявление [1]. Значения электрохимических характеристик композитов можно задавать с большой степенью надежности, заранее рассчитывая количественные соотношения металла и полимера в композите.

Разработанные композитные металл-полимерные электроды в силу простоты своего изготовления, маленького времени отклика и высокой потенциометрической чувствительности могут найти широкое применение в экологическом и химическом мониторинге.

1. Шабельский А.А. // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: – М.: Граница, 2007. т. 2. – с. 606.

РОЗДІЛЕННЯ І ВИЗНАЧЕННЯ ТАЛІЮ(I) ТА ТАЛІЮ(III) ЕКСТРАКЦІЙНО-АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ

Шевчук І.О., Дмитрук Н.П.

*Донецький національний університет,
м. Донецьк, e-mail: analit@dongu.donetsk.ua*

Проблема визначення мікрокілЬкоостей талію пов'язана з різною токсичністю форм. Іони металу різного ступеня окислення мають різну токсичність. Токсичні сполуки можуть знаходитись у відходах, які використовують в якості сировини у нових технологіях. Джерелами забруднення талієм є підприємства вугільної, паливної, металургійної промисловостей. Талій утворює леткі сполуки при високих температурах і знаходиться у димових виносах після спалювання вугілля на ТЕС. Також відбувається забруднення ґрунту твердими золашлаковими відходами, які містять сполуки цього елемента.

У зв'язку зі складністю основи об'єктів пряме атомно-абсорбційне визначення утруднене і дає можливість визначати загальний вміст талію. Розділення талію(I) і талію(III) в літературі описують з використанням ISP-MS у сполученні з іонною хроматографією.

Нами використано екстракційне розділення талію(I) і талію(III) та наступне атомно-абсорбційне визначення. Оптимізовано експериментальні умови. Розроблена методика розділення та визначення талію(I) і талію(III).

АНАЛИЗ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ ПЛАМЕННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ВВЕДЕНИЕМ ПРОБЫ В ВИДЕ СУСПЕНЗИИ

Шейна Т.В., Гребенюк Н.Н., Беликов К.Н.

*НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины,
г. Харьков, e-mail: grebenyuk@isc.kharkov.com*

Растворение, как традиционный способ пробоподготовки, не всегда является оптимальным решением. Многостадийность процесса, необходимость использования реактивов, дополнительной посуды часто приводят к росту значений контрольного опыта. Значительно снижается экспрессность анализа труднорастворимых объектов.

В современной атомной спектроскопии реализованы несколько вариантов прямого анализа твердых образцов: испарение порошков из микротигля, графитовой капсулы, непосредственно в пламя или плазму, применение различных типов электротермических атомизаторов. Также в аналитической практике широко используют водные суспензии различных по природе порошковых проб.

В работе изучены возможности прямого анализа порошков фторида магния, оксидов алюминия и вольфрама при распылении их водных суспензий в пламя.

Измерения проводили на спектрометре «Сатурн» в эмиссионном режиме, используя пламя ацетилен-воздух для определения Na, K и Ca (MgF_2), ацетилен-оксид азота – для Ca. Навески порошков со средним диаметром частиц не более 60 мкм помещали в полиэтиленовые флаконы, заливали бидистиллированной водой, механически перемешивали в течение 5 мин и распыляли в пламя горелки. Было установлено, что концентрация взвешенного вещества не должна превышать 5 мг/см^3 , увеличение количества частиц приводит к забиванию капилляра распылителя.

Показано, что для анализа этих материалов необходимо наличие стандартных образцов, аналогичных или достаточно близких по технологии получения анализируемым. Для предварительной и сравнительной оценки содержания щелочных металлов в Al_2O_3 , а также Ca в MgF_2 (пламя ацетилен-оксид азота) могут быть использованы в качестве градуировочных водные растворы металлов. Предлагаемая методика может быть применена для экспрессного контроля качества порошков MgF_2 , Al_2O_3 и WO_3 в производственных условиях.

Нижняя граница определяемых содержаний для Na, K и Ca равна $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ мас. % соответственно. Значения относительных стандартных отклонений для диапазона содержаний элементов $2 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-1}$ мас. % составляют 0,15...0,01.

МАСС-СПЕКТРЫ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИОННОЙ ИОНИЗАЦИИ С ПОДЛОЖЕК НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Шмыголь И.В.¹, Алексеев С.А.², Лавриненко О.Ю.²,
Васильева Н.С.², Зайцев В.Н.², Покровский В.А.¹

¹Институт химии поверхности НАН Украины им. А.А. Чуйко, г. Киев;

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
г. Киев, e-mail: alekseev@univ.kiev.ua

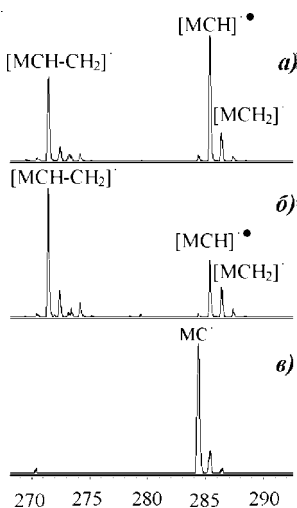
Относительно недавно предложен безматричный метод десорбционной ионизации на поверхности пористого кремния (Desorption Ionization On porous Silicon,

DIOS). Его существенными преимуществами по сравнению с существующим методом MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization), является отсутствие фоновых линий матрицы в низкомолекулярном диапазоне масс-спектра (до 1000 Да) и необходимости подбора специальной матрицы для разных классов исследуемых веществ. Однако механизмы десорбции/ионизации в DIOS до сих пор выяснены не полностью.

Нами изучены особенности десорбции и ионизации красителей метиленового синего (MC^+Cl^-) и метилового оранжевого (Na^+MO^-) для разных типов пористого кремния (ПК): немодифицированного ПК, а также окисленного и модифицированного алкилсульфогруппами и группами четвертичной аммонийной соли. Масс-спектрометрический эксперимент проводили на времяпролётном приборе Autoflex II (Bruker Daltonics) в режимах положительных и отрицательных ионов с использованием рефлектрона. Показано, что со всех типов метиленового синего: пов поверхности ПК краситель MC десорбируется в немодифицированный ПК виде катиона (MC^+ , $m/z = 284$). В спектрах, записанных (а), окисленный (б), модифицированный (в) ПК, наблюдаются продукты одно-электронного восстановления, тогда как для поверхности ПК, модифицированной сульфогруппами, восстановление не наблюдается. Вероятно, восстановление происходит за счет взаимодействия с атомом водорода, образующимся при разложении поверхностных кремний-гидридных групп под действием лазерного излучения. Малая концентрация таких групп и большое расстояние от поверхности ПК приводят к подавлению процесса восстановления в случае сульфокислотного ПК.

DIOS масс-спектр красителя метилового синего: пов поверхности ПК краситель MC десорбируется в немодифицированный ПК виде катиона (MC^+ , $m/z = 284$). В спектрах, записанных (а), окисленный (б), модифицированный (в) ПК, наблюдаются продукты одно-электронного восстановления, тогда как для поверхности ПК, модифицированной сульфогруппами, восстановление не наблюдается. Вероятно, восстановление происходит за счет взаимодействия с атомом водорода, образующимся при разложении поверхностных кремний-гидридных групп под действием лазерного излучения. Малая концентрация таких групп и большое расстояние от поверхности ПК приводят к подавлению процесса восстановления в случае сульфокислотного ПК.

В случае красителя МО масс-спектр в режиме отрицательных ионов удалось зафиксировать только для ПК, модифицированного группами четвертичной аммонийной соли. С немодифицированного и окисленного ПК информативные масс-спектры записать не удалось, вероятно, в связи с протонированием и восстановлением адсорбированного МО.



ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА

Шпигун Л.К., Шушеначев Я.В., Камилова П.М.

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
г. Москва, Россия, e-mail: shpigun@igic.ras.ru*

Анализ смесей металлов или других родственных веществ – область, активно интересующая химиков-аналитиков. Перспективным подходом к совместному определению близких по свойствам компонентов пробы является развитие концепции «кинетического разделения», в основе которой лежат различия в скорости процессов, протекающих с участием отдельных компонентов в период пребывания пробы в системе. В этом случае удастся использовать неселективные аналитические реагенты и простые оптические или электрохимические детекторы.

Цель данной работы – развитие оригинальных подходов к одновременному определению меди и цинка на основе различий в кинетике индикаторных реакций на основе методологии проточно-инжекционного (ПИ) анализа. В задачу исследований входили выбор и подробное изучение кинетики индикаторных реакций с участием цинкона, а также выявление различных факторов, определяющих гидродинамику потока, профиль и параметры выходного сигнала в ПИ системах с разной конфигурацией потока.

Основная стратегия наших исследований заключалась в проведении дифференциально-кинетических измерений посредством регистрации отдельных пиков в ПИ системе с двумя реакционными зонами, достигающими детектор через заданные промежутки времени.

С использованием данной системы разработан ПИ метод спектрофотометрического анализа смесей Cu(II) и Zn(II) на основе детектирования лиганднообменных реакций их комплексов с цинконом под действием этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в щелочной среде.

С учетом кинетических различий, установленных при изучении реакций окисления комплексов цинкона с ионами металлами под действием гидроксил-радикалов, создан ПИ метод спектрофотометрического анализа смесей меди и цинка. В обоих случаях установлены оптимальные условия детектирования, позволяющие анализировать смеси изученных металлов с хорошей воспроизводимостью и высокой производимостью.

Разработанные методы были апробированы при анализе искусственных смесей и реальных объектов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 06-03-32507a)

ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТНОГО CHNS-O АНАЛИЗАТОРА

Экспериандова Л.П., Фёдоров А.И.

*ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАНУ,
г. Харьков, e-mail: eksperiaand@isc.kharkov.com*



Элементный анализатор EURO EA-3000 изготовлен итальянской фирмой EuroVector. Предназначен для одновременного определения С, Н, N, S или кислорода (в отдельном цикле) в твердых органических веществах.

В основе действия прибора лежит принцип динамического сжигания в атмосфере кислорода, с последующим хроматографическим разделением образующихся газообразных продуктов (CO₂, SO₂, H₂O, N). Детектор – катарометр (ДТП).

Области применения:

- CHNS-O контроль в органическом синтезе
- Состав пластичных полимеров
- Элементный состав волокон
- CHNS-O анализ биологического материала
- CN-анализ почв
- CHNS-O анализ пигментов

Результаты анализа стандартного вещества, (% масс.), P=0.95

Характеристика	L-цистин*				Оксихинолин**
	N	C	H	S	O
Найденное значение	11.66	29.99	5.04	27.0	11.0
Теоретическое содержание	11.66	29.99	5.03	26.69	11.02
Доверит. интервал ($\pm\delta$)	± 0.04	± 0.06	± 0.05	± 1.0	± 0.3
Отн. станд. отклонение (S_r)	0.01	0.01	0.03	0.1	0.03
$t_{\text{табл}}(P, f)$	2.06	2.06	2.06	2.06	2.26
$t_{\text{найд}}$	0.1	0.01	0.26	0.5	0.05

*n=25; **n=10

Масса пробы: от 0.01 до 200 мг.

Автосэмплер на 80 позиций (включая 5 стандартных образцов).

Анализ 40 образцов в автоматическом режиме – около 6 часов.

Полное время анализа 40 образцов – 9 часов.

ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ягов В.В.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
г. Москва, Россия, e-mail: vladvy@rambler.ru*

Металлоорганические соединения представляют собой наиболее токсичные формы тяжелых металлов. В первую очередь это относится к олову. Появление оловоорганических соединений в окружающей среде связано с их промышленным синтезом и широким применением в технике в качестве биоцидов и стабилизаторов полимеров. Объем мирового производства оловоорганических соединений оценивается в 50 тыс. тонн. Некоторые оловоорганические соединения, в частности, производные трибутиллолова (ТБТ), согласно российскому законодательству относятся к 1 классу опасности; их ПДК в питьевой воде составляет 0,2 мкг/л. Если применение оловоорганических соединений в качестве биоцидов в красках для судов имеет тенденцию к сокращению, то объем производства стабилизаторов ПВХ возрастает.

Определение оловоорганических соединений проводят методами ГХ-МС или ГХ с пламенно-фотометрическим детектором специальной конструкции; анализ включает стадии экстракции и дериватизации (гидрирования или алкилирования), сложен, длителен, требует дорогого специального оборудования. Перевод вещества в газовую фазу приводит к потере части информации о форме нахождения металла в воде.

Электрохимическое возбуждение собственной люминесценции ионов олова на алюминиевом электроде было обнаружено автором 10 лет назад и использовано для определения Sn(IV). Обнаруженное нами в 2007 г. свечение солей алкиллолова, по-видимому, является первым примером электрохемилюминесценции металлоорганического соединения в водном растворе. Спектры электрохемилюминесценции ТБТ и неорганического олова совпадают, что свидетельствует в пользу предположения о разложении оловоорганических соединений. Интенсивности электрохемилюминесценции Sn(IV) и ТБТ близки, но кинетика свечения существенно отличается. Предложен экспрессный метод сорбционного отделения неорганического олова(IV) от оловоорганических соединений. Предел обнаружения для солей трибутиллолова в модельных растворах составляет 0,1 мкг/л, при концентрации 2 мкг/л S_r 0,05. Показана возможность электрохемилюминесцентного определения ТБТ в морской воде.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00987-а).

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІРИДІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ПІРОКАТЕХІНУ

Ярема О.Ю., Тимошук О.С.

*Львівський національний університет ім. Івана Франка
м. Львів, e-mail: olesiyarema@yahoo.com*

Можливість визначення мікро- та ультрамікрокількостей елементів на основі різноманітних електрохімічних каталітичних ефектів з використанням недорогого полярографічного обладнання є особливо актуальним в наш час, коли вартість нового обладнання для фізичних методів дослідження є непомірно високою. Каталітичні струми водню (КСВ), які виникають внаслідок зменшення перенапруги виділення водню на ртутному електроді в процесі відновлення іонів платинових металів у присутності органічних реагентів різної природи, є пропорційними концентрації платиноїдів, дозволяють вольтамперометричним методам конкурувати за чутливістю визначення не лише з іншими фізико-хімічними методами, але й з найсучаснішими фізичними методами [1-2].

Попередньо нами встановлено, що процес відновлення Ir(IV) у водних розчинах супроводжується каталітичним виділенням водню ($E_{\text{н}}^{\text{к}} = -1,235\text{В}$, рН 1,5) і є необоротною електрохімічною реакцією. Природа струму відновлення має кінетичні обмеження внаслідок перебігу хімічних реакцій (акватації та гідролізу) за участі іонів водню в приелектродному шарі. КСВ існують для розчинів Ir(IV) в межах рН 1,0-2,3.

При введенні у розчини Ir(IV) пірокатехіну спостерігався ефект “екзальтації” полярографічного струму. Катодний струм збільшувався зі збільшенням концентрації реагента і досягав максимального і постійного значення при концентраційному співвідношенні $C(\text{ПК})/C(\text{Ir(IV)}) = 2,0$. Величина катодного струму зменшувалась зі зменшенням концентрації гідроген-іонів, а потенціал відновлення лінійно зсувався в катодну область з кутовим коефіцієнтом 62 мВ/рН.

На основі проведених досліджень, нами запропонована нова методика визначення іридію у складних об’єктах з задовільними хіміко-аналітичними характеристиками. Нижня межа визначення – $8,0 \cdot 10^{-7}$ М. Визначенню іридію практично не заважають іони неблагородного походження. Показана можливість визначення Ir у присутності інших платинових елементів (200 Os(IV); 50 Pd(II); 1 Ru(IV), Pt(IV); 0,1 Rh(III)).

1. Аналитическая химия платиновых металлов / Под ред. Золотова Ю.А., Варшал Г. М., Иванова В.М. М., 2003.
2. Езерская Н.А. Вольтамперометрическое определение платиновых металлов // Журн. аналит. химии.– 1991. Т. 46, № 4. С. 675-682.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ KI_3 ДЛЯ ЭЛЕКТРОТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ $Pd(II)$, $Pt(IV)$, $Au(III)$, $Rh(III)$ И $Hg(I,II)$

Ярошенко М.В., Супрунович В.И.

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепронетровск, e-mail: jaroshenko_m@yahoo.com

Трийодид калия можно отнести к уникальным титрантам для определения металлов, катионы которых образуют малорастворимые йодиды. Растворы KI_3 сохраняют постоянную концентрацию, в частности, титр по определяемому компоненту, в течение длительного времени. Так как при титровании металло-ионы взаимодействуют не только с йодидом калия, но и с элементарным йодом, то стабильность концентрации обеспечивается сохранением общего материального баланса по йоду. В качестве основного критерия для исследования процессов, проходящих в растворах, использовали сравнение величин экспериментального расхода титранта на реакции с металлами разной степени окисления с теоретическими, которые рассчитывали по формулам, выведенным согласно стехиометрии предполагаемых процессов. Определенную информацию получали из индивидуальных форм кривых титрования и визуальных эффектов, наблюдаемых при проведении эксперимента.

В зависимости от условий проведения эксперимента, природы и состояния металло-ионов все проходящие процессы можно разбить на две группы. В отсутствие хлоридов в ацетатных средах образуется два малорастворимых осадка MeI_n и $Me(IO_3)_n$. Затем проходит реакция замещения: $Me(IO_3)_m + mKI \leftrightarrow MeI_m \downarrow + mKIO_3$, после которой фиксируется изменение тока или потенциала на соответствующих кривых. И, наконец, при титровании $Hg(II)$ освобождающиеся IO_3^- -ионы восстанавливаются KI .

В присутствии хлоридов, для $PdCl_4^{2-}$, $AuCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$, малорастворимый йодат не образуется. Выделяющиеся ионы IO_3^- в результате диспропорционирования I_2 восстанавливаются йодидом одновременно с прохождением двух основных процессов осаждения, при этом йод в конечном итоге регенерируется. Точка эквивалентности в этом случае совпадает с конечной точкой титрования. Благодаря прохождению этих реакций, диспропорционирование йода идет и в кислых средах.

Инертные растворы, содержащие анионы $PtCl_6^{2-}$, реагируют с KI_3 очень медленно. Для анализа многокомпонентных систем использовали KI и KI_3 , которые дополняют друг друга. В присутствии $Ce(IV)$ скорость взаимодействия $Pt(IV)$ с йодидом резко возрастает. Предложена гипотеза о механизме протекающих процессов. Результаты титрования смесей Pd^{2+} - Pt^{4+} - Ce^{4+} , Rh^{3+} - Pt^{4+} - Ce^{4+} показали, что подобно $Pt(IV)$ промежуточные ионные ассоциаты с $Ce(IV)$ образуют и хлоридные комплексы $Pd(II)$ и $Rh(III)$.

ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА



ОБ'ЄКТИ АНАЛІЗУ

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ И ИНДИКАТОРНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ МОРСКОЙ СРЕДЫ

Андрианов А.М., Ковальчук Т.Н., Чеботарская И.И.,
Безлуцкая И.В., Сахарова О.А., Антонович В.П.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
г. Одесса, e-mail: antonovich@te.net.ua*

Контроль чистоты морской среды основан на химико-аналитическом исследовании воды, донных отложений, водорослей, гидробионтов. При этом устанавливают содержания достаточно широкого круга нормируемых компонентов (металлов-токсикантов, анионов, органических веществ) с привлечением разнообразных методов анализа. Существенно, что поступление загрязняющих веществ в окружающую среду (в том числе морскую) связано не только с хозяйственной деятельностью, но и с природными процессами (тектоническими разломами, атмосферными переносами). В результате экомониторинг не всегда позволяет сделать однозначные выводы о конкретных виновниках ухудшения морской экологической ситуации. Представляет практический интерес поиск таких объектов окружающей среды и нормируемых показателей, которые позволят характеризовать преимущественно антропогенную составляющую общего загрязнения моря.

В результате анализов проб морской воды и донных отложений, отобранных в экологически чистом районе острова Змеиный и антропогенно нагруженной акватории порта Рени, на содержания Hg, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Mn, Zn, Fe, фосфатов, нитратов, нитритов, нефтепродуктов (НП), фенолов установлено существенное загрязнение донных отложений (но не морской воды) района порта Рени НП, железом, частично медью и цинком. В работе использованы гравиметрические, фотометрические, атомно-абсорбционные (с разными видами атомизации), хроматографические (с разными детекторами) методы анализа, рекомендованные нормативной документацией. Для градуировки средств измерения использовали ГСО состава, созданных в СКТБ с ОП ФХИ НАН Украины.

Сформулирован предварительный вывод о том, что наиболее характеристичным объектом морской среды для однозначного обнаружения техногенного влияния могут служить донные отложения, а индикаторным показателем нефтепродукты. Обоснована необходимость расширения объектов исследования (экологически чистых и техногенно нагруженных районов северного Причерноморья), повышения чувствительности методов определения НП, обнаружения и определения в морских объектах других типичных ксенобиотиков (пестицидов, полиаренов, хлорорганических веществ).

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСТАВЛЯЕМОЕ КОМПАНИЕЙ *INTERTECH CORPORATION*, И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Артемьева И.Н., Романов С.Н.

Intertech Corporation (США)

e-mail: intertech@utel.net.ua, intdon@intertech.donetsk.ua

Компания Intertech (США) специализируется на поставках приборов и оборудования для экологического мониторинга, анализа в потоке, комплексном оснащении и строительстве лабораторий «под ключ» и оказании инжиниринговых услуг. Основной объем поставляемого оборудования производится компаниями, входящими в состав лидера мирового приборостроения – американской корпорации “Thermo Fisher Scientific”. Более 20 лет наше оборудование успешно реализуется на десятках предприятий в металлургии, химии, геологии, экологии, атомной промышленности, медицине, фармацевтике, криминалистике, научно-исследовательских и образовательных центрах и др.

В докладе рассмотрены некоторые прикладные задачи в области элементного и молекулярного анализа, успешно решаемые с помощью поставленного оборудования.

I. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия:

1. Определение токсичных элементов в объектах ветеринарии.
2. Анализ сырья для биотоплива.

II. ИСП-спектрометрия:

1. Анализ объектов металлургии.
2. Анализ биообъектов.
3. Анализ вод.
4. Анализ смазочных материалов и топлива.

III. ИСП-МС-спектрометрия:

1. Некоторые аспекты применения столкновительно-реакционной ячейки при анализе сложных объектов.
2. Определение содержания и изотопного соотношения урана в моче.
3. Анализ воды и пищевых продуктов.

IV. ИК-Фурье-спектрометрия:

1. Анализ входного сырья и готовой продукции в фармацевтическом производстве.
2. Идентификация неизвестных веществ в криминалистической и таможенной практике.
3. Анализ микрообъектов (многослойные полимерные пленки, дефекты в лакокрасочных покрытиях).
4. Анализ драгоценных камней: определение типов алмазов, определение дефектов и примесей в различных драгоценных камнях (алмазы, рубины, изумруды), выявление синтетических аналогов и заменителей драгоценных камней (алмазы, рубины, изумруды, бериллы, александриты, кварц).
5. Определение степени износа моторных и пищевых жарочных масел.

V. Оборудование для термоанализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ

Басаргин Н.Н.¹, Карпушина Г.И.², Дегтярева О.А.²,
Симакова О.Е.², Розовский Ю.Г.¹

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН г. Москва, Россия, e-mail: basargin.nik@mtu-net.ru;

²Орловский государственный университет,
г. Орел, Россия, e-mail: olgsimakova@yandex.ru

Несмотря на широкое распространение физических и физико-химических методов анализа, обеспечивающих достаточно низкие пределы обнаружения, прямое определение элементов на уровне микроколичеств в природных объектах возможно лишь для ограниченного количества элементов. Эффективным, а в большинстве случаев и совершенно необходимым приемом является предварительное концентрирование, позволяющие значительно снизить предел обнаружения и устранить влияние основы. Исследование серии полимерных хелатообразующих сорбентов на основе полистирол-азо-салициловой кислоты показало перспективность их использования на практике с целью селективного извлечения следовых количеств ионов тяжелых металлов.

Изучены оптимальные условия хемосорбции ($\text{pH}_{\text{опт}}$, степень сорбции, температура, время, константы устойчивости комплексов) и физико-химические характеристики сорбентов и процесса сорбции.

Установлено, что количественная сорбция ($R=98-100\%$) наблюдается при постоянном перемешивании в течении 10-15 минут при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ в интервале pH 4.5-7,0. Сорбционная емкость сорбента (СЕС) находится в интервале 5,0-7,0 мг Со/г сорбента.

На основании результатов проведенных исследований разработан и апробирован на реальных объектах новый комплексный сорбционно-спектрофотометрический метод, обеспечивающий избирательное и высокочувствительное определение кобальта в природных водах с полимерным хелатообразующим сорбентом полистирол-(азо-1)-2-окси-3'-карбоксо-5-роданобензолом с хроматографическим определением элемента в элюате.

Методика характеризуется надежностью, избирательностью, низкими пределами обнаружения и высокой воспроизводимостью результатов. При содержании определяемого элемента в объекте на уровне $10^{-4}-10^{-5}\%$ относительное стандартное отклонение составляет 0,01-0,05.

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКОВ СНЕГОВОГО ПОКРОВА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Белозёрова О.Ю., Королёва Г.П.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
г. Иркутск, Россия, e-mail: obel@igc.irk.ru*

Снеговой покров является аккумулярующей средой загрязняющих веществ из приземного слоя атмосферы. Химический состав снегового покрова формируется как за счет поглощения газов, паров и аэрозолей, так и в результате поступления различных компонентов, связанных с техногенным пылевым осадком. Изучение максимально возможного круга химических элементов в депонирующих природных средах позволяет определить геохимические циклы их распределения и идентифицировать источники загрязнения.

В данной работе проведены исследования твердых осадков снегового покрова региона озера Байкал методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА). Пробы снега отобраны по годам (1996, 1999, 2002, 2004 гг.) по мониторинговому профилю в чистых фоновых районах и районах с высокой техногенной нагрузкой. Исследования выполнены на рентгеноспектральных микроанализаторах Superprobe-733 и Superprobe-JXA-8200 (JEOL Ltd, Japan) с помощью волновых и энергодисперсионных спектрометров.

Изучен фазовый и химический состав твердой фазы снегового покрова по мониторинговому профилю по годам. Оценены размеры и формы выделения фаз, однородность их распределения.

Исследование фазового и химического состава по мониторинговому профилю с различной степенью техногенной нагрузки позволило определить районы, отличающиеся различным соотношением частиц природного и техногенного происхождения. Это соотношение различно и зависит от степени антропогенного воздействия на окружающую среду.

Изменение фазового и химического состава по годам по мониторинговому профилю позволило оценить увеличение значений регионального фона, обусловленного миграционными циклами, проследить динамику общего уровня накопления техногенной составляющей от фоновых районов к районам с высокой техногенной нагрузкой в зависимости от специфики и роста объемов промышленного производства. Таким образом, полученные с помощью РСМА данные исследования снегового покрова, как индикатора к смене индустриальной обстановки в регионе, позволяют объективно оценивать состояние окружающей среды, ее эволюцию и эволюцию фона.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ АКВАМЕТРИИ

Бланк Т.А., Федоров А.И., Экспериандова Л.П.

*НТК «Институт монокристаллов» Национальной АН Украины,
г. Харьков, e-mail: toma@isc.kharkov.com, blank@isc.kharkov.com*

Проблема надежного контроля влажности функциональных материалов весьма актуальна, поскольку, с одной стороны, вода способствует гидролизу матрицы в процессе выращивания монокристаллов и получения функциональной керамики, снижая качество готовой продукции, с другой стороны, технология синтеза некоторых функциональных материалов предусматривает введение в сырье строго нормированных количеств воды.

Авторами проведен сравнительный анализ возможностей определения воды в органических растворителях и оксиде алюминия при помощи титриметрического метода по К. Фишеру, спектрофотометрического метода, газохроматографического метода и диэлькометрического метода.

Изучены условия и разработаны способы устранения систематических и минимизации случайных погрешностей при определении воды в органических растворителях и оксиде алюминия по методу К.Фишера.

Разработана оригинальная высокоточная спектрофотометрическая методика определения влажности органических растворителей с помощью хлораниловой кислоты, основанная, в отличие от традиционной спектрофотометрии, на измерении положения максимума полосы поглощения этой кислоты, а не ее оптической плотности при фиксированной длине волны.

Показано, что прямое газохроматографическое определение малых содержаний воды в спиртах значительно уступает классическому методу титрования К.Фишера по чувствительности и точности, но оно может быть использовано для экспрессного контроля влажности спиртов. Показано, что нелинейная концентрационная зависимость поправочных коэффициентов в области малых концентраций воды делает непригодным применение широко используемого в таких случаях метода добавок.

При помощи разработанной авторами специальной измерительной ячейки изучены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости органических растворителей.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

Варинский Б.А.¹, Родин И.А.²

¹*Запорожский государственный медицинский университет,
г. Запорожье, e-mail: varinsky@zsmu.zp.ua;*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Москва, e-mail: rodin_igor@bk.ru*

Соли полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) входят в состав дезинфицирующих средств. В настоящее время изучается возможность применения данных веществ в медицине как высокоэффективных антисептических лекарственных средств. Исходные мономеры и низшие полимеры увеличивают их токсичность. Полидисперсность данного препарата зависит от условий синтеза и поэтому стандартизация полигексаметиленгуанидина является актуальной и сложной задачей. В [1] предложены условия хроматографического фракционирования препаратов ПГМГ и определения примеси гексаметилендиамина с помощью хроматографии в тонком слое сорбента. Целью настоящей работы является перенесение указанных условий в систему ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием для дальнейшего создания метода стандартизации указанного препарата. Нами использован Shimadzu LCMS-2010A (ионизация – электроспрей). Колонка Separon SGX, 7 мкм, 150×3,3 мм, элюирование осуществляли в изократическом режиме ацетонитрил - 1,25 М ацетат аммония – 22:78 (v:v), 0,4 мл/мин. В итоге работы получены удовлетворительные результаты разделения олигомеров ПГМГ. Исследование образцов ПГМГ хлорида двух производителей: производства ООО «Фарма-Покров», Владимирская обл., Россия и ЧП «Модив», г. Днепропетровск, Украина, показывает корреляцию состава. Получены хроматограммы этих образцов по полному ионному току и по ионам, характеризующимся наиболее интенсивными пиками. Такими ионами, с близким по величине m/z и совпадающими по временам выхода, были 152,75 и 152,85; 201,00 и 201,05; 158,9 и 159,00; 301,00 и 301,10; 257,95 и 257,95; 299,90 и 300,00; 442,00 и 442,20; 400,10 и 400,10 соответственно по двум производителям. Установление наличия и интенсивность характеристических ионов может быть положена в основу стандартизации указанных препаратов.

1. Варинский Б.А. Фракционирование полигексаметиленгуанидина. Разработка метода определения токсичной примеси гексаметилендиамина в растворе полигексаметиленгуанидина фосфата // Актуальні питання фармацевтичної та медичної науки та практики, Вип. XX, - Запоріжжя, 2007.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) В СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Васюков А.Е., Гарбуз А.Г.

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
г. Харьков, e-mail: alex.vasyukov@gmail.com*

Предельно допустимые сбросы (ПДС) нормируемых веществ в сточных водах, как рыбохозяйственные или хозяйственно-питьевые нормативы, относятся к экологическим нормативам, аналитический контроль которых является сложной задачей по многим причинам. Среди этих причин требования органов стандартизации к природопользователям о разработке методик определения нормируемых веществ в интервале концентраций от 0,5 ПДК (для контроля воды в приемнике сточных вод – водном объекте) до максимальной концентрации этих веществ в технологических водах. Во многих случаях эти интервалы составляют несколько порядков. Так для контроля ионов железа, концентрации которых нормируются по содержанию общих (суммы Fe(III)+Fe(II)) растворенных форм в воде рыбохозяйственных (ПДК_{р-х} = 0,1 мг/л) и хозяйственно-питьевым (ПДК_{х-п} = 0,3 мг/л) водоемов, необходимо разрабатывать методику его определения в природных и сточных водах в интервале от 0,05 мг/л до 5...10 мг/л. Такие требования могут быть реализованы с использованием метода полярографии.

Оценка аналитических возможностей переменнотокковой полярографии на ртутном капаящем электроде (ПУ-1) для определения Fe(III) в сточных водах на фоне 0,1 М цитрата калия + 0,025 М ЭДТА показала, что градуировочный график, построенный при диапазоне тока (ДТ) равном 5, дает возможность при минимальной высоте пика H=10 мм, как правило, используемой для достоверных определений в вольтамперометрии, определять Fe(III) на уровне 0,2 мг/л. Показано, что в области напряжений 0...-0,2 В величина емкостного тока цитратного фона незначительно увеличивается при уменьшении ДТ, что дает возможность определять ионы металлов при ДТ=1 или ДТ=0,75 на уровне 0,5 ПДК_{р-х}.

Результаты апробации вольтамперометрической методики определения Fe(III) в модельных растворах, приготовленных на дистиллированной и сточной воде, показали, что при их кислотной и последующей термической обработке в фарфоровых чашках найденные концентрации Fe(III) меньше (например, 0,64...0,69 мг/л), чем были введены в сточную воду (стандартная добавка 0,60 мг/л + 0,13...0,15 мг/л Fe(III) в сточной воде). Это указывает на потери Fe(III) при вымывании сухого остатка из фарфоровой чашки соляной кислотой. При замене соляной кислоты цитратным раствором потери Fe(III) могут составлять более 50% массы.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ

Вершинин В.И.

*Омский государственный университет,
г. Омск, Россия, e-mail: vershin@univer.omsk.su*

Международные стандарты качества легких нефтепродуктов требуют определения суммарных содержаний ароматических углеводородов, нафтенов, парафинов и олефинов. Для этого применяют газо-жидкостную хроматографию на капиллярных колонках (ASTM D 5134). Пики индивидуальных углеводородов опознаются с применением систем компьютерной идентификации, найденные содержания углеводородов каждой группы суммируются. Методики анализа занимают 3-4 часа, что приемлемо в контроле качества товарных бензинов, но неприемлемо для оперативной корректировки технологических процессов. В докладе сообщается о новых (спектрометрических) методиках структурно-группового анализа бензиновых фракций, разработанных специалистами ОмГУ. Определение суммарных показателей по поглощению пробы на фиксированных длинах волн невозможно из-за наложения эталонных спектров, задача решается с помощью хемометрических алгоритмов. Многомерные модели, связывающие обобщенные показатели состава с характеристиками поглощения бензина в области 800-1080 нм, строили с помощью анализатора PIONIR-1024 и пакета программ QUANT+ (алгоритм PLS1). Обучающие выборки содержали 40-50 проб, отобранных в разные дни на одной установке и заранее проанализированных методом ГЖХ. Регистрация спектра пробы и расчет показателей состава по готовой модели выполняются в автоматическом режиме всего за 5-10 мин [1]. Расхождения между результатами анализа по разработанному и по стандартным методикам не превышают 7% отн., что допустимо. Не удастся определять лишь олефины (1% и менее). Проведена метрологическая оценка новых методик и их апробация на Омском нефтекомбинате

Для моделирования и оптимизации технологических процессов желательно определять широкий набор гораздо более детализированных структурных показателей (суммарные содержания *n*-парафинов, изопарафинов, полиаренов, ксилолов, замещенных циклопентанов и др.). Нужен лишь другой способ свертки исходной информации. Разработанная в ОмГУ методика одновременного определения 15 детализированных показателей состава применена для мониторинга работы двух заводских установок в течение 3 лет [2]. При относительной неизменности обобщенных показателей состава - детализированные показатели достоверно и взаимосвязанно изменялись во времени, т.к. они более чувствительны к изменениям режима работы установки и состава сырья. Теперь актуальной задачей является переход к экспрессному спектрометрическому определению детализированных показателей с помощью хемометрических моделей. В докладе обсуждаются возможные подходы к решению этой, гораздо более сложной задачи.

1. Вершинин В.И, Коптева Е.В., Троицкий В.В. // Зав. лаборатория. 2005, т.71, №11, с.10.
2. Дюсембаева А.А., Вершинин В.И. // Хим. технология. 2005, №12, с.32.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СИНТЕЗА И СОЗДАНИЯ ГОТОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ – ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА

Георгиевский Г.В.¹, Мазур И.А.²

¹ГП «Государственный научный центр лекарственных средств»,
г. Харьков, *krakogen@mail.ru*,

²Запорожский государственный медицинский университет

Целью настоящего исследования является аналитическое обеспечение оптимизации синтеза оригинальных субстанций – тиотриазолина (морфолиниевая соль 3-метил-1,2,4-триазолил-5-тиоуксусной кислоты) и кардиотрила (бромид 1-(β-фенилэтил)(п-диметиламинобензальдегид)-1,2,4-триазолия), обладающих антиоксидантным, антиаритмическим, противоишемическим и кардиопротекторным действием.

Методами хроматомасс-спектрологии, ЯМР, УФ- и ИК-спектрологии установлено строение молекул тиотриазолина, кардиотрила и их примесей.

Изучены кислотнo-основныe свойства исследуемых веществ в различных неводных растворителях, установлена их связь с квантово-химическими характеристиками молекул, что позволило предложить методики количественного определения тиотриазолина и кардиотрила методом неводного титрования.

Изучена хроматографическая подвижность исследуемых соединений методами ТСХ, ВЭЖХ, ГЖХ и капельного электрофореза. Полученные данные применены при разработке методик качественного и количественного определения как биологически активных веществ, так и технологических примесей, продуктов распада и органических растворителей, используемых в синтезе, что позволило обосновать сокращение стадий синтеза тиотриазолина и выбрать оптимальный процесс синтеза кардиотрила.

Разработаны ТУ и АНД на новые биологически активные соединения, технологические примеси и рабочие стандартные образцы, аттестованные Научно-экспертным фармакопейным центром Украины.

Методики определения стабильности тиотриазолина и кардиотрила в различных средах применены при разработке нормативных документов (регламентов и АНД) на субстанции и готовые лекарственные формы (таблетки, инъекционные растворы, глазные капли, суппозитории, мазь), разрешенные к медицинскому применению, и парентеральных растворов кардиотрила, находящихся на стадии доклинического исследования.

Разработанные нами высокочувствительные методики идентификации и количественного определения применены при изучении фармакокинетики различных лекарственных форм тиотриазолина и кардиотрила.

ИНФОРМАТИВНОСТЬ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВ СУХОГО МОЛОКА

Гуничева Т.Н., Пашкова Г.В.

*Институт геохимии СО РАН,
г. Иркутск, e-mail: tng@igc.irk.ru*

Привлечение результатов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) порошков сухого молока для изучения влияния антропогенного воздействия на состояние окружающей среды является новым для экологической биогеохимии направлением. Результативность решения этой задачи априори будет определяться набором аналитов, пределами обнаружения и метрологическими характеристиками методики РФА. Порошки сухого молока являются нетипичными для РФА вследствие сложного биоорганического компонентного состава, низкого суммарного содержания минеральных компонентов и из-за отсутствия многокомпонентных стандартных образцов (СО) порошков состава сухого молока. Использование искусственных смесей нереализуемо из-за недоступности наполнителя, удовлетворяющего требованиям к чистоте.

В предлагаемом сообщении представляются данные по информативности разработанной методики РФА порошков сухого молока, реализованной на рентгеновском с волновой дисперсией спектрометре S4 Pioneer фирмы Bruker (Германия) в вакуумном режиме. Основными достоинствами методики являются простота пробоподготовки, не требующей деструкции (сухой или кислотной) проб, использование для градуировки стандартных образцов растительных материалов, отсутствие ограничений на жирность молока, исключение необходимости обезжиривания молока. Излучатели из порошка сухого остатка молока массой 4 г прессовали под давлением 4 тонны при комнатной температуре.

При определении элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr изучено влияние выборки градуировочных образцов, поправки на поглощение и взвешенного регрессионного метода, используемого при оценке параметров калибровки.

Показано, что включение в градуировочную выборку кроме стандартных образцов состава растительных материалов, аминокислот и белков и использование α -коррекции позволили снизить предел обнаружения для элементов Al, Si, Mn, Cu, Ni и Zr до $n \cdot 10^{-5}$ ($n=3-5$). Для элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Rb и Sr определяемые содержания в порошках сухого молока значительно выше границы количественного определения.

Иллюстрируется перспективность использования результатов РФА порошков сухих остатков молока для многоплановых интерпретаций в биогеохимии окружающей среды.

АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ОБ'ЄМНОГО АНАЛІЗУ В УМОВАХ АПТЕК ТА ЛАБОРАТОРІЙ З КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

Євтіфєєва О.А., Георгіянц В.А.

*Національний фармацевтичний університет,
м. Харків, e-mail: kssl.evt@mail.ru*

Одним з найбільш доступних і широко застосовуваних методів аналізу при контролі якості екстемпоральної рецептури є об'ємний аналіз. Відомо, що застосування об'ємного методу аналізу потребує попереднього експериментального визначення молярності стандартного розчину. ДФУ регламентує вимоги до невизначеності методик встановлення молярності стандартних розчинів: $\Delta_{st} \leq 0,2\%$.

Для проведення дослідження були обрані титровані розчини, які найбільш часто використовуються при аналізі екстемпоральної рецептури, а також методики встановлення титру по точному навішуванню стандартної речовини, які відрізняються більшою точністю й відтворюваністю й менш трудомісткі.

На практиці проведена перевірка молярності попередньо приготовлених стандартних розчинів уже відомої концентрації (0,1 М срібла нітрату, 0,1 М и 0,02 М ртуті окисної нітрату, 0,1 М и 0,02 М натрію нітриту) в умовах лабораторії з контролю якості лікарських засобів, використовуючи оптимальні кількості аліквот, рекомендовані ДФУ, але з візуальною оцінкою точки еквівалентності (ДФУ для цих титрованих розчинів рекомендує потенціометричне визначення точки еквівалентності). Для роботи використовувався мірний посуд класу А, реактиви, які відповідають вимогам ДФУ. Для кожного стандартного розчину визначення титру проводили п'ять раз. Наважки вихідних стандартних речовин для встановлення молярності стандартних розчинів зважували в діапазоні $\pm 5\%$ за методиками, що рекомендуються, щоб запобігти мимовільній «підгонки» результатів. Титровані розчини ртуті окисної нітрату та натрію нітриту 0,02 М концентрації були одержані розведенням відповідних 0,1 М розчинів. Статистичну обробку експериментальних даних проводили відповідно до статті ДФУ, враховуючи, що $n = 3$ та $n = 5$.

Результати статистичної обробки дозволяють зробити висновок, що на загальну невизначеність встановлення титру незначний вплив виявляє розведення вихідних стандартних розчинів (наприклад, розведення 0,1 М розчину до 0,02 М розчину) за умови використання при розрахунках молярності вихідного стандартного розчину. Вимоги ДФУ до невизначеності молярності стандартних розчинів при трьох визначеннях виконується лише для 0,1 М розчину натрію нітриту, при п'яти визначеннях - для усіх розчинів.

Отримані результати свідчать про придатність використовуваних методик для установки молярності стандартних розчинів в умовах аптек і лабораторій з контролю якості лікарських засобів за умови проведення не менш п'яти визначень молярності.

ПРЯМОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ ЛЕГКО- И СРЕДНЕЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДАХ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ И СОСТАВАХ НА ИХ ОСНОВЕ

Захария А.Н., Чеботарев А.Н.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
г. Одесса, e-mail: anz@real.ua*

Использование электротермической атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ЭТ ААС) при прямом определении микропримесей ($\geq 0,1$ ppm) легко- и среднелетучих элементов в тугоплавких оксидах TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 , SiO_2 , а также составах на их основе представляет большой практический интерес. Однако, несмотря на значительные успехи в развитии теории и практики ААС, до настоящего времени все еще остается ряд нерешенных проблем, возникающих, в частности, при анализе представительных навесок твердых порошкообразных материалов. К наиболее существенным из них относятся:

- невозможность или сложность внесения в коммерческие атомизаторы представительных (> 10 мг) навесок;
- необходимость удаления из печи остатков анализируемых материалов после каждого операционного цикла ее нагрева;
- неопределенность, а в ряде случаев и противоречивость требований к составу и свойствам используемых стандартных образцов.

Данная работа посвящена изучению основных особенностей прямого ААС определения микроколичеств (0,1-5,0 ppm) Ge, Pb, Sb, Bi, As, Cu, Cd и Zn в представительных навесках (до 0,200 г) перечисленных материалов с помощью атомизатора «печь-пламя», а также созданию на базе полученных данных достаточно простых соответствующих методик.

Установлена роль высокотемпературных химических процессов: спекания, образования расплавов, твердых растворов, интерметаллических соединений, а также изменения химической формы, в которой определяемые элементы поступают в зону формирования аналитического сигнала, на их испарение из увеличенных навесок твердых материалов и атомизацию.

Показано влияние неомогенного распределения элементов в массе исследуемых составов и используемых стандартных образцов на результаты анализа. Полученные данные положены в основу достаточно простых, высокочувствительных и надежных методик непосредственного ААС определения Ge, Pb, Sb, Bi, As, Cu, Cd и Zn в высокочистом графите, некоторых тугоплавких оксидах и составах на их основе.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ИСТИННОГО РАСТВОРА МОЛОКА МЕТОДОМ ВЭЖХ

Коренман Я.И., Мельникова Е.И., Нифталиев С.И.,
Рудниченко Е.С., Ширунов М.О., Фисенко М.О.

*Воронежская государственная технологическая академия,
г. Воронеж, Россия, e-mail: korenman@vgta.vrn.ru*

Перспективное направление в производстве пищевых продуктов связано с применением истинного раствора молока – продукта молекулярно-ситовой фильтрации творожной сыворотки, который является ценным сырьем благодаря своему составу и свойствам. Он содержит значительное количество лактозы (3,5-3,7%), а также аминокислоты, низкомолекулярные биологически активные белковые вещества, молочную кислоту, различные макро- и микроэлементы, жиро- и водорастворимые витамины. По органолептическим показателям истинный раствор молока – однородная прозрачная с оттенком желтоватого цвета жидкость с высокой биологической и коллоидной стабильностью.

В этой связи актуальность приобретает идентификация и определение легколетучих компонентов истинного раствора молока. Запах и вкус молочных продуктов обуславливают различные группы химических соединений, образующихся в результате превращений углеводов, аминокислот и жира молока при технологической обработке и хранении.

Легколетучие компоненты истинного раствора молока идентифицировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Условия хроматографирования: колонка 300×7.8мм; режим разделения – изократический, защитная колонка Carbo-N⁺ 4×3.0мм; подвижная фаза – серная кислота (0,0025 М); расход 0.6 мл/мин; температура колонки 60°C; объем пробы 20 мкл. Количественные определения выполняли методом нормирования.

Установлено, что в состав равновесной газовой фазы истинного раствора молока входят вещества различной природы: кислоты (в том числе масляная, уксусная, молочная), альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, этилальдегид), кетоны (ацетоин, диацетил), эфиры (метилацетат, этилацетат), этиловый спирт. Низшие алифатические кетоны и дикарбонильные соединения – резко пахнущие жидкости. В небольших концентрациях ацетоин и диацетил характеризуются приятными запахами. Карбоновые кислоты в значительных количествах придают кормовой, сырнй и прогорклый запахи, этиловый спирт – характерный алкогольный запах. Эти соединения характеризуются различной пороговой концентрацией, которая определяет органолептические показатели продукта

Полученные данные позволяют предположить, что наибольшее влияние на формирование специфического сывороточного запаха оказывают масляная кислота, этиловый спирт и этилальдегид.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТОБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

Коренман Я.И., Суханов П.Т., Маслова Н.В.

*Воронежская государственная технологическая академия,
г. Воронеж, Россия, e-mail: korenman@vgtu.vrn.ru*

Вещества, придающие приятный вкус и аромат готовым кондитерским изделиям (шоколад, конфеты, мучные изделия), формируют комплекс вкусовых и потребительских свойств продуктов питания. Для придания изделиям аромата рекомендуются синтетические ароматизаторы, идентичные натуральным, например, ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) и этилванилин (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид), а также ароматизаторы на их основе.

Актуальная аналитическая задача состоит в концентрировании и определении ванилина и этилванилина в кондитерских изделиях. Для решения задачи нами применена экстракция гидрофильными растворителями и их бинарными смесями. Они менее токсичны по сравнению с традиционно применяемыми гидрофобными экстрагентами, степень однократной экстракции превышает 90%.

При экстракции гидрофобными растворителями (гексан, толуол, амилацетат) коэффициенты распределения ванилина (0,2; 4,1 и 23 соответственно) не обеспечивают его более или менее полное извлечение из водных сред.

Повышение экстракционных характеристик (коэффициент распределения, степень извлечения) достигается с применением бинарных смесей гидрофильных растворителей и высаливателя. Готовили изомольярные смеси растворителей, добавляли их к водно-солевому раствору ванилина (этилванилина), экстрагировали на вибросмесителе 15 мин. Предварительно установлено, что в течение этого времени достигается межфазное равновесие; pH раствора 2-3. Ванилин (этилванилин) в экстрактах определяли фотометрически по реакции с 4-аминоантипирином.

Изучена экстракция ванилина и этилванилина из водно-солевых (сульфат аммония) растворов смесями ацетона с *n*-бутиловым спиртом, изобутиловым спиртом, изопропиловым спиртом, этилацетатом, 1,4-диоксаном, диацетоновым спиртом. Независимо от гидрофильности растворителей изотермы экстракции ванилина смесями, содержащими (0,5-0,9 мол.д.) ацетона, установлена синергетность коэффициентов распределения. Синергизм количественно оценивали по коэффициентам синергетности. При экстракции смесями ацетон – диацетоновый спирт зависимость описывается кривой с максимумом. Для этой системы установлены максимальные коэффициенты распределения (300-350), при соотношении объемов водной и органической фаз 10:1 степень однократного извлечения достигает 96-98%.

Разработаны условия достижения максимальных коэффициентов распределения ванилина и этилванилина. Полученные результаты позволяют рекомендовать бинарные смеси гидрофильных растворителей для практически полного извлечения микроколичеств ванилина и этилванилина из водных вытяжек кондитерских изделий и последующего фотометрического определения.

Разработан способ определения ванилина и этилванилина на уровне микроконцентраций. Он включает получение водного экстракта из пищевого продукта, введение высаливателя (сульфат аммония) и экстрагента (бинарная смесь гидрофильных растворителей), экстракцию при 20°C и pH = 2-3, отделение экстракта и фотометрическое определение по реакции с 4-аминоантипирином ($\lambda = 440$ нм).

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОРУБИНА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Коренман Я.И., Суханов П.Т., Санникова Н.Ю., Колесник А.В.

*Воронежская государственная технологическая академия,
г. Воронеж, Россия, e-mail: korenman@vgtg.vrn.ru*

Красный водорастворимый сульфазокраситель азорубин применяется для окрашивания напитков, джемов, мясных и молочных продуктов. Азорубин получают сочетанием 1-нафтол-4-сульфоукислоты с диазотированной нафтионовой кислотой. Допустимое содержание азорубина в пищевых продуктах не должно в сутки превышать 4 мг/кг в расчете на массу тела человека. Накопление этого красителя в организме вызывает увеличение щитовидной железы и снижение уровня гемоглобина.

Цель исследования – разработка способа экстракционного концентрирования и определения азорубина в водном растворе и пищевых продуктах, включающего экстракцию смесями растворителей в присутствии высаливателя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и хроматографирование экстракта в тонком слое.

Изучено распределение азорубина в системе изомолярная смесь растворителей – насыщенный водный раствор сульфата аммония. Установлены общие закономерности экстракции при различном соотношении экстрагентов в смеси. Оптимизирован состав смеси экстрагентов, обеспечивающий практически полное извлечение азорубина из водно-солевого раствора. Объяснено влияние гидрофобности (гидрофильности) растворителей на полноту извлечения красителя (R, %) в оптимизированных условиях.

Максимальное извлечение азорубина достигается при экстракции смесью, состоящей из 60-77 мас. % 1,4-диоксана и 40–23 мас. % 2-пропанола в присутствии 43 мас. % сульфата аммония, продолжительность стадии концентрирования 10 мин, R = 96-98 %.

Разработан способ определения азорубина методом восходящей хроматографии в тонком слое на пластине «Silufol» с предварительным экстракционным концентрированием. Предложен состав элюента для определения сульфазокрасителя.

Для установления коэффициентов смещения и идентификации азорубина, расчета площади пятна, оценки интенсивности его окраски и построения градуировочной зависимости применяли IBM PC и офисный сканер; расчеты выполнялись специально подготовленной программой, написанной на языке высокого уровня Delphi 7. Оптимизированы условия сканирования (цветовой режим, разрешение, фон).

Способ применим для идентификации и количественного определения азорубина в водном растворе и пищевых продуктах, например, в соках, джемах.

ГЕОХІМІЧНИЙ МОНІТОРИНГ ҐРУНТОВОГО ПОКРИВУ

Кость М.В., Сахнюк І.І., Пальчикова О.Я.

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
м. Львів, e-mail: M_Kost_2007@ukr.net*

Високий ступінь забруднення ґрунту в межах територій зі значним техногенним навантаженням створює передумови негативного впливу на суміжні компоненти ландшафтів та довкілля в цілому. Все це зумовлює необхідність включення геохімічних спостережень в програму екологічного моніторингу. Важливим при отриманні надійної аналітичної інформації є правильність вибору методів аналізу.

Мета роботи – встановити особливості розподілу елементів у ґрунтах в районі впливу автотранспорту. Проби відібрано з глибини 0,05-0,20 м на відстані 0,5; 1,5; 10; 20; 30 та 200 м від дороги (вул. Наукової, м. Львів). Вміст вологи, органічної речовини, золи, рН визначали загальноприйнятими методами. Визначення елементів проводили із застосуванням атомно-емісійного (спектрографи СТЭ–1 та ИСП–51) та атомно-абсорбційного (спектрофотометр С–115) методів.

Досліджувані ґрунти сірі, сіро-коричневі до темно-коричневих опідзолених. За гранулометричним складом ґрунти змінюються від супіску (0,5 м від дороги), легкого суглинку (1,5 м) до важкого суглинку (10 та 20 м) та глини (30 та 200 м). Вміст органічної речовини коливається від 2,6 до 5,5 %, рН змінюється від 6,18 до 7,52. Розподіл золи, рН, органічної речовини і вологи рівномірний, коефіцієнт варіації становить 1,2; 8,4; 22,1 та 41,3% відповідно.

В ґрунтах встановлено нагромадження таких мікроелементів, мг/кг: Pb – 18,0-43,0; Cu – 7,3-9,0; Co – 6,4-9,6; Ni – 27,0-41,0; Cr – 20,0-37,0; Mn – 100,0-160,0; V – 70,0-80,0; Ba – 320,0-420,0; Sr – 230,0-270,0. Концентрація рухомих форм металів у ґрунтах становить, мг/кг: Pb – 0,7-5,0; Cu – 0,5-2,0; Co – 0,2-1,3; Ni – 0,8-2,9; Cr – 0,4-1,3; Mn – 4,5-15,0; V – 0,3-1,0. Коефіцієнт варіації відносних вмістів рухомих форм елементів у ґрунтах коливається від 51,4 до 73,8%. Встановлено, що із зростанням інтервалу відбору частка металів у рухомій формі зменшується, і на відстані 200 м від дороги становить, % від валового вмісту: Co – 6,0; Cu – 5,5; Mn – 4,1; Pb – 3,9; Ni – 2,0; Cr – 1,4; V – 0,5.

Перевірка правильності і відтворюваності результатів аналізу з використанням стандартних зразків ґрунту показала, що похибка визначення не перевищує 5–15%.

Встановлено, що на розподіл рухомих форм елементів у ґрунтах впливають ландшафтно-геохімічні особливості території, фізико-хімічні властивості ґрунтів, властивості самого елемента і техногенні умови.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРТАТИВНЫХ БИК СПЕКТРОМЕТРОВ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО АНАЛИЗА БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Крашенинников В.Н., Калинин А.В.

*Институт спектроскопии РАН,
г. Троицк, Московская обл, Россия, e-mail: krash@isan.troitsk.ru*

Методами спектрометрии ближнего инфракрасного диапазона (БИК) и многомерной PLS регрессии построены калибровочные модели для определения массовых долей основных компонентов молочных смесей и по ним изучена возможность использования разработанного в Институте спектроскопии портативного спектрофотометра с многоканальным фотоприемником на основе Si-линейки как рабочего средства контроля качества биотехнологических продуктов [1].

В ряде применений БИК спектрометров для определения содержания основных компонентов в органических смесях оказывается затруднительным поддержание постоянной температуры образцов.

В настоящей работе на примере молочных порошков представлены результаты разработки и испытания нескольких калибровочных моделей, предназначенных для исключения влияния вариаций температуры исследуемых образцов на точность многокомпонентного количественного анализа с применением портативного БИК спектрометра диффузного рассеяния с высокотемпературным зондом и термогравиметрического анализатора влажности [2].

1. Калинин А.В., Крашенинников В.Н., ЖПС, 75, 2, 274-279
2. A.V.Kalinin, V.M.Krivtsun, V.N.Krasheninnikov, S.V.Sadovskiy, E.Y.Denisovich, E.A.Yurova, Abstracts of 13 Int. Conf. on NIR spectr., Umea, Sweden, 17-21 of June 2007, C48, <http://www.nir2007.com/abstracts/>

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОБЪЕКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРИДНОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Куриленко Л.Н., Лапташ Н.М.

Институт химии ДВО РАН,

г. Владивосток, Россия, e-mail: kurilenko@ich.dvo.ru

Применение современной аналитической техники требует новых, современных подходов к очень важной в анализе стадии пробоподготовки. Классические методы вскрытия исходных образцов очень трудоемки, длительны, требуют высоких температур и большого количества реагентов, что является лимитирующей стадией для экспресс-методов анализа (ААС, ICP, TXRF), как при определении макросостава, так и в анализе на примеси и микроэлементы. Предлагается фторидный способ пробоподготовки кремнийсодержащих объектов с использованием гидродифторида аммония (NH_4HF_2). Невысокие температуры фторирования и последующее водное одностадийное выщелачивание характеризует простоту предлагаемого метода при определении кремния. Сопутствующие элементы и микропримеси образуют простые фториды (CaF_2 , MgF_2) или фторометаллаты аммония. Способ позволяет определять содержание как самого кремния с использованием в качестве стандарта растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, так и элементов примесей после удаления кремниевой основы в результате простого нагрева при 300-400°C или пирогидролита при 200-500°C. Остаток после удаления кремния легко растворится в минеральной кислоте (HCl , HNO_3), полученный раствор анализируется одним из методов.

Представлены результаты анализа благородных опалов на содержание микропримесей, а также различных образцов почв на содержание тяжелых металлов, полученные с использованием фторидной подготовки. К одному из очевидных преимуществ предлагаемого способа пробоподготовки следует отнести факт фторирования указанных природных объектов уже при комнатной температуре (при простом перемешивании). Способ может быть широко использован в анализе материалов для оптоэлектроники и полупроводниковой техники.

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Латаева А.В., Чуенко А.В., Трофимчук А.К.

*Институт биокolloидной химии им. Овчаренко НАН Украины, г. Киев;
Укр НИИ медицинской реабилитации и курортологии,
г. Одесса, e-mail: Lataeva@ukr.net*

Атомно-абсорбционная спектрометрия нашла широкое применение при определении свинца в разнообразных объектах благодаря низкому пределу обнаружения, высокой точности и экспрессности анализа. Прямое атомно-абсорбционное определение низкого содержания свинца в сложных объектах, таких, как минеральные воды, затруднено из-за влияния сопутствующих компонентов. Для устранения влияния макрокомпонентов применяют несколько подходов, из которых следует отметить использование модификаторов и предварительное жидкофазное либо твердофазное экстрагирование. Поэтому для повышения селективности и чувствительности метода атомно-абсорбционной спектрометрии мы использовали предварительное сорбционное концентрирование, которое одновременно позволяет отделить свинец от макрокомпонентов.

Поскольку одним из основных макрокомпонентов минеральных вод является хлорид ионы, целью данной работы явилось изучение их влияния на прямое атомно-абсорбционное определение свинца, а также на атомно-абсорбционное определение свинца в сочетании с предварительным концентрированием проб на химически модифицированных кремнеземах.

При прямом определении свинца в модельных системах с концентрацией хлоридов от 0,2 до 2,5 г/дм³ наблюдается постепенное снижение определения введенного в раствор свинца от 100% до 75%. При более высоких концентрациях хлорид-ионов (от 3,6 до 7,2 г/дм³) результаты определения свинца становятся недостоверными, так как в одном и том же образце установленный аналитический сигнал может принимать значение 0,076 или 4,981. При использовании предварительного концентрирования для модельных растворов свинца с концентрацией введенных хлоридов от 1,5 г/дм³ до 73 г/дм³ показана возможность определения свинца в указанном интервале. В случае высокоминерализованных минеральных вод, где концентрация хлоридов изменялась от 35 до 180 г/дм³, количество введенной и обнаруженной добавки свинца находилась в интервале 50-70%.

Таким образом, намеченный подход позволяет с большей надежностью и достоверностью ($S_r = 0,08$) определять свинец методом атомно-абсорбционной спектрометрии в водах с повышенной минерализацией.

ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВАЯ ПОРОДА – СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Лихарева О.Б., Иванов М.Г., Матерн А.И.

*Уральский Государственный технический университет,
г. Екатеринбург, Россия, e-mail: olio777@yandex.ru*

В последние время широко распространены загрязнения промышленных выбросов тяжелыми металлами и органическими соединениями. Для удаления вредных веществ используют активированный уголь, ионообменные смолы, природные сорбенты, цеолиты, вермикулиты. Опал-кристаллитовые породы имеют значительную абсорбционную способность, но, к сожалению, не достаточно широко используются в очистке промышленных сточных вод. С целью повышения сорбционной активности природного сырья используются термические и химические методы активации, а именно модифицирование кремний-органическими модификаторами.

В настоящей работе рассмотрена термическая и химическая модификация опал-кристаллитовой породы. На стадии термической активации (150-500°C) отслежена зависимость изменений химического состава от температуры прокаливания. Химическая активация проводилась кипячением опал-кристаллитовой породы с минеральными кислотами. На данном этапе также отслежена зависимость изменений химического состава от концентрации кислот. Изменения химического состава на стадиях термической и химической активации определялись фотометрическими методами. Полученные образцы иммобилизованы кремний-органическими модификаторами. Установлена зависимость количества привитых функциональных групп от предшествующей термической и химической активации. Количество привитых функциональных групп определяли титриметрическим методом. На полученных образцах проведена сорбция катионов тяжёлых металлов и формальдегида.

В результате проделанной работы выявлены оптимальные условия модификации опал-кристаллитовой породы с контролированием химического состава для извлечения катионов тяжёлых металлов и органических соединений из промышленных сточных вод. Полученный сорбент характеризуется высокими сорбционными свойствами, позволяющими его широко использовать в очистке, а также тонкой доочистке сточных вод.

**ПРИМЕНЕНИЕ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО
МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА (5-25)%
В ПРОБАХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ФОСФОРА**

Маншилин В.И., Дорошенко А.И., Винокурова Е.К.

Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов, г. Донецк, e-mail: ifhl@ikm.com.ua

В ДонНИПИЦМ разработана и внедрена в производство новая экологически чистая технология получения материалов с повышенным содержанием фосфора (до 25%). Стандартизованные методики определения фосфора свыше 14% отсутствуют [1], поэтому возникла необходимость разработки и аттестации экспрессной методики определения фосфора от 5% до 25%, не уступающей по метрологическим характеристикам (МХ) стандартизованной [1]. Гравиметрический метод [1] обладает высокими МХ, но не является экспрессным. Фотометрическая методика, основанная на образовании молибденовой сини [1], обладает меньшей стабильностью по сравнению с методиками, основанными на применении желтого фосфорнованадиевомолибденового комплекса. Поэтому новая методика основана на образовании желтого фосфорнованадиевомолибденового комплекса. Применение дифференциально-фотоколориметрического метода позволило расширить диапазон определения массовой доли фосфора от 5% до 25% и получить высокие МХ предлагаемой методики. В связи с отсутствием стандартных образцов (СО) на фосфор, для аттестации методики применяли синтетические смеси (СС), содержащие 8,5% и 20% фосфора. Погрешность приготовления СС не превышала $\pm 0,20\%$ отн. Т.к. построить линейный градуировочный график (ГГ) для столь широкого интервала концентраций оказалось невозможно, было принято решение использовать для расчета ГГ уравнение второго порядка. Количество точек в ГГ было увеличено до 21 с целью обеспечения заданных МХ методики. Погрешность построения ГГ не превышает 1,5% отн. В качестве раствора сравнения применяли СС, содержащую 10% фосфора. Для расчета МХ методики были выполнены экспериментальные исследования с применением двух СС. По каждой из СС было получено по 30 результатов анализа. Результат анализа – среднее арифметическое из двух параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески. Расчеты, выполненные в ГП «Донецкстандартметрология», показали, что МХ разработанной методики не уступают стандартизованной [1].

1. ДСТУ 3367.1-96 (ГОСТ 6674.1-96). Сплави мідно-фосфористі. – Київ: Держстандарт України, 1995. – 111 с.

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 14 ПРИМЕСЕЙ В ПРОБАХ ДРОБЛЕННОЙ МЕДИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАЗМОЙ

Маншилин В.И., Дорошенко А.И., Винокурова Е.К.

Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов, г. Донецк, e-mail: ifhl@ikm.com.ua

В ДонНИПИЦМ разработаны и внедряются в производство экологически чистая технология и комплекс оборудования для получения дробленой меди (порошка) марок М1, М2, М3 из кабельного лома. Для контроля качества готовой продукции была разработана и аттестована методика выполнения измерений (МВИ) массовой доли As, Sb, Bi, Se, Te, Al, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, Zn, Cd в пробах порошка меди, получаемого из кабельного лома. Совместно с ГП «Донецкстандартметрология» была разработана программа аттестации МВИ, обсужден и согласован состав синтетических смесей (СС), произведена оценка погрешности приготовления СС. Погрешность приготовления многоэлементных СС не превышает $\pm 1,5\%$ отн. Проведен поиск и установлены оптимально-компромиссные условия измерений на спектрометре «PS-4» (Baird, США). С применением СС двух заданных составов выполнены экспериментальные исследования с целью расчета метрологических характеристик (МХ) разработанной МВИ. В течение трех месяцев получено по 30 результатов анализа для каждого из 14 элементов-примесей (для двух составов СС). Результат анализа – среднее арифметическое из двух параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески. Трудоемкость одновременного определения 14 примесей в пробах дробленой меди с использованием предлагаемой МВИ значительно ниже, чем с применением стандартизованных методик, при этом их МХ практически одинаковы [1]. Стандартизованные методики «мокрого анализа» для определения Al, Si, Cd, Se, Te, Mn в пробах марок М1, М2, М3 в [1] отсутствуют. Для определения этих элементов спектральным методом необходимы соответствующие стандартные образцы (СО) в твердом виде. Разработанная МВИ позволяет надежно контролировать содержание 14 примесей в пробах дробленой меди даже в отсутствии монокристаллических СО.

1. ГОСТ 13938.1-78 ÷ ГОСТ 13938.11-78. Медь. Методы анализа. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 79 с.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

Оскотская Э.Р.¹, Басаргин Н.Н.², Осипова А.В.¹, Сенчакова И.Н.¹

¹ГОУ ВПО «Орловский государственный университет»,
г. Орел, Россия, e-mail: alla_080@mail.ru;

²Институт геологии, минералогии и петрографии рудных
месторождений РАН, г. Москва, Россия

Несмотря на большое разнообразие методов прямого определения алюминия и цинка в природных водах, нижних границ определяемых элементов удастся достичь лишь в сочетании с методами предварительного концентрирования. Весьма эффективными являются полимерные хелатообразующие сорбенты (ПХС) с *o*-диокси- и *o,o'*-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой, синтезированные в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН. Перспективность их применения связана с высокой избирательностью и эффективностью при количественном концентрировании из растворов сложного состава, простотой и удобством при подготовке проб для последующего определения различными физико-химическими методами.

Цель данной работы заключалась в исследовании физико-химических свойств 2-х групп сорбентов с характерными для цинка и алюминия аналитическими группировками. Экспериментальным путем определены: оптимальная кислотность сорбции ($pH_{\text{опт}}$), pH 50%-ной сорбции (pH_{50}), время (τ , мин) и оптимальная температура (t , °C) количественной сорбции, полнота извлечения элементов (R , %), сорбционная емкость сорбентов, $СЕС_{\text{Me}}$, мг/г сорбента; коэффициент распределения (D) ионов элементов в системе «сорбент – элемент». Избирательность действия хелатообразующих сорбентов определяли по экспериментальным данным о кратных по массе количествах сопутствующих элементов, не мешающих количественной (98-100%) сорбции изучаемого элемента.

Величины $pH_{\text{опт}}$ и pH_{50} установлены по графикам зависимости степени извлечения элемента (R , %) от кислотности среды для каждого сорбента; оптимальное время и температура сорбции – при $pH_{\text{опт}}$. Установлено, что количественная сорбция цинка ($R = 100\%$) наблюдается при постоянном перемешивании в интервале pH 5,5-8,0, время сорбции 25-50 мин, оптимальная температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$. При повышении температуры до 60°C время сорбции сокращается незначительно (на 5-10 мин). Оптимальная кислотность процесса сорбции алюминия 4,5-7,5, время сорбции 20-30 мин, оптимальная температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Полученные результаты использованы при разработке новых методик предварительного концентрирования цинка и алюминия в анализе природных вод.

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ПОРОШКОВ СУХОГО МОЛОКА

Пашкова Г.В., Гуничева Т.Н.

*Институт геохимии СО РАН,
г. Иркутск, Россия, e-mail: galinap@igc.irk.ru*

Температурное и радиационное воздействия на порошки сухого молока приводят к плавлению молочного жира и агрегации липидов на поверхности излучателя, денатурации белковых частиц, протеканию окислительных реакций, сопровождающихся разрывом структурных связей и образованию летучих соединений [1]. Такие внутренние изменения физико-химических свойств пробы неизбежно приведут к изменению МХ методики анализа.

В данном сообщении приводятся результаты изучения влияния стабильности излучателей на результаты рентгенофлуоресцентного определения содержаний элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr в порошках сухого молока. Изучение было выполнено для порошков с разным содержанием жира: 30, 15, 0%. Интенсивности аналитических линий определяемых элементов измеряли на спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS), во внутреннем объеме которого поддерживается температура 38°C.

Нами реализованы две временных схемы облучения излучателей. В первой схеме излучатели измеряли по программам «Методики измерения» (~10 мин), число измерений N=10-15. Во второй схеме излучатель, помещенный в спектрометр, измерялся последовательно 10 раз (суммарное время облучения ~2 ч). Взвешивание излучателей показало, что после такого воздействия масса излучателей уменьшилась на 1-2%.

Оценены тенденции изменения интенсивности аналитической линии от времени воздействия и числа измерений N. Показано, что для каждой схемы интенсивности аналитических линий элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca растут (коэффициенты корреляции $r = 0.80-0.95$). Для микроэлементов Al, Si, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr из-за высокой неоднородности распределения их в порошках и низкой статистики счёта коэффициенты корреляции таких зависимостей не выше 0,55.

1. Рогожин В.В. Биохимия молока и молочных продуктов: Учебное пособие. - СПб.: ГИОРД, 2006. – 320 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ВОДЫ И ПОЧВ БАСЕЙНА ОЗЕРА ХАНКА

Полякова Н.В.¹, Куриленко Л.Н.¹,
Вшивкова Т.С.², Клышевская С.В.²

¹*Институт химии Дальневосточного отделения РАН;*

²*Биолого-почвенный институт Дальневосточного отделения РАН,
г. Владивосток, Россия, e-mail: polyakova@ich.dvo.ru*

Озеро Ханка – самый большой пресноводный водоем на Дальнем Востоке, площадью 4070 км², небольшая северная часть которого находится на территории Китая. Озеро Ханка и прилегающая к нему территория являются уникальными по своему биологическому разнообразию. Высокопродуктивные экосистемы бассейна насыщены ценными видами растений и животных, имеют большое хозяйственное, рекреационное и эстетическое значение. Здесь распространены луговые растительные сообщества, травянистые болота, болотные леса и редколесья с участием сосны могильной. В озере обитает большое количество пресноводных рыб и других гидробионтов; вокруг него сконцентрирована огромная численность водоплавающих и околоводных птиц.

Озеро испытывает большую антропогенную нагрузку в связи с наличием в его бассейне сельскохозяйственных угодий, крупных населенных пунктов, предприятий по добыче угля, плавикового шпата и редкоземельных элементов.

Целью данной работы являлось определение концентрации тяжелых металлов в воде и почве бассейна озера Ханка. Содержание As, Cu, Mn, Zn, Cd, Pb устанавливали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Во всех пробах воды наблюдалось превышение ПДК по меди и марганцу, а в некоторых – по содержанию цинка и свинца. Высокое содержание марганца и меди наблюдалось также и в почвах.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА СПЕКТРОСКОПИИ ОПТИЧЕСКОГО КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА

Потапов А.В., Кольяков С.Ф.

*Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Московская обл.,
Россия, e-mail: kolyakov@isan.troitsk.ru, potapov@isan.troitsk.ru*

Исследованы спектры оптического кругового дихроизма (КД) толуольных растворов асфальтенов, смол и сырых нефтей, а также нефтяного остатка, не содержащего асфальтены и смолы. Обнаружено две полосы в спектре КД, из которых коротковолновая ($\lambda_{\text{макс}} \sim 300$ нм) характерна для всех исследуемых систем, а длинноволновая ($\lambda_{\text{макс}} \sim 450$ нм) отсутствует для нефтяного остатка. Этот результат указывает на обусловленность длинноволновой полосы в спектре КД нефти наличием ее макромолекул.

Для растворов нефтей наблюдается резкий скачек интегральной интенсивности длинноволновой полосы спектра КД в области концентраций макромолекул, соответствующих переходу структуры нефтяного раствора из молекулярного в дисперсный, обусловленному структурообразованием нефтяных макромолекул. Данный скачек отсутствует для чистых растворов макромолекул, что указывает на их молекулярную структуру, в отличие от нефти. Подобный скачек сигнала КД зарегистрирован ранее для систем молекул ДНК при образовании ими жидкокристаллической фазы. Возможно, структура нефти подобна структуре жидкого кристалла. Однако, на данный момент, это не более чем красивое предположение.

Исследованы также спектры КД растворов нефти, помещенных в электрическое поле. Зарегистрировано увеличение интегральной интенсивности длинноволновой полосы спектра КД для дисперсных растворов при включении напряжения. Этот результат может быть объяснен упорядочением частиц дисперсной фазы нефти в электрическом поле.

А.В. Потапов благодарит Фонд содействия отечественной науке за поддержку через грант в номинации “Кандидаты наук РАН” за 2008 год.

ПРИМЕНЕНИЕ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ НЕФТИ В РАСТВОРИТЕЛЕ И СЫРОЙ НЕФТИ

Потапов А.В., Крашенинников В.Н., Третьяков А.Г.

*Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Московская обл.,
Россия, e-mail: potapov@isan.troitsk.ru*

Спектры поглощения толуольных растворов асфальтенов, смол и сырой нефти в ближнем инфракрасном диапазоне (1100-1700 нм) исследованы с помощью разработанного в Институте спектроскопии портативного многоканального спектрофотометра. Методом регрессионного анализа выявлены различия между спектрами растворов асфальтенов и смол и спектрами смешанных растворов асфальтены + смолы, характеризующие эффективность взаимодействия между данными молекулами в растворителе. Полученная модель использована при обработке спектров растворов сырой нефти для оценки эффективности взаимодействия между ее макромолекулами.

Представляется также возможным определение содержания асфальтенов и смол в сырой нефти на основе регрессионного анализа БИК-спектров исследуемых нами образцов. Данная задача находится в процессе изучения, и, возможно, будет решена в ближайшее время.

А.В. Потапов благодарит Фонд содействия отечественной науке за поддержку через грант в номинации “Кандидаты наук РАН” за 2008 год.

ОСОБЛИВОСТІ ПРИСКОРЕНОЇ ПРОБОПІДГОТОВКИ БІОМЕДИЧНИХ ОБ'ЄКТІВ

Саєвич О.В., Чмиленко Ф.О.

*Дніпропетровський національний університет,
м. Дніпропетровськ, e-mail: analyticdnu@mail.ru*

Скорочення тривалості аналізу, удосконалення і спрощення стадії пробопідготовки дозволить прискорити якісну оцінку токсичної дії навколишнього середовища на стан здоров'я людини.

Метою дослідження є створення і практична апробація нових експресних методик визначення вмісту мікрокілокостей хімічних елементів (Fe, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Mg, Ca і ін.) в медичних об'єктах за рахунок значного скорочення часу пробопідготовки дією таких високоенергетичних полів як ультразвукове (УЗ) і мікрохвильове (МХ).

Час аналітичного процесу обумовлений фізичним станом зразків. Останні поділяються на м'які (іноді включаючи рідкі) і тверді. Нами проведені дослідження по з'ясуванню різних способів інтенсифікації (ультразвукова і мікрохвильова дії) для різних етапів пробопідготовки всіх за агрегатним станом видів біомедичних зразків.

Алгоритм аналізу біомедичних проб в твердому стані, як, наприклад, волосся, значно відрізняється наявністю двох тривалих етапів – очищення і сушки. Встановлено оптимальні параметри дії УЗ, що дозволяє значно скоротити етап очищення цих зразків: інтенсивність 1,1-1,2 Вт/см², час – 4-5 хв, частота – 22 кГц.

Використання МХ-випромінювання дозволяє значно прискорити проведення наступного етапу – сушки. Оптимальні параметри МХ-сушки (потужність – 300 Вт, час – 20 хв), час скорочується в 15 і більше разів. Швидкість видалення води від часу сушки (t) описується функцією вигляду:

$$f(t) = 2 d t^2 (b/a \cdot c)^{3/2} \cdot \exp(b \pi t^2 / c),$$

де a, b, c, d – постійні, що визначаються параметрами процесу.

При дії МХ-випромінювання на аналітичну систему видалення вологи з об'єму волоса йде з утворенням нових внутрішніх каналів, за рахунок чого збільшується реакційна поверхня проб і покращується доступ реагентів в зону реакції, що обумовлює зменшення часу мінералізації зразків.

Показано, що використання УЗ дозволяє значно скоротити час проведення етапу мінералізації для зразків всіх видів. Встановлено, що оптимальні параметри дії УЗ при аналізі м'яких і рідких тканин при визначенні хімічних елементів наступні: інтенсивність – 1,92 Вт/см², частота – 22 кГц, час дії – 3 хв; для твердих зразків: час – 4-5 хв; частота – 22 кГц; інтенсивність – 2,41 Вт/см².

Вищенаведені результати дозволили запропонувати нову універсальну експресну схему пробопідготовки біомедичних об'єктів: очищення зразка з допомогою УЗ (5-7 хв) → промивка водою (2-5 хв) → МХ-сушка (20-25 хв) → фрагментація (2 хв) → відбір наважки проби (5 хв) → УЗ-мінералізація (до 60 хв).

ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФІД-ІОНІВ У МІНЕРАЛЬНИХ ВОДАХ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТИЛСУЛЬФАТУ 10-МЕТИЛАКРИДИНІЮ

Сахнюк І.І.¹, Гута О.М.²

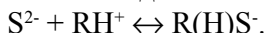
¹Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
м. Львів, e-mail: sahnjuk@mail.ru;

²Львівський національний університет ім Івана Франка, м. Львів

Сульфідні сполуки (H_2S , HS^- , S^{2-}) у підземних водах присутні звичайно в незначних кількостях. Їх підвищений вміст може бути пов'язаний з розпадом органічних речовин, з відновленням сульфатів в анаеробних умовах. В підвищених кількостях вони зустрічаються у водах сірчаних і нафтових родовищ. Для забезпечення надійності аналітичного контролю мікрокількостей сульфідних сполук актуальними є розробка і впровадження нових методів аналізу.

Встановлено, що на основі реакцій приєднання сульфуровмісних реагентів, у т.ч. сульфід-іонів, до метилсульфату 10-метилакридинію ($\text{RH}^+\cdot\text{CH}_3\text{SO}_4^-$; МСМА) можна розробити нові високоефективні спектрофотометричні (СФ) методи аналізу. В роботі показана можливість непрямого СФ визначення мікрограмових кількостей сульфід-іонів у мінеральних водах Східницького родовища, в яких вміст сірководню та сульфідів коливається від сотих до одиниць мг/л.

В реакції МСМА з сульфід-іонами відбувається оборотне нуклеофільне приєднання реагенту до 9-го атома карбону катіону 10-метилакридинію (RH^+) з утворенням 9-тіо-10-метилакридану ($\text{R}(\text{H})\text{S}^-$), який за властивостями суттєво відрізняється від МСМА:



Рівновага в реакції практично повністю зміщена вправо, значення $K_{\text{рівн}}$ становить $7,2 \cdot 10^7$.

На відміну від інтенсивно забарвленого МСМА 9-тіо-10-метилакридан є безбарвною сполукою і значно відрізняється від МСМА за УФ спектром. Найбільш довгохвильова смуга $\text{R}(\text{H})\text{S}^-$ при 292-297 нм ($\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$) практично не перекривається інтенсивними смугами МСМА 258 нм ($\epsilon = 9,5 \cdot 10^4$) і 357 нм ($\epsilon = 1,8 \cdot 10^4$).

Для визначення сірководню і сульфідів у мінеральних водах розроблено непрямий СФ метод, в якому використано зменшення поглинання МСМА при 357 нм в присутності S^{2-} -іонів у середовищі боратного буферного розчину (рН 9,2). В умовах визначення час встановлення рівноваги не перевищує 1 хв. $C_{\text{мін}}$ сульфиду за розробленим методом становить 0,020 мг S^{2-} -іона в 1 л проби. Правильність визначення перевірено фотометричним методом з використанням N,N'-диметил-n-фенілендіаміну та йодометрично.

АНАЛИЗ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТРАНСФОРМАЦИИ ПОСЛЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

Сердюк Т.М., Ульянов А.В., Буряк А.К.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
г. Москва, Россия, e-mail: AKBuryak@ipc.rssi.ru*

В качестве горючего в ракетной технике используется несимметричный диметилгидразин (НДМГ) – высокореакционное и высокотоксичное соединение. Одной из важных проблем, возникающих при использовании НДМГ, является загрязнение окружающей среды. В настоящее время отсутствуют эффективные технологии очистки загрязненных НДМГ сточных и технологических вод. Очевидно, что наиболее подходящим окислителем с экологической точки зрения является перекись водорода, поскольку после ее разложения не остается других продуктов разложения, кроме воды. Однако при её использовании происходит накопление нитрозодиметиламина – высокотоксичного продукта неполного окисления НДМГ. Представляет интерес исследование возможности применения в качестве окислителя НДМГ перманганата калия, а также совместно с ним перекиси водорода.

Для исследования состава продуктов взаимодействия НДМГ с окислителями применен хромато-масс-спектрометрический и термодесорбционный масс-спектрометрический методы.

Для изучения состава продуктов взаимодействия НДМГ с окислителями использовали длительно хранившиеся растворы, уже содержащие продукты трансформации НДМГ, и свежеприготовленные растворы (1 г/л и 1 мг/л). В растворы добавляли ацетон для обнаружения непрореагировавшего при нейтрализации НДМГ в виде диметилгидразона ацетона. Экстракцию нейтрализованных растворов проводили дважды дихлорметаном.

Установлено, что после нейтрализации в растворе отсутствует НДМГ и некоторые продукты его трансформации (диметиламиноацетонитрил, тетраметилмочевина) и накапливаются нитрозодиметиламин, диметилформамид и неидентифицированное соединение с $m/z = 114$.

При загрязненности воды НДМГ на уровне 1 мг/л (50 ПДК) предложенный метод нейтрализации с использованием перманганата калия и перекиси водорода позволяет снизить концентрацию НДМГ до безопасного уровня, при этом концентрация продуктов трансформации НДМГ не превышает ПДК по нитрозодиметиламину.

При значительной (до 1 г/л) загрязненности НДМГ и продуктами его трансформации предложенный метод позволяет уменьшить концентрацию НДМГ до безопасного уровня, но в растворе происходит значительное накопление продуктов трансформации НДМГ, в том числе токсичных.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА МОЛОКА И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Сидорова Л.П., Минаева Н.П., Чмиленко Ф.А.

*Днепропетровский национальный университет
м. Дніпропетровськ, e-mail: analyticdnu@mail.ru*

При вступлении Украины в ВТО особое место приобретают вопросы пищевой химии, особенно контроль качества продуктов питания и ее сертификация. В последнее время на рынке Украины присутствует значительное количество фальсифицированной продукции. Чаще всего фальсификации подвержены дорогостоящие виды растительных масел (оливковое, какао, ореховое) и молочные продукты (масло, сливки, сметана, сыры, сгущенное и сухое молоко, мороженое и др.). Как показывает практика, для фальсификации наиболее часто используют гидрированные растительные жиры или их смеси с другими маслами. Поэтому для молочной и маслодельной отраслей пищевой промышленности Украины особо актуальными стали вопросы повышения качества продукции, совершенствования методов ее контроля и стандартизации.

Грубые фальсификации легко определить по общему жирно-кислотному составу. Выявить менее значительные примеси (10-20%) мешают их естественные колебания в достаточно широком диапазоне природного продукта. Достоверные методы выявления подделки до сих пор отсутствуют.

Цель работы – разработка методики определения в молоке и молочных продуктах наличия растительных жиров по содержанию фитостерина: брасикостерина, кампастерина, стигмастерина, β -ситостерина с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Методика предусматривает количественное выделение жира из пробы молочного продукта, его омыление, концентрирование неомыляемых веществ с использованием экстракции гексаном, отделение стерина от остальных веществ тонкослойной хроматографией с последующим их определением методом ГЖХ с разделением на насадочной или капиллярной колонке в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектированием. Определение стерина фракции проводили на газожидкостном хроматографе «Модель 3700» (Россия), насадочная колонка OV-101 размером 1200×3 мм (Интертон AW +5% полиметилсилоксанового каучука). Температуры: инжектора – 250°C, детектора – 300°C, термостата колонки – 240°C (изотермический режим). Газ-носитель – азот, давление на входе в инжектор 0,034 МПа. При обнаружении на хроматограмме пика β -ситостерина делается вывод о присутствии растительных жиров в молочном продукте. Другие фитостерины (брасикастерин, кампастерин и стигмастерин) дополнительно подтверждают наличие растительных жиров. Идентификация осуществляется по времени удерживания стерина в стандартных хроматографических условиях.

Предложенная методика использована при определении фальсификации растительными жирами следующих пищевых продуктов: молока, мороженого, твердого сыра, сырков, кефира, детского питания.

АНАЛИЗ ЛИГНАНОБОГАЩЕННЫХ ФРАКЦИЙ ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА РАЗЛИЧНЫХ СОРБЕНТАХ

Стасевич О.В., Михаленок С.Г.

*Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь, e-mail: ostas83@mail.ru*

Наиболее перспективным направлением получения биологически активных веществ является их выделение из доступного растительного сырья. Это открывает возможность получения индивидуальных энантиомеров с применением физико-химических методов, исключающих использование хроматографии с хиральными сорбентами.

Богатым источником лигнанов – природных фенолов, обладающих широким спектром биологической активности, являются семена льна масличного (*Linum usitatissimum*), растения, широко культивируемого на территории Республики Беларусь. Лигнан диглюкозид секоизоларицирезинола (SDG) обнаруживается в семенах льна в наибольшем количестве по сравнению с другими минорными лигнанами.

Цель нашего исследования – анализ SDG-обогащенных фракций, полученных после проведения препаративного разделения SDG-содержащего экстракта из семян льна масличного на различных сорбентах.

Было апробировано три метода хроматографического разделения экстракта, полученного в результате водно-спиртовой экстракции и щелочного гидролиза семян льна масличного, на разных сорбентах: гель TOYOPEARL HW-40 F (подвижная фаза – 50% водный пропанол-2), гель Sephadex LH-20 (подвижная фаза – вода) и ионообменный сорбент Dianion-HP 20 (подвижная фаза – водный этанол с градиентной концентрацией). Количественное определение SDG в полученных обогащенных фракциях осуществляли методом обращенно-фазной ВЭЖХ, используя калибровочные кривые, построенные с применением стандартного образца SDG. В качестве оптимальной элюирующей системы выбрана смесь ацетонитрила и воды с 0,1%-м содержанием муравьиной кислоты с градиентной концентрацией.

При разделении на геле TOYOPEARL HW-40 F и Sephadex LH-20 получена фракция с чистотой 41% и 56% и выходом 0,03% и 0,1% по отношению к введенному экстракту, соответственно. Применение сорбента Dianion-HP 20 дало возможность значительно увеличить выход SDG-содержащей фракции до 3,28% по отношению к введенному экстракту и ее чистоту до 30%, причем после двукратного разделения на этом сорбенте достигнут наилучший результат: получена SDG-содержащая фракция с чистотой 65% и выходом 0,15% по отношению к введенному экстракту.

Таким образом, с помощью метода обращенно-фазной ВЭЖХ было выявлено точное содержание SDG в полученных обогащенных фракциях, что дало возможность предложить наиболее эффективный способ очистки SDG-содержащего экстракта.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ МОНИТОРИНГЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОГЕННЫХ РОССЫПЕЙ

Стеблевская Н.И., Молчанов В.П., Медков М.А.*

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, *Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия, e-mail: steblevskaja@ich.dvo.ru*

Техногенные россыпи (отходы старой золотодобычи) содержат из-за несовершенства прежних технологий обогащения значительные количества золота и металлов платиновой группы, а также тяжелых металлов, в том числе и ртути, ранее применявшейся в процессе извлечения самородного золота. В пределах таких старых отвалов идет заражение тяжелыми металлами и ртутью всей экосистемы, включая растительный покров. В этой связи для снижения воздействия на окружающую среду актуальным становится как вовлечение техногенных россыпей в промышленный оборот, так и биогеохимическое исследование растений и почвенного покрова в этих районах с целью выявления биогеохимических аномалий.

Изучено накопление элементов, в т.ч. тяжелых металлов и ртути, в почвах и произрастающих на них растениях на полигонах юга Дальнего Востока. На примере элементного анализа природных объектов показана возможность определения общей ртути методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии одновременно из одной пробы с другими микроэлементами. Разложение образцов проводили мокрым озолением смесями сильных кислот в присутствии окислителей. Из полученного раствора отбирали 10 мкл, наносили на подложку из органического стекла, в качестве внутреннего стандарта использовали раствор иттрия с концентрацией 5 мкг/мл. Измерения проводили на приборе TXRF 8030C (FEI Company, Germany), время измерения 500с, источники возбуждения $MoK\alpha$ и WBr_{35} . Предел обнаружения для различных элементов в исследуемых пробах варьируется от 10^{-7} до $10^{-10}\%$. Точность и правильность анализа контролировали по стандартному образцу состава дерновоподзолистой супесчаной почвы СДПС-2.

Применяемые методы исследования накопления микроэлементов в почвах и растениях позволили выявить крупную биогеохимическую аномалию в пределах техногенных россыпей. Проведено оконтуривание наиболее аномальных участков в районах старой золотодобычи. Предложена экстракционная пиро-гидрометаллургическая малоотходная природоохранная технология извлечения благородных металлов, позволяющая осуществить одновременно рекультивацию аномальных участков старых отвалов.

ІОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ОКСИТЕТРАЦИКЛІНУ ГІДРОХЛОРИДУ В МОЛОЧНИХ ПРОДУКТАХ

Товстенко Ю.В., Деркач Т.М., Ткач В.І.

*ДВНЗ «Дніпропетровський державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпропетровськ, e-mail: tkachVI@ukr.net*

Антибіотики знайшли широке застосування в медицині для боротьби з багатьма інфекційними хворобами. Антибіотики застосовуються також у ветеринарії для лікування й профілактики інфекційних захворювань тварин та як стимулятори росту сільськогосподарських тварин; у рослинництві для профілактики бактеріальних і грибкових захворювань рослин; у харчовій промисловості при консервуванні різних харчових продуктів. Близько половини виготовлених антибіотиків використовують у тваринництві. Таким чином, продовольчі товари тваринного походження забруднюються різноманітними антибактеріальними речовинами. Наприклад, залишки антибіотиків в молоці можуть суттєво погіршити технологічний процес виробництва сирів та інших молочних продуктів; можуть також зумовити токсичну, тератогенну і мутагенну дію на організм людини. Найбільш поширеними методами ідентифікації і кількісного визначення антибіотиків є хроматографічні методи. Основним недоліком цих методів є складність та висока вартість обладнання і реагентів, а також довготривалість аналізу. Виходячи з цього, необхідно використання простих, експресних, недорогих, надійних та чутливих методів аналізу, які б забезпечували кількісний контроль вмісту тетрациклінових антибіотиків в лікарських засобах, харчових продуктах і визначали їх якість.

В даній роботі проведено аналітичний моніторинг кількісного визначення вмісту окситетрацикліну в молочних продуктах методом амперометричного титрування та іонометричним методом за допомогою іонселективного електроду, чутливого до органічного катіону окситетрацикліну. Значно полегшує вирішення цієї задачі використання як аналітичних реагентів гетерополіаніонів (ГПА) структури Кеггіна, різноманітні хімічні властивості яких вигідно відрізняють їх від традиційних органічних протиіонів електродноактивних речовин (ЕАР) при розробці іонселективних електродів (ІСЕ). Вивчення реакції взаємодії ГПА з органічними катіонами (ОК) нітрогеновмісних сполук дає змогу використовувати дану реакцію як аналітичну в амперометричному титруванні, а малорозчинний продукт цієї реакції з іонно-асоціативним характером зв'язку між ГПА і ОК – як ЕАР при розробці ІСЕ, оборотних до визначуваного органічного катіона. Таким чином, розроблені експресні та високочутливі методики визначення окситетрацикліну в водних розчинах субстанції та в молочних продуктах методом амперометричного титрування, методом потенціометрії за допомогою розроблених ІСЕ, оборотних до ОК окситетрацикліну, які дозволяють проводити аналіз без складних етапів пробопідготовки і попереднього відокремлення заважаючих компонентів в молочній продукції після стадії пробопідготовки по відділенню білка шляхом сквашення молока в оцтовокислому середовищі.

СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІОЦІАНАТУ У СЛИНІ КУРЦІВ ТА ТАКИХ, ЩО НЕ ПАЛЯТЬ, НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА(III) ТА ПІНОПОЛІУРЕТАНУ

Трохименко А.Ю.

ТОВ Укроргсинтез, м. Київ, e-mail: annatrohimenko@univ.kiev.ua

У низці робіт різними авторами вивчено оптимальні умови і хімізм сорбції тіоціанатних комплексів заліза(III) на пінополіуретанах (ППУ). Відомими є сорбційно-фотометричні методики визначення заліза в тіоціанатах лужних металів і амонію, що ґрунтуються на вимірюванні спектрів дифузійного відбиття сорбованих на ППУ тіоціанатних комплексів, а також сорбційно-десорбційно-фотометричний метод тестування і визначення заліза в мінеральних кислотах у вигляді тіоціанатних комплексів. Вивчено вплив різних чинників на кінетику сорбції тіоціанатних комплексів заліза(III) ППУ і на їх десорбцію ацетоном в статичному і динамічному режимах. Встановлено, що залізо(III) сорбується на протонованому сорбенті у вигляді від'ємно зарядженого гексакоординованого комплексу $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Проте, у разі низьких концентрацій тіоціанату у розчинах переважає додатньо заряджений комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, що не сорбується на ППУ.

Широковідомий метод визначення тіоціанату у водних розчинах по утворенню $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ відрізняється простотою, проте забарвлення комплексу є нестійким і визначенню заважає низка іонів. Метою даної роботи є розробка методики сорбційно-фотометричного визначення тіоціанату у слині курців та таких, що не палять, на основі заліза(III) та пінополіуретану. Досліджено стійкість забарвлення комплексу в умовах надміру заліза(III) від природи і концентрації кислоти і температури розчинів та умови переведення додатньо зарядженого комплексу у від'ємно заряджений. З цієї метою використано ЕДТА в умовах його пентадентатності стосовно заліза(III). При цьому шосте координаційне місце біля металу у складі різнолігандного комплексу займає монодентатний тіоціанат. Вивчено вплив різних чинників середовища на кінетику сорбції тіоціанато-трилонатних комплексів заліза(III) на ППУ.

Встановлено, що у слині осіб, що не палять, вміст тіоціанату коливається в межах 0,5-2 ммоль/дм³, а у курців – ~6 ммоль/дм³. Підвищення чутливості методики за рахунок сорбції дозволяє зменшити об'єм проби, що береться для аналізу, до кількох краплин, а отже зменшити заважаючий вплив супутніх компонентів. Правильність запропонованої методики перевірено методом добавок та незалежним методом, що ґрунтується на окисненні тіоціанату йодатом у сірчаноокислому середовищі з наступним спектрофотометричним детектуванням надміру окисника у вигляді трийодиду, що утворюється при додаванні до реакційної суміші надміру йодиду.

ВДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДИКИ ПРОБОПІДГОТОВКИ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ МЕНТОЛУ В ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТАХ

Халаф В.А., Іванова О.М., Левчик В.М., Моторикін О.В.

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, e-mail: khalaf@univ.kiev.ua*

На сьогодні в Україні лікарські препарати зазнають значної фальсифікації. Зазначений на упаковках склад фармацевтичних препаратів не відповідає дійсності. Як наслідок їх застосування іноді не приводить до бажаного ефекту. Тому контроль вмісту складових компонентів препаратів є актуальним завданням як для виробників, так і для споживачів. Часто хибний вміст компонентів пов'язаний з помилками, які виникають на стадії пробопідготовки. Так, наприклад, не існує уніфікованої методики пробопідготовки при кількісному визначенні ментолу. Труднощі на даній стадії пов'язані з леткістю ментолу при механічному розтиранні проби та негативним впливом цукрової матриці при його вилученні органічними розчинниками. Метою даного дослідження було вдосконалення існуючих способів пробопідготовки при визначенні ментолу в фармацевтичних препаратах, а саме у «Валідолі» та льодяниках від кашлю «Травісілі».

Для визначення ментолу подрібнені таблетки розчиняли у мінімальній кількості води при постійному перемішуванні (2 год.), або розчиняли без попереднього подрібнення при ультразвуковому опроміненні (30 хв.). Ультразвук використовували з метою отримання гомогенної проби та скорочення часу пробопідготовки. Ментол з матриці екстрагували гексаном.

Якісне визначення ментолу в пробах проводили методом тонкошарової хроматографії на пластинках «Silufol». Як рухомих фаз використовували суміш толуолу з етилацетатом у співвідношенні 97:3 (при 20°C). Виявляли ментол розчином проявника на основі анісового альдегіду. Чітка синя пляма, яка з'являється після обробки досліджуваної пластинки та пластинки зі «свідком» розчином проявника і наступному її висушуванні при 100-105°C (з коефіцієнтом утримування $R_f = 0,2$ та коефіцієнтом ємності $k = 3$), свідчить про наявність ментолу в досліджуваних пробах.

Кількісний вміст ментолу визначали на газовому хроматографі «Agilent 6890» з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці HP-5. Визначення ментолу проводили в градієнтному температурному режимі: 50°C (1 хв); 50-150°C (20°C/хв); 150°C (2 хв).

Відтворюваність даних при кількісному визначенні ментолу з використанням ультразвукової пробопідготовки свідчить про переваги даного методу перед звичайним розтиранням таблеток з наступним їх розчиненням при постійному перемішуванні.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ У ВОДАХ М. КИЄВА

Халаф В.А., Моторикін О.В., Зайцев В.М.

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
м. Київ, e-mail: khalaf@univ.kiev.ua*

Внаслідок виробничої діяльності лакофарбових, фармацевтичних та житлово-комунальних підприємств вода в річках м. Києва, як правило, забруднена органічними токсичними речовинами. Фенол та його хлор-, нітро- та алкілпохідні складають основну групу забруднюючих речовин. Тому моніторинг поверхневих вод м. Києва на вміст фенольних забруднювачів (ФЗ) є важливим критерієм оцінювання екологічного стану навколишнього середовища. Основна проблема при визначенні органічних забруднювачів – вплив супутніх компонентів матриці. З метою отримання достовірних даних про вміст фенольних сполук аналіз вод р. Либідь, р. Дніпро та оз. Вирлиця проводили фотометричним методом та високоефективною рідинною хроматографією (ВЕРХ). Вміст ФЗ оцінювали методом добавок. Пробопідготовку здійснювали двома шляхами: відгонкою та твердофазною екстракцією (ТФЕ). Як сорбенти для концентраційних патронів використовували відомий промисловий кремнезем з привитими октадецильними групами ($\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$) та отриманий нами кремнезем з ковалентно закріпленими групами поліоксietильованого ізооктилфенолу ($\text{SiO}_2\text{-TX}$). У відігнаній пробі води загальний вміст ФЗ визначали фотометрично за відомою реакцією з 4-аміноантипірином. ТФЕ органічних забруднювачів на $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ проводили при $\text{pH}=2,5$. Адсорбовані сполуки елюювали з поверхні $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ ацетонітрилом, а одержаний концентрат хроматографували в обернено-фазовому режимі на колонці Сепарон С18 (хроматограф «Міліхром-2»). Для якісної ідентифікації ФЗ використовували час виходу стандартів фенолу, *o*-крезолу, *n*-нітрофенолу та 2,4,6-тринітрофенолу. Детектування проводили при довжині хвилі 270 нм. Як рухому фазу використовували ацетонітрil і 0,02 М фосфатний буферний розчин ($\text{pH}=3$) у масовому співвідношенні 20:80. Для визначення вмісту ФЗ, що здатні вступати в реакцію азосполучення, їх переводили в азосполуки, які в подальшому концентрували на $\text{SiO}_2\text{-TX}$ в присутності цетилтриметиламоній броміду при pH 9. Їх вміст визначали фотометрично в ацетонітрильному елюаті. Концентрація фенольних сполук у перерахунку на фенол у всіх досліджених об'єктах запропонованими методиками становила 1-6 ГДК.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРХЛОРАТОВ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ ИЛИ ВИЗУАЛЬНО- ТЕСТОВЫМ МЕТОДОМ ПОСЛЕ ИХ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Химченко С.В.

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
г. Харьков, e-mail: eksperiaand@isc.kharkov.com*

Наиболее удобным для создания простого визуального экспресс-теста оказался пенополиуретан (ППУ), на котором сорбированы ионные ассоциаты (ИА) перхлоратов с красителем, а для сорбционно-рентгенофлуоресцентного (РФл) метода – активированный уголь (АУ). Условия сорбционного концентрирования ИА перхлоратов с тионином выясняли спектроскопически по измерению диффузного отражения окрашенных ППУ. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций перхлоратов 0.5-5 мг/л; $C_n = 1.5$ мг/л ($S_r = 0.3$), $C_{обн} = 0.8$ мг/л ($S_r = 0.5$). Для полевых условий разработан визуальный полуколичественный метод с построением цветовой шкалы сравнения. Для оценки предела обнаружения использован вероятностный подход (Комарь, 50-тые годы XX в.), основанный на нахождении области ненадежной реакции. В нашем случае $C_{обн} = 1.8$ мг/л. Оценены предельные отношения для посторонних анионов, в том числе, гуматов и АПАВ. Предложено сорбционное удаление гуматов (на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) или АПАВ после сорбции их соединений с солями Ca(II) или Ba(II) на модифицированном силикагеле С 18. Для более точного и чувствительного определения перхлоратов в лабораторных условиях предложен косвенный РФл метод, основанный на связывании ионов ClO_4^- в тройной комплекс с органическим лигандом и катионом металла (батифенантролином кобальта или дифениларсоном). Интенсивность рентгеновской флуоресценции металла измеряют после сорбции полученного комплекса на АУ. Для изучения сорбционных свойств АУ и для построения изотермы сорбции на примере Cu(II) и Ni(II) применен новый прием 100%-ного моделирования; этот же прием позволяет быстро разбраковывать разные марки АУ по их сорбционной емкости. Найден состав нового пленочного излучателя на основе АУ и поливинилового спирта или полиметилметакрилата, а также гелеобразного излучателя на основе желатина. Использование пленочного излучателя позволило повысить чувствительность известного (Ван Грикен, 1977) РФл определения Cu(II) и Ni(II) в природной воде. Оценена толщина поглощающего слоя предложенного тонкопленочного излучателя. Такой излучатель использован для разработки РФл методики определения до 0.05 мг/л перхлората. Показана возможность широкомасштабной очистки питьевой воды от высокотоксичных перхлоратов их сорбцией на АУ.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СЕДИМЕНТАХ ЧЕРНОГО МОРЯ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Цымбалюк К.К.¹, Милокин М.В.², Деньга Ю.М.¹

¹Украинский научный центр экологии моря,
г. Одесса, e-mail: kiorgg@yahoo.com

²Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН
Украины, г Киев

Общемировая тенденция ужесточения требований к содержанию полиароматических углеводородов (полиаренов, ПАУ) в объектах окружающей среды вызывает необходимость разработки новых высокочувствительных методов определения этих супертоксикантов. Для решения таких задач перспективно сочетание предварительного отделения и концентрирования микроколичеств ПАУ и их конечного определения с использованием современного хроматографического и хромато-масс-спектрометрического оборудования.

Для оценки уровня содержания ПАУ в донных отложениях Черного моря использовали усовершенствованную нами процедуру жидкостно-экстракционного извлечения целевых соединений в аппарате Сокслета, определение которых проводили методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием в режиме селективного мониторинга ионов (SIM) на приборе Fisons 8000/MD800.

Установлены оптимальные условия экстракции определяемых ПАУ. Для контроля правильности получаемых результатов анализировали референтный образец BS-1OC (organochlorine compounds and petroleum hydrocarbons in sediment sample from Black Sea (Ukraine)) с аттестованным содержанием ПАУ.

В донных отложениях Одесского залива выявлены 16 приоритетных полиаренов. Среди обнаруженных ПАУ в наиболее высоких концентрациях присутствуют бенз(а)пирен (от 58 до 238 мкг/кг), флуорантен (от 90 до 407 мкг/кг), пирен (от 66 до 322 мкг/кг) и хризен (от 60 до 229 мкг/кг). В Украине не регламентированы ПДК полиаренов в морских донных отложениях. Но, согласно нормам, принятым в Евросоюзе, ПДК в донных отложениях для бенз(а)пирена составляет 25 мкг/кг, хризена – 20 мкг/кг, флуорантена – 15 мкг/кг. Результаты наблюдений позволяют говорить о значительной антропогенной нагрузке на исследованную акваторию Черного моря.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

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

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
г. Одесса, e-mail: antonovich@te.net.ua*

Функциональные свойства оптических материалов (ОМ), включая пленкообразующие (ПОМ), зависят от стехиометрии образующих их оксидов, фторидов, сульфидов, сульфотриоксидов редкоземельных элементов (Ln), выступающих в качестве основных или легирующих компонентов, уровня содержаний примесей (в частности, оксофаз), степеней окисления элементов. Знание химического состава остатков ПОМ после их резистивного или электронно-лучевого напыления необходимо для оптимизации технологий получения ОМ и нанесения покрытий. В настоящее время контроль качества ПОМ проводят преимущественно рентгенофазовым анализом.

В данной работе предложена система вещественного анализа ПОМ на основе неорганических соединений РЗЭ, позволяющая идентифицировать и количественно определять содержания химических форм основных и примесных компонентов.

Установлено, что спектроскопия диффузного отражения (СДО) в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра позволяет дифференцировать оксиды (Ln_2O_3) и фториды (LnF_3), сульфиды (Ln_2S_3) и сульфотриоксиды (LnSF_6), а также обнаруживать разновалентные (Ln^{2+} , Ln^{3+}) формы лантанидов в LnF_{3-x} без разложения анализируемых образцов.

На основании связи экспериментально установленных λ_{max} в спектрах Ln_2O_3 , LnF_3 , Ln_2S_3 , LnSF_6 и рассчитанных значений приведенной электронной поляризуемости анионов установлена возможность идентификации новых соединений лантанидов.

На основе сочетания процедур вскрытия образцов реагентами, селективно реагирующими с химическими формами компонентов, и конечного титрования избытка этих реагентов найдены возможности косвенного безэталонного определения F^- , S^{2-} , Ln^{2+} , Ln^{3+} .

Предложено устанавливать соотношения концентраций $\text{Ln}^{2+}:\text{Ln}^{3+}$ в Ln_nS_m , а также иные формы серы (кроме сульфидной) в LnSF_6 по результатам гравиметрического определения содержаний общей серы (в виде BaSO_4) и иодометрического – суммы восстановителей (Ln^{2+} , S^{2-}).

Показано, что СДО в УФ-области позволяет количественно оценивать в образцах EuF_{3-x} содержание Eu^{2+} в интервале концентраций 1-15% мас. и в ИК-области полуколичественно определять 4,5-73% Eu^{3+} .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА, ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ В РУДАХ И ВТОРИЧНОМ СЫРЬЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНИКИ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ

Чмиленко Ф.А.¹, Воропаев В.А.¹, Кальмуцкий Я.И.²

¹*Днепропетровский национальный университет,
г. Днепропетровск, e-mail: analyticdnu@mail.ru, Voropaiev@ukr.net;*

²*Научно-производственная фирма АТК,
г. Киев, e-mail: affinaz@ukr.net*

Традиционно для вскрытия образцов, содержащих благородные металлы (БМ), используют пробирную плавку и растворение в смеси азотной и соляной кислот. Для целей экспрессного определения золота, палладия и платины нами предложена альтернативная методика вскрытия сыпучих образцов.

Сравнительно недавно для извлечения золота из сыпучих материалов был разработан процесс гидрохлорирования. Основное отличие данного процесса – отказ от применения газообразного хлора. Генерирование хлора происходит непосредственно в реакционном сосуде, причем в ограниченном количестве за счет дозированной подачи одного из реагентов. Проведение растворения БМ в режиме дозированной подачи одного из реагентов обеспечило высокую эффективность и безопасность процесса. Хлор, который генерируется в реакторе в момент смешения реагентов, расходуется только на взаимодействие с металлами и их оксидами, присутствующими в пробе, и не выделяется в атмосферу. Кроме того, это дает возможность работать с представительными навесками материала (100-200 г и более).

Как известно, растворение БМ под воздействием хлора в водных средах происходит достаточно эффективно уже при комнатной температуре. Интенсивное перемешивание и подогрев ускоряют процесс. В то же время, чрезмерное перемешивание и высокая температура приводят к понижению растворимости хлора в воде и его выводу из зоны реакции. Это существенно, если процесс осуществлять с подачей в систему газообразного хлора. В нашем случае умеренный подогрев не вредит процессу по той причине, что в течение всего процесса в системе нет избытка свободного хлора, так как скорость подачи реагента в реактор и скорость растворения золота соизмеримы.

Методика проверена на золотосодержащих рудах, отходах ювелирной промышленности, образцах радиолома и катализаторах, содержащих БМ. Извлечение БМ в раствор составляет 99,0-99,5%. Сравнение результатов анализа, полученных при вскрытии проб по методу гидрохлорирования, традиционного “царсководочного” растворения и пробирной плавки, показало высокую сходимость результатов.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В НЕФТЕПРОДУКТАХ

Юрченко О.И.¹, Беликов К.Н.², Шевцов Н.И.²

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
г. Харьков, e-mail: michail.a.dobriyan@univer.kharkov.ua;

²ТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, г. Харьков

Определение металлов в топливах и смазочных материалах позволяет контролировать качество современных нефтепродуктов, техническое состояние механизмов, выброс токсичных элементов в окружающую среду. Наибольшее распространение при анализе нефти и нефтепродуктов получили атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Однако при этом возникают трудности, связанные с полнотой извлечения определяемых металлов и стандартными образцами состава.

Наиболее распространёнными способами экстракции металлов из проб нефтепродуктов есть использование отдельных органических растворителей или их смесей, а также сочетание с ультразвуком или микроволновой обработкой. В качестве градуировочных растворов используют водные растворы определяемых элементов в соответствующих растворителях или металлоорганические соединения (стандартные образцы Национального института стандартов и технологий США). Однако они гигроскопичны и требуют много времени для сушки образцов. В последнее время общепризнанные водные и водно-органические среды заменяют новыми – растворами поверхностно-активных веществ. Они получили широкое распространение в спектроскопических методах анализа.

Нами разработана наиболее эффективная пробоподготовка образцов нефтепродуктов с применением поверхностно-активных веществ для экстракции металлов с последующей обработкой проб ультразвуком. Для градуировки атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения металлов предложены β-дикетонаты металлов, позволяющие максимально приблизить по химическому составу градуировочные растворы к анализируемым образцам и повысить точность измерений. Проведено сопоставление результатов, полученных двумя методами. Показано, что их можно считать равнозначными.

***РЕКЛАМНО-
ИНФОРМАЦІЙНИЙ РОЗДІЛ***

***РЕКЛАМНО-
ИНФОРМАЦИОННЫЙ
РАЗДЕЛ***

НВП МЕДТОРГ

постачання, монтаж, налагодження, гарантійне обслуговування обладнання для хімічного аналізу, обладнання лабораторій різноманітного профілю, навчання персоналу.

НВП «Медторг» являється офіційним дилером компанії **VARIAN, Inc** лідера з виробництва аналітичного обладнання

Ми пропонуємо:

- **обладнання для хроматографії** газові, рідинні, флеш-хроматографи, хромато-мас-спектрометри, мас-спектрометри іон-циклотронного резонансу;
- **обладнання для спектроскопії** спектрометри УФ-ВИД, ІЧ-Фур'є спектрометри, спектрофлюориметри, спектрометри індуктивно-зв'язаної плазми з оптичним і мас-спектральним детектуванням, атомно-абсорбційні спектрометри, спектрометри ЯМР, клінічні ЯМР-томографи;
- **обладнання для пробопідготовки** системи твердофазної екстракції, системи мікрохвильового розкладу;
- **обладнання для фарманалізу**
- **виратні матеріали**

Сервісні інженери, що були підготовлені та сертифіковані на головних підприємствах компанії VARIAN, не тільки встановлять обладнання та проведуть навчання персоналу, але й проконсультують користувачів з будь-яких питань, що виникнуть під час експлуатації.

Ми будемо раді співпрацювати з Вами!

МЕДТОРГ
НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО

вул. Богдана Хмельницького, 33/34,
офіс 11, Київ, 01030,
тел/факс (+38 044) 586 40 96
E-mail: medtorg@uninet.kiev.ua
<http://www.varianinc.ru>


VARIAN





The Most Fully Integrated
State-of-the-Art NMR
Spectrometer Ever

- AVANCE™ III technology
- Ultra compact design
- High fidelity NMR information

— • AVANCE™ III NanoBay

The new AVANCE™ III NanoBay is the most comprehensively integrated, state-of-the-art NMR spectrometer ever produced. The NanoBay's innovative design sees Bruker's high-performance Avance III NMR spectrometer technology boldly held within an exceptionally compact enclosure. It delivers high productivity with highest-quality NMR information for pharmaceutical and industrial chemists, for academic research and teaching, as well as food analysis, diagnostics research and other small molecule applications.

- Ultra compact, innovative design high-end NMR spectrometer
- Available at 300 and 400 MHz
- Featuring UltraShield™ Plus Magnet technology
- Easy siting in small analytical laboratories
- TopSpin® – Intuitive routine user interface
- Based on well-proven AVANCE™ III spectrometer technology
- High fidelity NMR information for a wide range of chemical applications

www.bruker-biospin.com/nanobay



From metabolic profiling to biomarker discovery...

...Think NMR

The Bruker BioSpin Avance™ NMR platform is your most informative tool for metabolic profiling and biomarker discovery. The Avance NMR system delivers information-rich data that leads you to discover biomarkers for disease, drug efficacy and toxicity. What's more, with our state-of-the-art hyphenated systems and automation tools for "just-in-time" sample preparation, the Bruker BioSpin Avance system is constantly increasing productivity to give you more. Contact us today and learn about how the Avance NMR system can help you accelerate your research.

www.bruker-biospin.com



Открытое акционерное общество «Совместное Украинско-Бельгийское химическое предприятие «ИнтерХим» (ОАО «ИнтерХим») основано в 1992 г. и сегодня это фармацевтическое предприятие «полного цикла», в котором осуществляют:

- ✓ скрининг и разработку активных фармацевтических ингредиентов (АФИ);
- ✓ разработку и внедрение соответствующих технологий;
- ✓ производство фармацевтических субстанций;
- ✓ производство готовых лекарственных форм;
- ✓ оптовую и розничную реализацию лекарственных средств через дистрибьюторскую и собственную аптечную сети.

Председатель Совета ОАО «ИнтерХим» - академик НАН Украины С.А. Андронати.

Председатель правления - генеральный директор ОАО «ИнтерХим» , к.х.н. А.С. Редер.

Основными видами деятельности предприятия являются производство фармацевтических субстанций и готовых лекарственных средств. ОАО «ИнтерХим» в Украине - один из ведущих производителей фармацевтических субстанций, в частности: феназепам, гидазепам, амиксина, транквила, клофелина, прозерина и клоназепам. Мощность введенного в строй в 2003 году участка производства ГЛС (таблеток), спроектированного по требованиям GMP и оснащенного современным оборудованием, составляет 2 000 000 таблеток в год. Ассортимент выпускаемой продукции включает 15 наименований.

В 2005 году ОАО «ИнтерХим» и компания «Meggler International GmbH» открыли совместное предприятие ООО «ФормулаБ» - научно-исследовательскую технологическую лабораторию твердых лекарственных форм.

г. Одесса, ул. Люстдорфская дорога, 86
тел. (048) 7772950; Факс: (0482) 340803

www.interchem.com.ua
e-mail: info@interchem.com.ua





В разных подразделениях аккредитованной химико-аналитической лаборатории контроля качества ОАО «ИнтерХим» создают аналитическую нормативную документацию (АНД), разрабатывают новые методики анализа веществ и лекарственных форм, полупродуктов, смыслов оборудования, осуществляют текущий контроль технологических процессов и качества готовой продукции. В лаборатории выполняют различные методы анализа (титриметрию, потенциометрию, спектрофотометрию в УФ-, видимом и ИК-диапазонах, флуоресценцию, тонкослойную, высокоэффективную газовую и жидкостную хроматографию), используя современное оборудование.



83086, Украина, г. Донецк,
проспект Лагутенко, 14, комн. № 214
Компания ИНТЕРТЕК
Факс/Тел.: (062) 337-24-56
Тел.: (062) 382-60-99, (0622) 90-06-99
E-mail: intdon@intertech.donetsk.ua

Компания *INTERTECH Corporation* специализируется на поставках аналитического лабораторного и технологического оборудования.

Штаб-квартира *INTERTECH Corporation* расположена в городе Аткинсон (США).

Представительства компании работают в Москве, Санкт-Петербурге, Самаре, Казани, Екатеринбурге, Красноярске, Новосибирске (Россия); Алматы (Казахстан); Минске (Беларусь); Киеве, Донецке (Украина).

Компания работает на рынке стран СНГ с 1989 года, представительство в Украине открылось в 1997 году. За это время реализованы проекты в различных отраслях: научно-исследовательские институты, ВУЗы, химия, экология, фармацевтика, криминалистика, медицина, металлургическая, горнодобывающая промышленность и др.

Компания *INTERTECH Corporation* является представителем на территории стран СНГ (в т.ч. в Украине) ряда ведущих мировых производителей аналитического оборудования:

1. **Thermo Fisher Scientific (США):** спектрометры с индуктивно-связанной плазмой с масс- и оптическим детекторами, атомно-абсорбционные, энерго-дисперсионные рентгено-флуоресцентные, ИК-Фурье и Раман спектрометры, ИК-Фурье микроскопы, спектрофотометры ультрафиолетовой/видимой области спектра.
2. **TA Instruments (США):** оборудование для термического анализа и реологии (термогравиметрические анализаторы, дифференциальные сканирующие калориметры, термомеханические анализаторы, динамические механические анализаторы, реометры).
3. **Veeco (США):** сканирующие зондовые микроскопы, оптические и механические профилометры.

*3 Commerce Drive
Suite 301, Atkinson,
NH, 03811 USA
Tel.: (603) 893-95-66
Fax: (603) 893-92-79
e-mail: Sales@intertechcorp.net*

4. **FRITSCH (Германия):** оборудование для пробоподготовки (мельницы, дробилки, приборы для определения гранулометрического состава).
5. **СЕМ (США):** лабораторные системы микроволновой пробоподготовки.
6. **Общелабораторное оборудование** (рН-метры и иономеры, сушильные шкафы, муфельные печи и др.).

Установка оборудования, начальное обучение персонала заказчика работе на оборудовании проводится квалифицированными сервис-инженерами, прошедшими обучение на заводах-производителях. Сервисная служба входит в состав представительства INTERTECH Corporation в Украине, сервисные центры расположены в Киеве и Донецке. На все оборудование предоставляется гарантия.

Среди пользователей нашего оборудования в академической отрасли Украины:

- 1. Институт электросварки им. Патона, г. Киев;*
 - 2. Институт химии поверхности, г. Киев;*
 - 3. Институт физики полупроводников, г. Киев;*
 - 4. Институт экологии и токсикологии им. Медведя, г. Киев;*
 - 5. Институт физико-органической химии и углекислоты, г. Донецк;*
 - 6. Физико-механический институт им. Карпенко, г. Львов;*
 - 7. Киевский национальный университет им. Т. Г. Шевченко;*
 - 8. Киевский национальный университет технологии и дизайна;*
- и др.*

Информацию о нашей компании и нашем оборудовании также можно найти на Интернет-сайте www.intertech-corp.ru

НВП НИКОМЕД

● Аналітичне обладнання



- Науково-виробниче підприємство «Никомед» поставляє та обслуговує найсучасніше аналітичне обладнання всесвітньо відомої корпорації Thermo Scientific.
- Обладнання Thermo Finnigan є мрією прогресивних вчених, фахівців наукових, виробничих або контрольних лабораторій, а за своєю потужністю, точністю і надійністю воно перевершує світові аналоги.
- Хроматографічні та мас-спектрометричні системи визнаного лідера приладобудування стануть у нагоді хімікам і металургам, фармацевтам і лікарям, криміналістам і екологам, біологам і ядерникам, харчовикам і нафтохімікам, митникам, археологам та багатьом іншим дослідникам.
- За вашим замовленням ми забезпечимо поставку, підключення обладнання, навчимо персонал та озброїмо його сучасними методиками досліджень.
- Високопрофесійні спеціалісти здійснять надійне гарантійне та наступне сервісне обслуговування.
- Ми завжди готові допомогти вам у реалізації Вашої професійної потреби.

НВП НИКОМЕД

вул. Б. Хмельницького, 33/34,
оф. 11, Київ, 01030, Україна
тел/факс: +38 044 568-40-97
e-mail: nicomed@terabit.net.ua
<http://www.nicomed.com.ua>

МАЛОЕ ЧАСТНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ “ТОР”



*2-Водопроводный пер., 5,
г. Одесса, Украина.*

Тел. 8 048 711 75 75,

8 048 715 01 98, 8 048 715 01 99,

e-mail: chemtor@paco.net

Малое частное предприятие “ТОР” зарегистрировано государственными органами 6 декабря 1993 года.

Директор МЧП “ТОР” – ЛИМИЧ Виктор Васильевич, кандидат химических наук.

Предприятие специализируется на комплексное обеспечение лабораторий химического профиля всеми необходимыми для работы материалами и оборудованием - в прайс-письме свыше 4000 наименований товаров:

- высококачественные химические реактивы;
- лабораторное стекло;
- лабораторная и вспомогательная мебель собственного производства по эскизам Заказчика;
- приборы и оборудование;
- государственные стандартные образцы и биохимические реактивы;
- различные вспомогательные материалы (нпр., респираторы);
- лабораторные халаты, перчатки и т.п.

Все эти материалы постоянно имеются на складе и могут быть отгружены по первому требованию, в т.ч. с отсрочкой платежа.

Покупателям из других городов отгружаются товары, как правило, немедленно, на день заказа всеми возможными видами транспорта.

МПП “ТОР” имеет собственное небольшое производство, в т.ч. химических реактивов на заказ. Кроме того, практически все химические реактивы лабораторного применения перед поставками Заказчику проходят дополнительную очистку в лабораториях предприятия.



За последние два года предприятие оборудовало “под ключ” несколько десятков новых лабораторий, и каждый раз тешила реакция Заказчика, когда на протяжении двух недель его будущая лаборатория из “голых стен” преобразовывалась в удобное для работы помещение, в котором просто есть все, в том числе его белый лабораторный халат нужного размера.

Фирма осуществляет также поставку химикатов и сопутствующих товаров промышленным предприятиям по разнообразным профилям деятельности.

Предприятие динамично развивается: объем продаж увеличивается каждый год в среднем на 35-40% и составляет сейчас около 9 млн грн в год. Всего на предприятии работают 12 высококвалифицированных сотрудников.

Четыре года назад фирма “Тор” приобрела контрольный пакет акций Одесского завода “КРАБ” (бывший завод “Красный октябрь”, хорошо известный в СССР как производитель рентгеновских аналитических устройств) и сейчас проводит активную реконструкцию его основных фондов, в т.ч. строит новые склады и производственные помещения для того, чтобы спустя некоторое время наладить выпуск собственных надежных лабораторных устройств и оборудования для лабораторий и предприятий.

Сегодня АО “Краб” вырабатывает бездифракционный рентгеновский анализатор “Барс-3”, способный за секунды определить в анализируемом образце любой из элементов таблицы Д.И. Менделеева от алюминия до урана включительно до 0,01% без разрушения анализируемого образца.

**КНИГИ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
ИЗДАННЫЕ В РОССИИ В 2003-2008 гг.**

*список подготовлен проф. Н.Б. Зоровым
(Химический ф-т Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова)*

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.Е. **Безэталонный молекулярный спектральный анализ. Теоретические основы.** М.: Техносфера, 2002. – 320 с.
2. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. **Основы современного электрохимического анализа.** М.: Бином, 2003. – 592 с.
3. Карпов Ю.А., Савостин А.П. **Методы пробоотбора и пробоподготовки.** М.: Бином, 2003. – 243 с.
4. **Основы аналитической химии. Практическое руководство.** Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2003. – 464 с.
5. **Аналитическая химия. Проблемы и подходы.** Том 1. Серия: Лучший зарубежный учебник. М.: Мир, АСТ. 2004. – 608 с.
6. **Аналитическая химия. Проблемы и подходы.** Том 2. Серия: Лучший зарубежный учебник. М.: Мир, АСТ. 2004. – 728 с.
7. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. **Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей.** М.: Бином, 2004. – 323 с.
8. **Основы аналитической химии.** Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. **Общие вопросы. Методы разделения.** Серия “Классический университетский учебник”. Кн.1. М.: Высшая школа, 2004. – 360 с.
9. **Основы аналитической химии.** Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. **Методы химического анализа.** Серия “Классический университетский учебник”. Кн.2. М.: Высшая школа, 2004. – 504 с.
10. **Основы аналитической химии.** Под ред. Ю.А. Золотова. **Задачи и вопросы:** Учебное пособие для вузов. Изд.2-е. М.: Высшая школа, 2004. – 412 с.
11. **Рекомендации и номенклатурные правила ИЮПАК по химии.** Под ред. В.М. Иванова. М.: Наука, 2004. – 158 с.
12. **Русско-английский и англо-русский словарь терминов по аналитической химии.** Под ред. В.М. Иванова, Ю.А. Золотова. М.: Изд-во Лаб-Пресс, 2004. – 192 с.
13. **Аналитическая химия металлов платиновой группы.** Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал., В.М. Иванова. М.: УРСС, 2005. – 592 с.
14. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. **Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред:** Практическое руководство. Изд. 2-е., перераб. и доп. М.: Бином, 2005. – 752 с.
15. Харитонов Ю.Я. **Аналитическая химия. Аналитика.** В 2 кн.

- Общие теоретические основы. Качественный анализ.** Кн.1. М.: Высшая школа, 2005. – 616 с.
16. Эггинс Б. **Химические и биологические сенсоры.** М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
 17. Янг М. **Оптика и лазеры, включая волоконную оптику и оптические волноводы.** М.: Мир. 2005. – 544 с.
 18. **Аналитическая химия. Учебник для ССУЗов.** Под ред. А.А. Ищенко. М.: Академия, 2006. – 317 с.
 19. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д.. **Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач.** Серия: Высшее образование. М.: Дрофа, 2006. – 318 с.
 20. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А.. **Аналитическая химия. Лабораторный практикум.** Серия: Высшее образование. М.: Дрофа, 2006. – 416 с.
 21. Гильманшина. С.И. **Основы аналитической химии. Курс лекций.** Серия: Учебное пособие. СПб.: Изд-во Питер, 2006. – 224 с.
 22. Другов Ю.С., Родин А.А. **Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практическое руководство.** Изд.4-е, перераб. и доп. М.: Бином, 2006. – 528 с.
 23. Ельяшевич М.А. **Атомная и молекулярная спектроскопия: Общие вопросы спектроскопии.** Изд.3-е. М.: УРСС, 2006. – 240 с.
 24. Ельяшевич М.А. **Атомная и молекулярная спектроскопия: Атомная спектроскопия.** Изд.3-е. М.: УРСС, 2006. – 416 с.
 25. Ельяшевич М.А. **Атомная и молекулярная спектроскопия: Молекулярная спектроскопия.** Изд.3-е. М.: УРСС, 2006. – 528 с.
 26. Золотов Ю.А., Иванов В. М., Амелин В.Г. **Химические тест-методы анализа.** М.: УРСС, 2006. – 304 с.
 27. Ю.А.. Золотов **Кто был кто в аналитической химии в России и СССР.** М.: УРСС, 2006. – 272 с.
 28. Комиссарова Л.Н. **Неорганическая и аналитическая химия скандия.** Изд. 2-е. М.: УРСС, 2006. – 512 с.
 29. Отто М. **Современные методы аналитической химии.** В 2-х т. М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
 30. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. **Физические методы исследования в химии.** М.: Мир. 2006. – 688 с.
 31. Садек П. **Растворители для ВЭЖХ.** М.: Бином, 2006 М.: Бином, 2007. – 704 с.
 32. Сапожников Ю. А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. **Радиоактивность окружающей среды: теория и практика.** М.: Бином, 2006. – 286 с.
 33. Тикунова И.В., Шаповалов Н.А., Артеменко А.И. **Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа.** М.: Высшая школа, 2006. – 208 с.

34. **Физические методы исследования неорганических веществ.** Под ред. А.Б. Никольского. М.: Академия, 2006. – 448 с.
35. **Электроаналитические методы: теория и практика.** Под ред. Ф. Шольца. М.: Бином, 2006. – 326 с.
36. Васильев В.П.. **Аналитическая химия. Книга 1. Титриметрические и гравиметрический методы анализа.** Серия: Высшее образование. М.: Дрофа, 2007. – 368 с.
37. Васильев В.П.. **Аналитическая химия. Книга 2. Физико-химические методы анализа.** Серия: Высшее образование. М.: Дрофа, 2007. – 384 с.
38. Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А. **Основы аналитической химии: учебное пособие.** Серия Учебные издания Омского университета. Под ред. В.И. Вершинина. Омск: Изд-во ОмГУ, 2007. – 592 с.
39. Джабаров Д. Н. **Сборник упражнений и задач по аналитической химии (качественный анализ, титриметрия).** М.: Изд-во Медицинское информационное агентство, 2007. – 240 с.
40. Другов Ю.С., Родин А.А. **Анализ загрязненной почвы и опасных отходов: практическое руководство.** М.: Бином, 2007. – 424 с.
41. Другов Ю.С., Родин А.А. **Анализ загрязненных биосред и пищевых продуктов: практическое руководство.** М.: Бином, 2007. – 294 с.
42. Другов Ю.С., Родин А.А. **Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практическое руководство.** М.: Бином, 2007. – 270 с.
43. Золотов Ю.А., Вершинин В.И. **История и методология аналитической химии.** М.: Академия, 2007. – 464 с.
44. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. **Сорбционное концентрирование микроэлементов из растворов. Применение в неорганическом анализе.** М.: Наука, 2007. – 320 с.
45. Марченко З., Бальцежак М. **Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе.** М.: Бином, 2007. – 711 с.
46. **Успехи аналитической химии. К 75-летию академика Ю.А. Золотова.** М.: Наука, 2007. – 391 с.
47. Харитонов Ю.Я. **Аналитическая химия. Аналитика.** В 2 кн. **Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа.** Кн.2. М.: Высшая школа, 2007. – 616 с.
48. Цитович И.К. **Курс аналитической химии.** Серия: Учебники для вузов. Специальная литература. Спб.: Лань. 2007. – 496 с.
49. Шмидт В. **Оптическая спектроскопия для химиков и биологов.** М.: Техносфера, 2007. – 368 с

50. Другов Ю.С., Родин А.А. **Анализ загрязнений воды.** М.: Бином, 2008. – 750 с.
51. Другов Ю.С., Родин А.А. **Газохроматографический анализ природного газа.** М.: Бином, 2008. – 240 с.
52. Другов Ю.С., Родин А.А. **Мониторинг органических загрязнений природной среды.** 2-е изд. М.: Бином, 2008. – 860 с.
53. Другов Ю.С., Родин А.А. **Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство.** 3-е изд. перераб. и доп. М.: Бином, 2008. – 820 с.
54. Кристиан Г. **Аналитическая химия:** в 2 т. М.: Бином, 2008. – 600 с.
55. **Кто есть кто в российской аналитической химии. Доктора наук.** Под ред. Ю.А. Золотова, В.И. Широковой. М.: УРСС, 2008. – 240 с.
56. Пентин Ю. А., Курамшина Г.М. **Основы молекулярной спектроскопии.** М.: Бином, 2008. – 400 с.
57. Сильверстейн Р., Уэбстер Ф., Кимл Д. **Спектрометрическая идентификация органических соединений.** М.: Бином, 2008. – 512 с.
58. Хенце Г. **Полярграфия и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика.** М.: Бином, 2008. – 240с.

КНИГИ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ, ВИДАНІ В УКРАЇНІ В 2003-2008 рр.

1. Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. **Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия:** Учеб. пособие / Донецкий национальный ун-т. – Севастополь; Донецк: Вебер, 2003. – 327с.
2. Алемасова А.С., Рокун А.М., Шевчук І.О. **Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія:** Навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / Донецький національний ун-т. – Севастополь; Донецьк: Вебер, 2003. – 308с.
3. Бугаєвський О.А., Дрозд А.В., Логінова Л.П., Решетняк О.О., Юрченко О.І. **Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії:** Навч. посібник для студ. вищих навч. закл. / Харківський національний ун-т ім. В.Н. Каразіна – Х.: ХНУ, 2003. – 320 с.
4. Заверуха О.М., Скоробогатий Я.П. **Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів (розділ “Неорганічна і аналітична хімія”):** Навч. посіб. / Укоопспілка; Львівська комерційна академія. – Л.: Вид. Львівської комерційної академії, 2003. – 256с.
5. Мінаєва В.О. та ін. **Математична обробка даних хімічного експерименту /** Черкаський нац. ун-т ім. Б. Хмельницького. Черкаси, 2003. 207 с.

6. Болотов В.В., Сич Ю.В., Свечникова О.М. та ін. **Практикум з аналітичної хімії** : Навч. посібник для студ. вузів / Нац. фармацевт. ун-т. Харків : Золоті сторінки, 2003. 239 с.
7. Шредер Г., Ніколаєвський А., Рибаченко В., Опейда Й. **Швидкі аналітичні тести в хімічних дослідженнях довокілля** : Навчальний посібник / ; Донецьк. нац. ун-т, Донецьк: Юго-Восток, 2003. – 148 с.
8. Луцевич Д.Д., Мороз А.С., Грибальська О.В., Огурцов В.В. **Аналітична хімія**: Навч. посіб. для студ. вищ. мед. навч. закл. I-II рівнів акредитації. – К.: Здоров'я, 2003. – 296 с.
9. Супрунович В.І., Плаксієнко І.Л., Федорова Н.Г., Шевченко Ю.І. **Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів**: Навч. посібник / Український держ. хіміко-технологічний ун-т. — Д.: УДХТУ, 2003. – 152 с.
10. Базель Я.Р., Воронич О.Г., Кормош Ж.О. **Практичний курс аналітичної хімії**. Навчальний посібник. Ч. 1 / Волинський ун-т ім. Лесі Українки, Ужг. нац. ун-т.– Луцьк: Вежа, 2004. – 256 с.
11. Болотов В.В. **Аналітична хімія** : Навч. посібник для студ. вузів / Нац. фармацевтичний ун-т Харків: Оригінал, 2004, 479 с.
12. Скопенко В.В., Савранський Л.І. **Координаційна хімія**: Підручник для студ. вищих навч. закл. – 2. вид., перероб. і доп. – К.: Либідь, 2004. – 424 с.
13. Мчедлов-Петросян Н.О. **Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах** / Харьковский национальный ун-т им. В.Н. Каразина. — Х., 2004. – 326 с.
14. Чергинец В. Л. **Химия оксосоединений в ионных расплавах** / Х.: Ин-т монокристаллов, 2004. – 280 с.
15. Чмиленко Ф.О., Коробова І.В., Сидорова Л.П. **Сучасна аналітична хімія. Збірник задач, тестів і запитань з інструментальних методів аналізу**: Навч. посібник для студ. хім; і хім.-технолог. спец. вищих навч. закл. / Д.: Вид. Дніпропетровського нац. ун-ту, 2004. – 360 с.
16. Бланк А.Б. **Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов** / Х.: Ин-т монокристаллов, 2005. – 348 с.
17. Зайцев В.М. **Хімічно модифіковані кремнеземи**: Навч. посібник для студ. хім. спец. / К.: ВПЦ “Київський університет”, 2005. – 170 с.
18. Зайцев В.М., Савранський Л.І. **Функціоналізовані пористі матеріали для аналітичної хімії** / Київ: ВПЦ КНУ ім. Тараса Шевченка, 2005, 202 с.
19. Лисенко О.М., Набиванець Б.Й. **Вступ до хроматографічного аналізу**: Навч. посіб. для студ. хім. спец. вищ. навч. закл. – К.: Корвін пресс, 2005. – 188 с.

20. Олексеюк С.Т., Сомов В.М., Зима С.В. **Практикум з аналітичної хімії**. – 3. вид. – Луцьк: РВВ “Вежа” Волинського держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 2005. – 192с.
21. Чмиленко Ф.О. **Аналітична хімія ґрунтів** : Навч. посіб. для студ. вищ. навч. закладів / Д.: Вид. Дніпропетровського нац. ун-ту, 2005. 155 с.
22. Чмиленко Ф.О., Сидорова Л.П. **Хімічний контроль якості харчових продуктів** / Д.: Вид. Дніпропетровського нац. ун-ту, 2006 304 с.
23. Варбанец Л.Д., Здоровенко Г.М., Книрель Ю.А. **Методы исследования эндотоксинов**. / К.: Наукова думка, 2006. –237 с.
24. **Дослідження у галузі сенсорних систем та технологій**: Зб. наук. праць за комплексною програмою фундаментальних досліджень НАН України / Ред. Єльська Г.В., Проходенко В.Д. – К., 2006. – 409 с.
25. Зінчук В.К, Гута О.М.. **Хімічні методи якісного аналізу**: Навч. посібник / Львів: Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2006. – 152 с.
26. Супрунович В.І., Плаксієнко І.Л., Шевченко Ю.І. **Електрохімічні методи аналізу**: навч. посіб. / Вид. Укр. держ. хіміко-технологічного ун-ту, 2006. – 413с.
27. Федоров А.О. **Розв’язування аналітичних задач і вправ на ЕОМ**: Навч. посіб. / Чернівці: Рута, 2006. – 278с.
28. Чмиленко Ф.О., Чмиленко Т.С. Сапа Ю.С., Саєвич О.В. **Хімічні елементи і речовини в організмі людини – у нормі та в патології**. Укр.-рос. довідник / Дніпропетровськ: Вид. ДНУ, 2006. – 216 с.
29. Сапрыкин Л.В. **Высокоэффективная жидкостная хроматография** / Харьков: Оригинал, 2007. – 228с.
30. Алемасова А.С., Енальева Л.Я. **Лекции по аналитической химии**. Учеб. пособ. / Донецк: Изд. ДонНУ, 2007. – 284 с.
31. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.; **Аналітична хімія поверхневих вод** /. Київ: Наукова думка, 2007. – 456 с.
32. Егорова А.В., Скрипинец Ю.В. **Применение сенсibilизированной люминесценции ионов лантанидов в биоанализе** / Одесса: Астропринт, 2008.– 200 с.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЗЧИК АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Eichhoff U. 29
Levina N. 60
Rusanova T. 60
Shtykov S. 60

А

Абовян Е.А. 63
Авраменко Н.А. 32, 77
Александрова Д.И. 78, 92
Алексеев С.А. 20, 102, 163
Алемасова А.С. 12, 115
Аматор К.1 33
Амирханов В.М. 114
Андрианов А.М. 170
Андрух В. 82
Антонович В.П. 10, 78, 170, 209
Артемьева И.Н. 171
Атаян В.З. 144
Ашакс Я.В. 103

Б

Бабич Г.А. 80
Базель Я.Р. 51, 81, 82, 93, 111, 117,
133
Бакланов А.Н. 158
Балог Й.С. 133
Банковский Ю.А. 103
Басаргин Н.Н. 172, 192
Безлуцкая И.В. 170
Белик В.М. 83
Беликов К.Н. 34, 162, 211
Белова Е.А. 158
Белозёрва О.Ю. 173
Бельтюкова С.В. 84, 85, 91
Березкин В.Г. 144
Білаш О.М. 86

Блажесвський М.С. 87
Бланк А.Б. 94
Бланк Т.А. 174
Бойко М.Я. 129
Бойченко А.П. 39, 88, 96, 150
Бондаренко Я.А. 89
Борисюк Н.А. 70
Бочаров В.А. 55
Бреусова К.В. 93
Буряк А.К. 90, 199
Бычкова А.А. 91

В

Валькариус А. 33
Варинский Б.А. 175
Василечко В.О. 35
Васильева Н.С. 20, 163
Васюков А.Е. 36, 176
Вереш С.С. 82
Вершинин В.И. 14, 177
Винокурова Е.К. 190, 191
Витюкова Е.О. 92
Вишемірська К.В. 141
Вишникин А.Б. 127, 136, 137, 142,
151
Вознюк В.І. 37
Воронич О.Г. 93
Воропаев В.А. 210
Врублевська Т.Я. 100, 121, 129
Вшивкова Т.С. 194

Г

Гайда Г.З. 40
Гайдук О.В. 94, 95
Галайченко О.М. 38
Галат М.Н. 39, 96

Гаранин В.Г. 14
Гарбуз А.Г. 36, 176
Георгиевский Г.В. 178
Георгіянц В.А. 180
Герда В.І. 66
Гиренко А.А. 97
Гнида М.П. 81
Головко А.А. 156
Головко Д.А. 97
Гонта Н.А. 98
Гончар М.В. 40
Грачев А.С. 99
Гребенюк Н.Н. 34, 162
Гришук Г.В. 35
Гудзенко Л.В. 94
Гузенко Е.М. 153
Гуничева Т.Н. 179, 193
Гунька І.П. 51
Гута О.М. 198

Д

Дворжак К.Л. 133
Дегтярева О.А. 172
Дедков Ю.М. 41, 42
Делакот К. 33
Демків О.М. 40
Денисова Т.И. 43
Деньга Ю.М. 208
Деревянко Е.В. 157
Деркач Т.М. 203
Дидух С.Л. 65
Диордица В.А. 32, 49, 77
Дмитрук Н.П. 161
Добридин О.В. 74
Добрянська О.П. 100
Дорошенко А.И. 190, 191
Дорошук В.О. 54, 98
Дробот А.В. 150
Дрозд А.В. 16, 83, 147
Дубенська Л.О. 101
Дядченко В.В. 87

Е, Є

Егорова А.В. 18, 78, 92
Ермоленко Ю.В. 114
Ефимова И.С. 154
Євтіфєєва О.А. 180

Ж

Живцова В.В. 63

З

Загниборода Д.А. 144
Зайцев В.М. 66, 102, 110, 128, 206
Зайцев В.Н. 20, 44, 47, 163
Зайцева Г.М. 110
Запорожець О.А. 107, 152
Зариня И.Е. 106
Зарубина О.В. 45
Зарума Д.Э. 103
Зауэр Е.А. 104
Захария А.Н. 70, 109, 181
Зверева Л.В. 36
Земятова С.В. 53
Зинченко В.Ф. 209
Зуй М.Ф. 102, 128
Зуй О.В. 105

И, І

Иванов М.Г. 189
Ивкова Т.И. 94
Игнаш Р.Т. 106
Иванова О.М. 205
Ищенко М.В. 107

К

Калинин А.В. 46, 186
Каличак Я.М. 35
Кальмуцкий Я.И. 210
Камилова П.М. 164
Карпушина Г.И. 172

Кельина С.Ю. 42
Кисиль Е.П. 34, 80
Кичкирук О.Ю. 37
Кишеня Я.В. 64
Клименко А.В. 33, 108
Клышевская С.В. 194
Кобылинская Н.Г. 47
Ковальчук Т.В. 20
Ковальчук Т.Н. 48, 170
Ковальчук Т.Н. 73
Ковтун М.Ф. 43
Кожевникова М.Ф. 32, 49
Козин В.М. 125
Колесник А.В. 184
Колотилина Т.Б. 126
Колпак Р.Н. 109
Кольяков С.Ф. 195
Коноплицька О.П. 110
Коренман Я.И. 50, 182, 183, 184
Коркуна О.Я. 121, 129
Кормош Ж.О. 51, 111, 112
Корнус И.В. 55
Королёва Г.П. 173
Корольчук С.И. 111
Костенко Є.Є. 113
Костенко Л.С. 47
Кость М.В. 185
Костюк Т.В. 52
Котик О.М. 149
Кравчук Р.Б. 81
Крашенинников В.Н. 46, 186, 196
Криволапова Л.Ю. 123
Кузнецов В.В. 53, 58, 114
Кузнецова А.И. 45
Кукоба А.В. 86
Кулакова Т.А. 82
Куликов А.Ю. 39, 96
Кулис Ю. 108
Куліченко С.А. 52, 54, 61, 68, 98
Куриленко Л.Н. 187, 194
Курченко В.П. 143

Курченко Л.Г. 63
Кусяк Н.В. 37
Кушнір Л.М. 149

Л

Лавриненко О.Ю. 163
Лагановський А.В. 112
Лапгаш Н.М. 187
Латаева А.В. 188
Левенец В.В. 32, 49, 77
Левин Ю.С. 63
Левицька Г.Д. 101
Левчик В.М. 205
Левшов С.М. 120
Легенчук А.В. 148
Лелюшок С.О. 54
Леоненко Е.В. 122
Лещенко В.М. 65
Ливенцова Е.О. 84, 85
Лихарева О.Б. 189
Логинова Л.П. 39, 88, 150
Лосев В.Н. 24, 65
Луговой К.С. 115
Ляхова Н.О. 116
Ляшин Я.Є. 117

М

Мага І.М. 118
Мазур И.А. 178
Мазуренко І.В. 51
Макало І.С. 100
Малахова Н.М. 71
Малинка Е.В. 85
Манорик П.А. 64
Маншилин В.И. 190, 191
Маслова Н.В. 183
Матерн А.И. 189
Маторіна К.В. 119
Медков М.А. 202
Мельник В.В. 55

Мельникова Е.И. 182
Мехоношин А.С. 126
Мешкова С.Б. 120
Милюкин М.В. 22, 208
Минаева Н.П. 200
Михайлова А.В. 134
Михаленок С.Г. 143, 201
Михалина Г.М. 121
Мозолевская Т.Н. 109
Мокшина Н.Я. 50
Молчанов В.П. 202
Момот Т.В. 63
Морозова Т.В. 79
Моторкин О.В. 205, 206
Моторина А.С. 122

Н

Неврюева Н.В. 123
Немец Н.Н. 59, 124
Неудачина Л.К. 125
Никитина Н.А. 59, 124
Никонова Д.А. 138
Нифталиев С.И. 50, 182

О

Олейник А.И. 33
Омельник А.П. 32, 77
Осинцева Е.В. 125
Осипова А.В. 192
Оскотская Э.Р. 192
Островская В.М. 56

П

Павлішко Г.М. 40
Павлова Л.А. 57, 126
Павлова О.В. 97
Пальчикова О.Я. 185
Панталер Р.П. 89, 94, 95
Пантелеймонов А.В. 69
Парасюк О.В. 112

Парижак С.Я. 40
Пахомова О.А. 50
Пашкова Г.В. 179, 193
Петрушина Г.А. 127
Печищева Н.В. 125
Писарев С.О. 128
Писарева Н.С. 128
Писаревська С.В. 101
Покровский В.А. 163
Полищук А.А. 109
Полько М.В. 129
Полякова Н.В. 194
Потапов А.В. 46, 195, 196
Пряхина В.М. 63

Р

Рахлицкая Е.М. 70
Решетникова В.Н. 58
Решетняк Е.А. 59, 124
Ридчук П.В. 130
Родин И.А. 175
Рожанчук Т.С. 131
Рожицкий М.М. 38, 140
Розовский Ю.Г. 172
Ролик И.Л. 49
Романов А.В. 132
Романов С.Н. 171
Рудниченко Е.С. 182
Руцак М.М. 133

С

Саввин С.Б. 134
Савчук Т.И. 51
Садырбаева Т.Ж. 135
Саевич О.В. 197
Санникова Н.Ю. 184
Сахарова О.А. 170
Сахнюк І.І. 185, 198
Светлова Н.В. 124
Свинаренко Т.Е. 136

Свирь И.Б. 33
Селиванова Т.В. 137
Селифонова Е.И. 138
Сенчакова И.Н. 192
Сербін Р. 82
Сердюк Т.М. 199
Серебренников И.В. 14
Сидорова Л.П. 200
Силинь Э.Я. 103
Симакова О.Е. 172
Симонова Т.Н. 139
Синькова Л.А. 157
Скрипинец Ю.В. 78
Смирнова Т.Д. 123
Смуток О.В. 40
Сніжко Д.В. 140
Солодовнік Т.В. 141
Спектор Д.Р. 148
Старова В.С. 61
Старова Т.В. 142
Стасевич О.В. 143, 201
Стеблевская Н.И. 202
Степович М.А. 132
Стоянова И.В. 209
Струнина Н.Н. 14
Студеняк Я.І. 62, 82, 93, 117, 149
Сумина Е.Г. 144
Супрунович В.И. 97, 168
Суханов П.Т. 183, 184
Сухарев С.М. 145
Сухарева О.Ю. 145
Сухомлинов А.Б. 23
Сущинский А.Д. 63

Т

Тананайко О.Ю. 122, 131
Тарасенко С.А. 120
Татарин Н.А. 112
Тельбіз Г.М. 64, 122
Терещенко О.В. 146
Тимошук О.С. 130, 167

Тимухин Е.В. 120, 209
Тишакова Т.С. 147
Ткач В.І. 116, 203
Товстенко Ю.В. 203
Топилова З.М. 120
Топоров С.В. 71
Третьяков А.Г. 196
Трофимчук А.К. 24, 65, 148, 188
Трохименко А.Ю. 204
Трохименко О.М. 66
Тьортих В.А. 37
Тюхтіна М.В. 67

У

Ульянов А.В. 199
Усагая О.В. 155
Усиков Н.П. 32, 77

Ф

Фёдоров А.И. 165, 174
Федорчук О.И. 68
Федотов А.Н. 139
Фершал М.В. 149
Филиппов М.Н. 132
Филиппович Л.И. 80
Фисенко М.О. 182
Фролова А.М. 150

Х

Халаф В.А. 205, 206
Химченко С.В. 75, 207
Хлынцева С.В. 151
Холин Ю.В. 69
Хома Р.Е. 71
Худякова С.М. 159

Ц

Циганович О.А. 102
Цирульнева Ю.В. 107
Цыблиева Н.А. 59

Цыганок Л.П. 127, 137, 142
Цымбалик К.К. 208
Цюкало Л.С. 152

Ч

Чеботарёв А.Н. 70, 71, 153, 154,
155, 156, 157, 181
Чеботарская И.И. 170
Чегейда Н.В. 37
Чернова Р.К. 138
Чивирева Н.А. 209
Чмиленко Т.С. 72, 119, 146
Чмиленко Ф.А. 119, 158, 159, 197,
200, 210
Чмиль В.Д. 26
Чугунов Б.М. 48, 73
Чуенко А.В. 188
Чундак С.Ю. 145
Чухлеб М.А. 150

Ш

Шабельский А.А. 160
Шарнина Ф.Ф. 79
Швец Д.И. 43
Шевцов Н.И. 34, 211
Шевченко О.В. 142
Шевчук І.О. 74, 161
Шеина Т.В. 34, 162
Шереметьев С.В. 114
Ширунов М.О. 182
Шихтман Л.А. 148
Шмыголь И.В. 163
Шпигун Л.К. 164
Шрамкова Т.Г. 43
Штыков С.Н. 27, 123, 144
Шушеначев Я.В. 164

Щ

Щербакова Т.М. 156, 157
Щур А.А. 49

Э

Экспериандова Л.П. 75, 165, 174

Ю

Юрченко О.И. 34, 211

Я

Ягов В.В. 166
Янковец А.С. 148
Ярема О.Ю. 167
Ярошенко М.В. 168

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК