

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАУКОВА РАДА НАН УКРАЇНИ З ПРОБЛЕМИ
«АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ»
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

ІХ ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

16 - 20 вересня 2013 р.

**Донецьк
Видавництво «Ноулідж»
Донецьке відділення
2013**

УДК 543
ББК Г4я431
Д 259

IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії: Тези доп. / Донецький національний університет / Відп. ред.: Антонович В.П., Алемасова А.С. – Донецьк: Вид-во «Ноулідж» Донецьке відділення, 2013. – 203 с.

ISBN

В збірці опубліковані наукові результати досліджень, які виконано в навчальних закладах, наукових установах і інститутах Національної академії наук України, Російської Федерації, Німеччини, Латвії, Грузії, Словаччини, Молдови в галузі аналітичної хімії.

Підтримка конференції:

Провідний український лабораторний портал labprice.ua
Провідний європейський постачальник стандартних зразків і сертифікованих стандартних зразків LGC Standards (pl@lgstandards.com)
Компанія Intertech (intdon@intertech.donetsk.ua)

Редакційна колегія:

Антонович В.П., Алемасова А.С. (відповідальні редактори)

УДК 543
ББК Г4я431

ISBN

© Донецький національний університет, 2013
© Колектив авторів, 2013
© Вид-во «Ноулідж», 2013

Організаційний комітет конференції

Алемасова А.С., д.х.н. – голова (Донецьк)

Зайцев В.М., чл.-кор. НАН України – заступник голови (Київ)

Гончарук В.В., академік НАН України (Київ)

Георгієвський В.П., чл.-кор. НАН України (Харків)

Єльська Г.В., академік НАН України (Київ)

Програмний комітет конференції

Антонович В.П., д.х.н. – голова (Одеса)

Базель Я.Р., д.х.н. (Ужгород)

Гризодуб О.І., д.х.н. (Харків)

Солдаткін О.П., чл.-кор. НАН України (Київ)

Чміленко Ф.О., д.х.н. (Дніпропетровськ)

Локальний організаційний комітет

Беспалова С.В., проректор з наукової роботи ДонНУ (Донецьк)

Шендрик А.Н., декан хімічного факультету ДонНУ (Донецьк)

Алемасова А.С., зав. кафедри аналітичної хімії ДонНУ (Донецьк)

Технічний комітет

Симонова Т.М., к.х.н.; Рокун А.М., к.х.н.; Щєпіна Н.Д., к.х.н.; Алемасова Н.В., к.х.н.; Добридин О.В., Луговий К.С., Дмитрук Н.П., Арєвадзе І.Ю.

ЗМІСТ

	Стор
Секція «Загальнонаукові проблеми та освіта».....	5
Секція «Спектроскопічні та спектральні методи аналізу».....	22
Секція «Фарманаліз та визначення небезпечних речовин».....	64
Секція «Аналіз об'єктів техногенного походження».....	88
Секція «Мас-спектрометрія та гібридні методи».....	99
Секція «Аналіз харчових продуктів, косметичних засобів та товарів побутової хімії».....	116
Секція «Сенсори та тест-методи, моніторинг».....	130
Секція «Методи розділення і концентрування».....	153
Секція «Електрохімічні методи аналізу».....	174
Секція «Аналіз природних об'єктів».....	185
Авторський покажчик.....	198

**Секція «Загальнонаукові проблеми та
освіта»**

НА СЛУЖБЕ ДОНБАССУ

Алемасова А.С.

Донецкий национальный университет

83001, Донецк, ул. Университетская, 24; alemasovaa@gmail.com

Кафедра аналитической химии Донецкого национального университета была организована в 1966 г. Вот уже почти полвека профессорско-преподавательский состав кафедры, научные сотрудники возглавляют и координируют развитие аналитической химии в регионе, готовят химиков-аналитиков и химиков-экологов, участвуют в решении важнейших задач экологического мониторинга, охраны здоровья населения, химической экспертизы чрезвычайных ситуаций, подготовки кадров высшей квалификации. Основателем и бессменным руководителем кафедры на протяжении многих лет был профессор И.А.Шевчук. Выпускник кафедры аналитической химии Киевского национального университета Иван Алексеевич своим учителем всегда с гордостью называл академика А.К. Бабко. За прошедшие годы на кафедре были подготовлены 1 доктор и 21 кандидат наук, в том числе для Мадагаскара, Никарагуа, Ливии.

С первых лет работы ученые кафедры поддерживали тесную связь с промышленными и научно-исследовательскими организациями Донбасса и других регионов страны. Внедрены в практику новые ускоренные методы анализа ферритов, сталей, сплавов, химических реактивов, материалов цветной металлургии, биологически активных веществ. Постоянно проводится химическая и экологическая экспертиза, в том числе с участием международных организаций и фирм. Отдельно надо упомянуть многолетнюю работу кафедры по аттестационному анализу стандартных образцов сплавов цветных металлов, которая приносила миллионные экономические эффекты.

В 1999 году на кафедре создана независимая аналитическая лаборатория, аттестованная Министерством промышленной политики на право проведения измерений химического состава цветных и драгоценных металлов, их сплавов, что являлось основой коммерциализации научных исследований и роста привлеченных инвестиций. Объем хоздоговорной тематики кафедры неуклонно возрастает (в тыс. гривень): 2008 – 161; 2009 – 261; 2010 – 299; 2011 – 310; 2012 – 341. Выполняются работы с предприятиями цветной металлургии, электроэнергетики, санитарными и экологическими организациями. Разработанные на кафедре новые методики позволили исключить реализацию фальсифицированного бензина на АЗС сети «Параллель», наладить санитарный контроль содержания свинца и кадмия в крупах, закупаемых супермаркетами Донецка; осуществлять аналитическое обеспечение технологий рекуперации из отходов радиоэлектронной промышленности сложного состава золота, платины, палладия, серебра; совместно с госпиталем «Ситько-МРТ» установить региональный уровень содержания токсичных и биогенных металлов в волосах;

Ежегодно 80-90% выпускников кафедры – магистров и специалистов – приходят в химические, спектральные, экологические, пищевые, санитарные лаборатории, продолжая славные традиции служения региону и аналитической химии.

НАНОМАТЕРИАЛЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Зайцев В.Н.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
Владимирская 64, Киев, zaitsev@univ.kiev.ua

В докладе будет представлен наш первый опыт использования наноразмерных и наноструктурированных материалов в аналитической химии. В частности, с целью создания оптического сенсора для мониторинга присутствия в воздухе органических растворителей, был исследован наноструктурированный материал – мембрана из пористого кремния (ПК), которую получали электрохимическим травлением пластины монокристаллического кремния в HF. Показано, что синусоидальное модулирование потенциала анодирования позволяет получать синусоидальный (по глубине) профиль распределения пор по размеру. В результате такой обработки получали плоскую мембрану, которая обладает свойствами так называемого оптического фильтра Rugate. Оптические свойства такого фильтра определяются интегральным коэффициентом преломления материала. Так как значительную часть ПК составляют поры, оптические свойства Rugate фильтра на его основе будут зависеть от степени заполнения этих пор адсорбатом и от природы адсорбата. Было показано, что положение основной полосы отражения фильтра линейно коррелирует с эффективным коэффициентом преломления материала, что позволило использовать его для мониторинга загрязнения воздуха спиртами и хлорорганическими растворителями. Имобилизация на поверхности ПК гидрофобных фрагментов позволяет повысить селективность оптического сенсора к неполярным растворителям. Возможность изотропного травления монокристаллического кремния была использована для создания Lab-on-Chip колонки для нанопотоковой жидкостной хроматографии. Наноразмерная неподвижная фаза колонки создавалась *in vivo*, из материала стенок колонки путем их окислительного травления. Разработана методика модифицирования неподвижной фазы колонки и проведено хроматографическое разделение тестовой смеси. Наноструктурированный бифункциональный кремнезем, содержащий на поверхности одновременно группы восстановителя (R-SH) и комплексообразователя (EDTA) был применен для связывания ионов Cr(VI) из кислых промышленных стоков. Идея создания полифункциональных материалов была реализована при получении магнитных наночастиц Fe₃O₄, поверхность которых модифицировали тремя различными производными допамина, содержащими азидные, аминные и малеиновые фрагменты. Это позволило создать активированный материал пригодный для последующей имобилизации и концентрирования различных биомолекул, например инсулина, манозы и пероксидазы. Магнитные наночастички Fe₃O₄ с имобилизованными на их поверхности хелатирующими фрагментами были использованы для концентрирования тетрациклиновых антибиотиков при анализе продуктов питания и смывных растворов. Использование магнитных частиц позволило достигать высоких степеней абсолютного концентрирования аналита. Хорошие результаты были получены и при использовании наноструктурированных кремнезёмов в качестве адсорбентов при твердофазной микроэкстракции диуретиков. Углеродные наноразмерные

материалы хорошо проявили себя при создании каталитически-активных покрытий электрохимических сенсоров.

О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 02.00.02 В УКРАИНЕ

Антонович В.П.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
Одесса, antonovichvp@ukr.net

В настоящий период развитие аналитической химии в Украине трудно признать успешным. Для того, чтобы проиллюстрировать этот неутешительный тезис, в докладе предпринята попытка рассмотреть проблемные вопросы защит кандидатских и докторских диссертаций украинских аналитиков по специальности 02.00.02, связанные как с тематикой исследований (их актуальностью, соответствием международному уровню), так и представлением результатов квалификационных работ (формулировок основных положений, корректности и обоснованности заключений и рекомендаций).

В наших диссертациях продолжают доминировать исследования в области химических методов анализа, применения органических аналитических реагентов и различных модифицированных сорбентов для спектрофотометрического, цветометрического и визуально-тестового определения ионов металлов и отдельных органических веществ. Практически не проводятся исследования по анализу наноразмерных материалов, эффективному использованию в анализе нанообъектов (в частности, квантовых точек), теоретическим основам и практическим приложениям современной масс-спектрометрии, проточно-инжекционного анализа, капиллярного электрофореза, методов анализа поверхности. Явно недостаточно внимание наших исследователей к актуальным вопросам биоаналитической химии, в частности, к анализу биомедицинских объектов. Поэтому можно вполне обоснованно предположить, что малое число публикаций украинских аналитиков в авторитетных англоязычных журналах связано не с языковыми проблемами, а с недостаточной актуальностью и научной новизной наших работ.

Справедливости ради нужно отметить, что в последние годы увеличилось число работ, выполненных с использованием современного оборудования (хроматографического, спектрального), которым располагают, как правило, зарубежные коллеги-соисполнители. В положительном плане можно характеризовать работы наших аналитиков в области фарманализа, в частности по валидации методик определения лекарственных средств, хемотретики, анализа функциональных материалов и объектов окружающей среды (среди которых доминируют природные воды и в меньшей степени биота и донные отложения).

Основные недоразумения, которые регулярно встречаются при защитах наших аналитиков (не только на стадии предварительного рассмотрения, но и на официальном этапе), связаны с недостаточно обоснованными формулировками актуальности и цели работы. Диссертация по 02.00.02 должна быть направлена на решение аналитической задачи (новой или сегодня недостаточно успешной). Вульгарный вопрос «кому нужна Ваша работа» не должен «повисать» без убедительного ответа, который не может звучать «до нас это никто не изучал». Весьма вероятно, что никто не исследовал взаимодействие ионов плутония с оксифлавонами. Но позволит ли такое изучение улучшить способы определения этого радионуклида в почвах? В силу прикладной востребованности аналитической химии наши диссертации (в большинстве) должны заканчиваться методиками анализа с обязательными

преимуществами по сравнению с уже применяемыми. При этом весьма желательно обосновать, как установленные в работе константы устойчивости комплексов, механизмы сорбции или кинетики помогли оптимизировать новую методику. Терминологические ошибки (пресловутые анализ-определение), недостаточная метрологическая грамотность (не может статобработка результатов измерений гарантировать их правильность!) частые, к сожалению, спутники диссертаций по аналитической химии.

Мы все заинтересованы в притоке молодых ученых в сообщество химиков-аналитиков. Но это должны быть высококвалифицированные специалисты, которые смогут предложить новые перспективные научные направления, руководить контрольно-аналитическими лабораториями, на современном уровне преподавать аналитику в вузах.

Грамотно написанная диссертация, с четкими формулировками, убедительным обоснованием полезности проделанной работы, как правило, свидетельствует о достаточно высокой квалификации соискателя. Для этого ветеранам нашего движения необходимо, как говорил М.Жванецкий, «тщательнее работать» с диссертантами.

ПОДГОТОВКА КВАЛИФИЦИРОВАННЫХ ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ В РАМКАХ МАГИСТРАТУРЫ РОССИЙСКИХ УНИВЕРСИТЕТОВ

Вершинин В.И.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
644077, Россия, Омск, Мира, 55а. vyvershinin@yandex.ru*

Переход вузов на двухуровневую схему обучения требует нового подхода к подготовке аналитиков. Надо определить цели подготовки на каждом уровне и оптимизировать ее, учитывая образовательные стандарты, уровень развития науки и требования рынка труда. В докладе обсуждаются учебные планы, реализуемые в классических университетах РФ, где вузы сами определяют перечень и 70% содержания образовательных программ магистратуры. Программа «Аналитическая химия» открыта во многих университетах, а также в ряде технических и педагогических вузов. Содержание программы в разных вузах должно иметь много общего, поэтому разработку и реализацию учебных планов координирует ИСХ РАН [1]. Автор доклада выдвигает следующие тезисы:

1. Следует осознанно распределять учебный материал между программами бакалавриата и магистратуры. В РФ можно профилизировать обучение студентов третьего-четвертого курса. Будущий бакалавр может выбрать для себя ряд взаимосвязанных элективных дисциплин общим объемом порядка 300-400 часов. Введение набора профильных элективов частично компенсирует ликвидацию специализаций. Часть вузов использует эту возможность для углубленного изучения будущими аналитиками основных методов анализа еще в бакалавриате. Это облегчает трудоустройство бакалавров, а магистранты могут полнее изучить общеаналитические проблемы и анализ объектов разного типа.

2. Магистратура должна готовить аналитиков не только для НИИ и вузов (как диктует стандарт РФ); там с большим успехом могут работать выпускники аспирантуры. Основная цель магистратуры - подготовка ведущих специалистов и руководителей аналитических лабораторий, способных применять достижения науки и вести исследования. Это отвечает состоянию рынка труда РФ и опыту других стран [2]. Заполнение руководящих должностей

выпускниками бакалавриата приведет к деградации аналитической службы. Эти выпускники должны становиться лаборантами и стремиться к обучению в магистратуре.

3. С учетом цели обучения набор профессиональных компетенций, формируемых программой «Аналитическая химия», должен включать не только овладение теоретическим материалом, умение вести исследования в выбранной области науки и выполнить анализ по известной методике. Не менее важны умения обоснованно выбирать, разрабатывать, оптимизировать, проверять и аттестовывать методики; организовывать систему аналитического контроля; работать с научной и технической литературой и т.п. [3]. Именно набор необходимых студенту компетенций (а не научные традиции кафедры) должен определять учебный план магистратуры. Формируемые в магистратуре компетенции следует также учитывать при определении содержания практик и в ходе планирования, выполнения и защиты магистерских диссертаций.

1. *Рекомендации комиссии по преподаванию НСАХ РАН по содержанию специализации «Аналитическая химия» / Журн. аналит. химии. 2002. Т.57, № 1. С.99.*

2. *Вершинин В.И., Шеховцова Т.Н., Кузнецов В.В. // Журн. аналит. химии, 2013 (в печати).*

3. *Шеховцова Т.Н., Вершинин В.И. // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56, №1 С. 93.*

OUT-OF-SPECIFICATION TEST RESULTS AND HUMAN ERRORS IN ANALYTICAL CHEMISTRY

Dr. Ilya Kuselman

National Physical Laboratory of Israel

Danciger "A" Bldg., Givat Ram, The Hebrew University, Jerusalem 91904, Israel

Ilya.Kuselman@Economy.gov.il

Out-of-specification (OOS) test results of chemical composition are results that fall outside the specifications established in the pharmaceutical industry, or do not comply with regulatory, legislation or specification limits in other industries and fields such as environmental and food analysis.

Investigation of OOS test results is described in FDA Guidance 2006. The guidance set an empirical organizational approach to investigation and decisions which can be accepted at its different stages. When an OOS test result is identified, it is important to determine the root causes of the event and to avoid recurrence of such results. An investigation of the causes based on metrological concepts is proposed by us in the IUPAC/CITAC Guide, published in 2012. This approach allows distinguishing between OOS test results which indicate an actual change in chemical composition of an analyzed object, and OOS test results which are metrologically-related with a certain confidence probability, i.e., caused by measurement problems.

However, it is known that human activity is never free from errors: majority of incidents and accidents are caused by human errors. Sure, the majority of OOS test results are also caused by the same reason. Understanding of human errors starts from their study, classification and modeling. Quantification and reducing the error

probability are important for improvement of reliability of analytical results. That is the aim of the current our IUPAC project on the topic.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНАЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ТЕОРИИ НЕЧЕТКИХ МНОЖЕСТВ

Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В.

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, Харьков, 61022 kholin@karazin.ua*

Современный качественный анализ решает задачи трех типов – обнаружения, дискриминации и идентификации. Обнаружение – вывод о присутствии аналита в исследуемой пробе в концентрации, превышающей заранее установленное пороговое значение. Дискриминация – классификация образцов на основе использования обучающего набора, содержащего априорную информацию о принадлежности объектов к классам. Идентификация – заключение о тождественности анализируемого и известного объектов или о принадлежности аналита некоторому классу объектов на основе соответствия их свойств.

Один из основных подходов к идентификации основан на оценивании близости характеристик аналита и эталона. Характеристиками могут быть времена удерживания в хроматографии, положения или максимумы полос поглощения, химические сдвиги в спектрах ЯМР, результаты работы мультисенсорных систем «электронный нос» и «электронный язык» и другие характеристики. Решения «аналит совпадает с эталоном» или «аналит отличается от эталона» принимают, сравнивая количественную меру сходства эталона и аналита с ее критическим значением. Мерами сходства выступают различные виды расстояний между аналитом и эталоном или индексы сходства (например, расстояния Минковского при различных метриках, Махаланобиса, индексы Танимото). При идентификации возможны два типа ошибок – ошибочный вывод об отличии аналита от эталона или их неправомерное отождествление. Обычно более опасны по последствиям ошибки первого типа (например, неотожествление аналита с опасным токсикантом), и их по традиции рассматривают как ошибки I рода. Надежность, ключевую метрологическую характеристику процедуры идентификации, уместно связывать с малой вероятностью ошибок I рода.

В докладе описан новый алгоритм идентификации аналитов, основанный на анализе многооткликных массивов данных и использующий подходы теории нечетких множеств (fuzzy sets theory). Алгоритм устойчив к наличию в данных «грубых промахов» (outliers) и предъявляет минимальные требования к априорной информации о статистических свойствах результатов измерений (необходимо указывать лишь допустимый размах данных для аналита и эталона). Алгоритм испытан на модельных данных и при идентификации аналитов по их ИК-спектрам и спектрам комбинационного рассеяния. Установлено, что использование треугольной и квадратичной функций принадлежности в процедуре идентификации наиболее целесообразно в случаях, когда ошибочный вывод об отличии аналита от эталона особенно опасен.

ИНТЕРВАЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОТИПНЫХ АНАЛИТОВ В ПЕРЕСЧЕТЕ НА СТАНДАРТНОЕ ВЕЩЕСТВО

Вершинин В.И., Исаченко Н.А., Антонова Т.В., Цюпко Т.Г., Власова И.В., Федорова М.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, Россия, Омск, Мира, 55а [vyvershinin\(a\).vandex.ru](mailto:vyvershinin(a).vandex.ru)

Суммарное содержание (c_{Σ}) однотипных аналитов (X_i) повсеместно оценивают в виде интегральных показателей (ИП), в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$, не определяя X_i по отдельности. Примеры – фенольный индекс, содержание нефтепродуктов, антиоксидантная активность и другие ИП. Обычно измеряют A_{Σ} - обобщенный аналитический сигнал всех X_i а затем рассчитывают показатель c^* по графику, построенному с помощью растворов $X_{ст}$. Величина c^* зависит от выбора $X_{ст}$ и способа измерения A_{Σ} . Несовпадение чувствительности определения X_i и $X_{ст}$, а также другие, менее значимые факторы, – ведут к систематической погрешности $\delta c = (c^* - c_{\Sigma}) / c_{\Sigma}$, которая при неверном выборе $X_{ст}$ или способа измерения A_{Σ} составляет десятки и даже сотни процентов. Способы прогнозирования и снижения δc не изучались. Нами разработаны алгоритмы прогнозирования δc [1]. Доказано, что δc не зависит от c_{Σ} . Выведены формулы, позволяющие оптимизировать выбор $X_{ст}$. Правильность прогнозов подтверждена анализом модельных смесей разного состава с использованием спектрофотометрии в УФ, видимой и ИК-области, рефрактометрии и кондуктометрии.

Алгоритм [1] неприменим для объектов с неизвестным набором или соотношением однотипных аналитов. Чтобы снять это ограничение, можно прогнозировать предельные значения δc [2], а затем представлять c_{Σ} в интервальном виде [3]. В отсутствие других факторов, формирующих δc , величина c_{Σ} лежит в границах интервала $K_1 c^* < c_{\Sigma} < K_2 c^*$, где коэффициенты K_1 и K_2 зависят от чувствительности определения аналитов, а также от выбора $X_{ст}$. Выведены формулы, позволяющие вычислять K_1 и K_2 в разных случаях. Неопределенность оценки c_{Σ} тем больше, чем шире «веер градуировок» при определении аналитов данного типа по данной методике. Интервальные оценки c_{Σ} особенно важны для объективной оценки загрязнения окружающей среды, поскольку значения ИП, найденные по стандартным методикам, сильно отличаются от действительных значений c_{Σ} , а соотношения разных X_i в пробах непредсказуемы.

Используя ширину веера как параметр оптимизации, можно подбирать условия анализа неразделенных смесей, природу $X_{ст}$ и способы расчета ИП, не зная индивидуальный состав смеси аналитов в единичных пробах. Реализация этого подхода позволила нам снизить предельную погрешность спектрофотометрической оценки суммарных содержаний фенолов в водах [4] и антиоксидантов в винах до 20% отн. Для более точной оценки c_{Σ} мы рекомендуем использовать многоволновую спектрометрию и многомерные градуировки.

1. Вершинин В.И., Бриленок Н.С., Цюпко Т.Г. //ЖАХ. 2012. Т.67. № 7. С.715.
2. Вершинин В.И., Исаченко Н.А., Кулешова М.П. и др. //ЖАХ. 2013. Т.68, №6.
3. Вершинин В.И., Исаченко Н.А. //Вестник Омского ун-та. 2012. №4. С. 96.
4. Антонова Т.В., Вершинин В.И. //Аналитика и контроль. 2012. Т. 17, № 4. С. 343.

ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ «АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

Бутенко Е.Н., Костенко Е.Е.

*Национальный университет пищевых технологий
01601, г. Киев-33, ул. Владимирская 68, Kostenkoelizaveta@ukr.net*

В Национальном университете пищевых технологий ряд лет ведется подготовка бакалавров и магистров – экологов. Учебный план подготовки этих специалистов не предусматривает преподавание дисциплины «Аналитическая химия», которая является одной из базовых для специалистов подобного профиля. Учитывая это, НУХТ ввел в учебный план подготовки экологов дисциплину «Аналитические методы контроля объектов окружающей среды». Это поможет восполнить данный пробел в подготовке высококвалифицированных специалистов, которые будут заниматься мониторингом объектов окружающей среды, уделяя особое внимание пищевым и биотехнологическим.

Целью дисциплины «Аналитические методы контроля объектов окружающей среды» является сочетание дальнейшего развития общей химической подготовки студента, которая была начата в курсе общей, неорганической, органической и аналитической химии, с приобретением и закреплением практических навыков химического анализа и возможностями их применения для решения конкретных практических задач, связанных с вопросами охраны окружающей среды.

Преподавание дисциплины «Аналитические методы контроля объектов окружающей среды» предусматривает лекционный курс, лабораторный практикум и самостоятельную работу студента. В первой части лекционного курса студент получает теоретические знания по аналитической химии, во второй – изучает практическое использование химических и инструментальных методов анализа в мониторинге объектов окружающей среды (вод, воздуха, грунтов и донных отложений).

В лабораторном практикуме студенты приобретают навыки анализа учебных и реальных объектов природной среды (вод различного происхождения, грунтов и донных отложений, продукции пищевой и фармацевтической промышленности), участвуют в научно-исследовательской работе по созданию новых методик контроля.

Особенностями организации самостоятельной работы студента является выполнение реферативной работы, которая помогает более глубокому и содержательному усвоению как теоретического, так и практического материала, приобретению навыков работы с научной литературой.

Разработка и внедрение билетов и тестов для самоподготовки и контроля знаний студентов в учебный процесс позволяет объективно оценить уровень подготовки будущих экологов.

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ З ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Горайнова Ю.А.

*Донецький національний університет економіки і торгівлі
Імені Михайла Туган-Барановського
83050, Донецьк, вул. Щорса, 31.*

Знання з аналітичної хімії, яка є одним з розділів при вивченні харчової хімії студентами 1 курсу факультету ресторанно-готельного бізнесу, мають велике значення в підготовці фахівців з технології ресторанного господарства, готельно-ресторанної справи.

Аналітична хімія разом з використанням фізичних експериментальних методів лежить в основі контролю якості харчових продуктів. Вона являє собою теоретичну основу найрізноманітніших методів контролю технологічних процесів.

У результаті засвоєння основ аналітичної хімії студент набуває знання щодо різноманітних методів аналізу; навички проведення найпростіших фізико-хімічних розрахунків і експериментів.

На кафедрі хімії Донецького національного університету економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського працюють декілька наукових студентських гуртків, один з яких називається «Хімічні методи дослідження продуктів харчування». За термін роботи цього наукового студентського гуртка об'єктами досліджень були морозиво, халва, печиво, жири, соки, молоко тощо.

Останні три роки наукова студентська робота цього гуртка була спрямована на вивчення можливості використання шовковиці Донецького регіону як харчової добавки в борошняних кондитерських виробках.

Мета цієї роботи – встановити хімічний та мінеральний склад добавок білої та чорної шовковиці, їх вплив на стан білково-протеїназного комплексу, амілолітичну активність пшеничного борошна, стан жирового компонента тіста. Для виконання задач були використані такі методи аналітичної хімії - гравіметричний, титриметричний, спектрофотометричний аналіз, метод атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

Так, вміст вологи, золи в білій та чорній шовковиці Донецького регіону визначали гравіметричним методом; вміст вуглеводів - за методом Бертрана (титриметричний аналіз); вміст аскорбінової кислоти та каротину - за стандартними методиками (титриметричний аналіз). Вміст іонів деяких металів нами було встановлено атомно-абсорбційним методом. Визначення цукроутворюючої здатності (мальтозного числа) борошна з добавками шовковиці проводили титриметричним методом аналізу, а саме методом йодометрії. Вивчення антиоксидантної дії плодів шовковиці чорної та білої проводили прискореним методом з використанням стандартної методики (метод йодометрії), що заснована на вимірюванні величини пероксидного числа.

Проведення таких досліджень дозволяє студентам на практиці засвоїти теоретичні положення аналітичної хімії.

Отже, аналіз будь-якої харчової сировини чи продуктів харчування не можливий без використання різноманітних методів аналітичної хімії.

О ПОДГОТОВКЕ КАДРОВ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

Нужная Т.В.

*Донецкий национальный университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского
83050, Донецк-50, ул. Щорса, 31 fhd@dek.donduet.edu.ua*

Контроль качества продуктов питания является всегда актуальной задачей. Для исследования продуктов питания используется комплексный подход, включающий сенсорные, химические, физико-химические методы анализа. Специалисты, планирующие, организующие и осуществляющие этот контроль, должны иметь хорошую подготовку по всем химическим дисциплинам, а также обладать знаниями о составе, структуре, свойствах объектов исследования – продуктах питания. Подготовка таких выпускников в настоящих условиях непростая задача. Во многих случаях предприятия питания, пищевые производства предпочитают принимать на работу для выполнения анализа сырья и продукции выпускников высших учебных заведений, получивших образование по направлению «пищевые технологии и инженерия». Длительный период времени стандарты подготовки специалистов по этому направлению включали изучение 5 химических дисциплин: неорганической, аналитической, органической, физической и биологической химии. Помимо этого студенты изучали дисциплину «Методы контроля пищевых продуктов». В целом это позволяло подготовить квалифицированных инженеров-технологов пищевых производств и предприятий ресторанного хозяйства, способных в том числе и анализировать качество продуктов питания. В период последующего реформирования образовательных стандартов в процессе введения двухступенчатой подготовки бакалавров-магистров (специалистов) произошло агрегирование курсов. В результате чего в настоящее время будущие инженеры-технологи изучают модуль «пищевая химия» и в вариативной части образовательной программы предусмотрено изучение модулей «физическая химия» и «биологическая химия». В блоке профессионально-ориентированных дисциплин обязательным является изучение модуля «Методы контроля продукции в отрасли».

В целом картина выглядит благополучно. Но с учетом того, что уровень знания химии школьников крайне низок, что при поступлении на направление подготовки «Пищевые технологии и инженерия» наличие сертификата независимого тестирования знаний по химии не является обязательным – процесс адаптации студентов первого курса к восприятию химических знаний крайне проблематичен. А именно на первом курсе подлежит изучению содержательный модуль «Аналитическая химия», являющийся базовым для последующего изучения модуля «Методы контроля продукции в отрасли». В связи с этим преподавателям приходится уделять огромное внимание организации самостоятельной работы студентов, проведению семестровых консультаций, постановке индивидуальных заданий для студентов. Очень часто в течение первого курса индивидуальные задания нацелены на ликвидацию разницы между требуемым и фактическим уровнями школьных знаний химии.

В настоящее время для семестрового консультирования, для помощи в организации самостоятельной работы студентов нами используются виртуальные методы: on-line общение, общение в Skype, ISQ.

СОВРЕМЕННОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ THERMO FISHER SCIENTIFIC

Романов С.Н.

Представительство Intertech Corporation в Украине

83092, Донецк, просп. Лагутенко, 14, офис 214; тел../факс (062) 337-24-56,
(062) 382-60-99, e-mail: intdon@intertech.donetsk.ua
01011, г. Киев, ул. Рыбальская 2, офис 304; тел../факс (044) 230-23-73, (044)
280-92-34, e-mail: intertech@utel.net.ua

Компания Intertech – американская компания, занимающаяся поставками техники для химического анализа, пробоподготовки, гранулометрических исследований, термоанализа и анализа поверхности. Головной офис компании расположен в г. Аткинсон (штат Массачусетс), работа в СНГ организована рядом Представительств, каждое из которых несёт ответственность за определённую территорию Представительство в Украине открылось в 1997 году, на данный момент оно включает два офиса в гг. Киеве и Донецке.

Основная деятельность компании заключается в представительстве интересов концерна Thermo Fisher Scientific – ведущего производителя аналитической техники. Наша компания предлагает полный спектр решений этого производителя для элементного анализа растворов:

- атомно-абсорбционные спектрометры;
- спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (эмиссионные и масс-спектрометры).

Также предлагается оборудование для молекулярного анализа:

- спектрофотометры УФ- и видимой области;
- ИК-Фурье спектрометры Nicolet;
- анализаторы ближней ИК-области;
- спектрометры Рамановского рассеяния;
- ИК-микроскопы.

Кроме этой техники предлагаются различные приборы для термоанализа:

- дифференциальные сканирующие калориметры;
- термогравиметрические анализаторы;
- приборы для реологических исследований;
- динамические механические анализаторы.

Также мы предлагаем оборудование для исследования поверхности и наноструктур.

На все поставляемое оборудование предоставляется гарантия. Инсталляция оборудования, начальное обучение персонала пользователя работе на оборудовании проводится сертифицированными сервис-инженерами, прошедшими обучение на заводе-изготовителе и являющимися сотрудниками компании Intertech (в Украине имеется два сервисных центра в гг. Киеве и Донецке). В штате компании имеется методическая служба, осуществляющая помощь в разработке и внедрении аналитических методик.

СТЕПЕНЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ И ГРАНИЦЫ АДДИТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗБАВЛЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Стецик В.В.

Донецкий национальный университет
83001, Донецк, ул. Университетская, 24; vasylstets@ua.fm

Вопрос о значении степени электролитической диссоциации электролитов при $C \rightarrow 0$ имеет принципиальное значение потому, что бесконечное разведение является определенным стандартным состоянием. Закон аддитивности электропроводности при бесконечном разведении (закон Кольрауша)

$$\Lambda^0(KtA) = \lambda^0(Kt^+) + \lambda^0(A^-) \quad (1)$$

в настоящее время применяют ко всем электролитам, в том числе к слабым кислотам и основаниям, хотя для слабых электролитов он никогда не был подтвержден экспериментально. Теоретическое же обоснование применимости закона Кольрауша к слабым электролитам, связанное с признанием их полной диссоциации при $C \rightarrow 0$, по отношению к слабым кислотам и основаниям силы не имеет, поскольку в нем не учтена самоионизация растворителя. Необоснованно широкое толкование закона аддитивности приводит на практике, в том числе при теоретическом обосновании кондуктометрического метода анализа, к применению значений предельной молярной электропроводности, которые и экспериментально не подтверждены и не согласуются с законом действия масс. В настоящее время назрела потребность в устранении противоречия, содержащегося в вузовском курсе химии, когда расчеты равновесий в очень разбавленных растворах вполне обоснованно проводят на основе закона действующих масс, а при обосновании аддитивности электропроводности действие этого закона в принципиальной части не учитывается.

Строгое применение закона действующих масс, учитывающее самоионизацию растворителя, позволяет уточнить границы аддитивности электропроводности в той части, для которой экспериментальное подтверждение невозможно, с учетом реального состояния растворенного вещества при бесконечном разбавлении. Достаточно слабые нейтральные кислоты (аналогично основания) при $C \rightarrow 0$ диссоциированы далеко не полностью, что ограничивает проявление аддитивности:

$$\Lambda^0(HA) = \alpha_0 \{ \lambda^0(H^+) + \lambda^0(A^-) \} = \frac{K}{K + \sqrt{K_{SH}}} \cdot \{ \lambda^0(H^+) + \lambda^0(A^-) \} \quad (2)$$

Предельные молярные электропроводности многоосновных кислот (оснований) зависят от мольных долей ионов, например, для двухосновной кислоты в общем случае:

$$\Lambda^0(H_2A) = \alpha_0(A^{2-}) \cdot \lambda^0(A^{2-}) + \alpha_0(HA^-) \cdot \lambda^0(HA^-) + \{ 2\alpha_0(A^{2-}) + \alpha_0(HA^-) \} \cdot \lambda^0(H^+) \quad (3)$$

Формы проявления аддитивности для кислот H_2A зависят от соотношения констант кислотной диссоциации и автопротолиза. При $K_2 \gg \sqrt{K_{SH}}$ (при этом тем более $K_1 \gg \sqrt{K_{SH}}$) для кислот типа H_2SO_4 имеет место аддитивность:

$$\Lambda^0(H_2A) = 2\lambda^0(H^+) + \lambda^0(A^{2-}). \quad (4)$$

А при $K_1 \gg \sqrt{K_{SH}}$ и $K_2 \ll \sqrt{K_{SH}}$ молярная электропроводность кислот типа аскорбиновой:

$$\Lambda^0(H_2A) = \lambda^0(H^+) + \lambda^0(HA^-) \quad (5)$$

Для трехосновных кислот предельная молярная электропроводность в общем случае дается выражением, аналогичным (3), но чуть более громоздким, в отдельных случаях она аддитивна. Так, при $K_1 \gg \sqrt{K_{SH}}$, $K_2 \ll \sqrt{K_{SH}}$, $K_3 \ll \sqrt{K_{SH}}$ электропроводность:

$$\Lambda^0(H_3A) = \lambda^0(H^+) + \lambda^0(H_2A^-) \quad (6)$$

Аддитивность такого вида имеет место для кислот типа ванадиевой (орто), в других случаях зависимость $\Lambda^0(H_3A)$ от подвижностей ионов определяется соотношением констант.

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ АМИНОМЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЕ N-ПРОИЗВОДНЫХ

Хома Р.Е.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека

ул. Преображенская, 3, Одесса, 65082

rek@onu.edu.ua, r_khoma@farlep.net

Аминосulьфоновые кислоты, в частности аминометансульфоновая кислота (АМСК) и ее N-производные, могут быть использованы как компоненты буферных растворов Н. Гуда [1], которые нашли широкое применение в биологических и биохимических исследованиях благодаря их приемлемым pK_a , высокой растворимости в воде, минимальной способности к комплексообразованию с ионами металлов.

На основании данных потенциометрического титрования определены значения pK_a АМСК и некоторых ее N-производных и границы pH их буферных водных растворов, а также параметры уравнения Аррениуса для молярной электропроводности (1) водных растворов указанных кислот (таблица).

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

Таблица

Значения pK_a и границы pH буферных растворов АМСК и ее N-производных при 293 К. Параметры уравнения Аррениуса для молярной электропроводности (1) водных растворов

Формула	Соединение	pK_a	$pH_{буф}$	E_A	$\ln A$
	I	5,75	5,50 – 10,24		
	II	7,59	6,95 – 9,55	32,64	26,82
	III	9,98	9,06 – 10,28	35,68	28,07
	IV	8,77	7,66 – 10,41	9,72	18,35
	V	5,55	5,30 – 10,22	8,27	17,93
	VI	5,33	4,52 – 10,19	4,55	17,79

Таким образом, синтезированные нами впервые N-производные АМСК являются эффективными компонентами буферных растворов Н. Гуда.

1. Long R.D., Hiliard N.P., Chhatre S.A. Timofeeva T.V., Yakovenko A.A., Dei D.K., Mensah1 E.A. // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2010. – V. 6, № 31. – doi:10.3762/bjoc.6.31

КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ ЗНАНИЙ ПРОВИЗОРОВ-ИНТЕРНОВ НА ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЯХ НА КАФЕДРЕ ХИМИИ

Глушкова Е.М., Романова Л.А.

Донецкий национальный медицинский университет им. М. Горького
Донецк-3, пр. Ильича,16; biochemistry@dsmu.edu.ua

В 2011 году выпускники фармацевтического факультета Донецкого национального медицинского университета им. М. Горького получили возможность проходить интернатуру по специальности «Общая фармация». В 2011-12 учебном году ДонНМУ осуществил первый выпуск провизоров-интернов.

Интернатура является обязательной формой последипломной подготовки выпускников фармацевтических факультетов медицинских университетов и институтов с целью подготовки специалистов провизоров. Основной целью интернатуры является совершенствование теоретических знаний и практических навыков выпускниками ВУЗа в объеме, необходимом для повышения профессионального уровня и степени готовности их к самостоятельной профессиональной деятельности. На кафедре химии ДонНМУ имени М. Горького интерны проходят подготовку по курсу «Фармацевтический анализ лекарственных средств», для чего сотрудниками кафедры в полном объеме разработано учебно-методическое обеспечение, а именно: учебная программа курса, план семинарских и практических занятий, методические указания к проведению занятий, задания для самостоятельной работы провизоров-интернов на занятиях.

Практические занятия по курсу «Фармацевтический анализ лекарственных средств» имеют следующие этапы: определение исходного уровня знаний (решение тестовых заданий исходного уровня); самостоятельная работа провизоров-интернов (решение ситуационных и расчетных задач); анализ самостоятельной работы под руководством преподавателя; текущий тестовый контроль на занятии (если он предусмотрен программой). Для объективного оценивания самой важной части занятия – самостоятельной работы – выделены этапы, по которым ставится оценка за работу. Этапы сформированы на основе типовых задач деятельности и навыков по дисциплине.

Оценка «отлично» ставится провизору-интерну, который досконально владеет теоретическими вопросами; владеет методиками количественного определения, идентификации лекарственных веществ, определения примесей; умеет решать вопросы хранения с учетом совместимости компонентов прописи; выбирает оптимальные методы контроля качества лекарств; умеет обосновывать применение лекарственных веществ в медицине. Практически без ошибок демонстрирует необходимые умения и знания. При решении тестов текущего контроля имеет до 10% ошибочных тестов.

Оценка «хорошо» допускает до 25% ошибочных тестов, оценка «удовлетворительно» до 40%. Оценка «неудовлетворительно» ставится интерну, который при текущем контроле допустил более 40% ошибочных тестов.

Разработаны критерии оценивания теоретических знаний и практических умений провизоров-интернов на занятиях очной части интернатуры по курсу «Фармацевтический анализ лекарственных средств», утвержденные методическими комиссиями фармацевтического факультета и факультета интернатуры и последипломного образования.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕСТОВОГО ОБРАЗЦА НАТРИЯ ГИДРОКАРБОНАТА ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТОДОМ ИНДИКАТОРНОГО ТИТРОВАНИЯ ДЛЯ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА.

Леонтьев Д.А., Денисенко Н.В., Дорунда И.М.

Государственное предприятие «Украинский научный фармакопейный центр качества лекарственных средств»

Харьков 61085, ул. Астрономическая, 33, ogf@phukr.kharkov.ua

Сегодня в области фармацевтических стандартных образцов актуальным и перспективным направлением является аттестация тестовых образцов (ТО) контроля качества работы лаборатории. Так как система управления качеством работы лаборатории должна систематически оцениваться, то элементом такого внутреннего оценивания и являются ТО, применение которых позволяет определить правильность работы приборов, пригодность реактивов, компетентность персонала, т.е. всех составляющих, необходимых для получения достоверных результатов анализа лекарственных препаратов; а также своевременно выявить наличие имеющихся и потенциальных проблем.

Для решения поставленной задачи был изучен и аттестован ТО натрия гидрокарбоната для количественного определения методом индикаторного титрования.

В качестве определяемых характеристик были выбраны:

– соответствие нормирования содержания основного вещества требованиям монографии;

– точность установки титра;

– оценка неопределенности анализа;

– отклонение от аттестованного значения.

Для получения корректных результатов необходимо соблюдать требования ГФУ и надлежащей лабораторной практики.

Испытания проводятся в условиях методики количественного определения монографии Европейской фармакопеи «sodium hydrogen carbonate».

Результаты считаются удовлетворительными, если неопределенность анализа не превышает 1.0%, содержание натрия гидрокарбоната в пределах от 99.0% до 101.0% и отклонение от аттестованного значения не превышает 1.0%. В противоположном случае результаты считаются неудовлетворительными.

**Секція «Спектроскопічні та
спектральні методи аналізу»**

ГИБРИДНЫЙ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТОВ

Алемасова А.С., Алемасова Н.В.

Донецкий национальный университет

ул. Университетская, 24, 83001, Донецк; alemasovaa@gmail.com

В гибридном экстракционно-атомно-абсорбционном методе органический экстракт является новой аналитической формой, генерирующей аналитический сигнал. Непосредственный анализ экстрактов в электротермическом атомизаторе осложнен рядом помех. Выявлены факторы, влияющие на чувствительность и сходимость результатов измерения аналитического сигнала в экстрактах хелатов Cd(II), Pb(II), Bi(III), Sb(III), Cr(VI) с S,S- и N,O-донорными органическими лигандами (пирролидиндитиокарбамат, дифенилкарбазид), а также ионных ассоциатов хлоридных ацидокомплексов Cd(II), Sb(III,V), Bi(III) с хлоридом три-н-октиламмония и бриллиантовым зеленым.

При оптимизации всех параметров чувствительность и сходимость гибридного ЭТААС метода определяются природой экстрагируемого металла: для легколетучих элементов (например, Cd, Pb) эти параметры существенно не различаются для экстрактов и водных растворов; для гидридо- и карбидообразующих элементов (например, Sb, Bi и Cr) чувствительность и сходимость для экстрактов хуже. Для экстрактов пирролидиндитиокарбаматов Sb(III), Pb(II), Bi(III), Cd(II) отмечена взаимосвязь изменения чувствительности определения в экстрактах по сравнению с водными растворами с разницей температур разложения экстракционного реагента и комплекса. Чем ближе температуры разложения реагента и экстрагируемого комплекса, тем ближе чувствительность определения элементов в экстрактах и водных растворах. Преждевременное разложение реагента и испарение продуктов его пиролиза приводит к выносу частиц аналита из печи и его потерям. Запоздалое разложение реагента, вероятно, уменьшает восстановительные свойства аналитической зоны. Испарение с платформы устраняет временную неизотермичность печи и отмеченная корреляция не наблюдается.

Отмечаемое в водных растворах депрессирующее влияние хлоридов на аналитический сигнал Cd, Sb, Cr в органических экстрактах практически полностью устраняется. Сульфаты оказывают депрессирующее влияние на сигналы кадмия и сурьмы. При атомизации экстракта комплекса хрома с дифенилкарбазидом с использованием двухфазной водной системы серная кислота, которая добавляется для создания оптимальной кислотности, удаляется из печи на стадии пиролиза и практически не влияет на абсорбционность хрома. Термодинамическим моделированием, рентгенофазовым, кинетическим, дериватографическим и атомно-абсорбционным методами исследованы высокотемпературные процессы образования свободных атомов Cd, Pb, Bi, Sb, Cr при атомизации экстрактов.

Для улучшения метрологических характеристик гибридного ЭТААС метода определения гидридообразующих (Sb, Bi) и карбидообразующего (Cr) элементов использованы химические модификаторы. Сформулированы основные требования к химическим модификаторам экстрактов, предложены эффективные химические модификаторы для улучшения чувствительности и сходимости ЭТААС определения этих элементов в экстрактах и предложены схемы действия исследуемых модификаторов.

НОВЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ЗОНД НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ(III) ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АФФИНИТЕТА К ДНК АМИНОАЛКОКСИФЛУОРЕНОНОВ

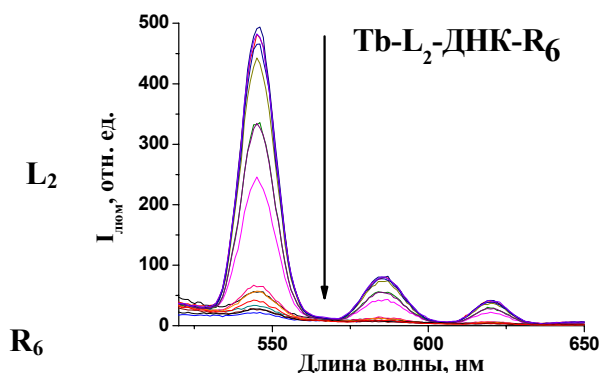
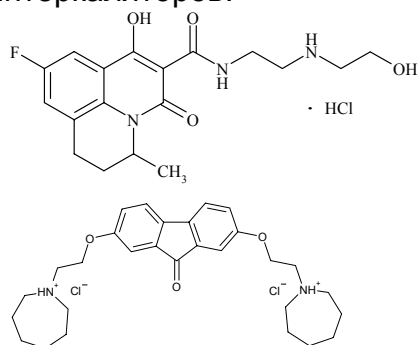
Антонович В.П., Егорова А.В., Леоненко И.И., Скрипинец Ю.В.,
Витюкова Е.О., Александрова Д.И.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины
г. Одесса, Лютдорфская дорога, 86 yegorova@interchem.com.ua

Наряду с органическими зондами для определения ДНК широко применяются комплексные соединения лантанидов. Ранее нами показана принципиальная возможность использования комплексных соединений ионов лантанидов для люминесцентного определения ДНК и изучения аффинитета к нуклеиновым кислотам некоторых лекарственных препаратов (в частности, амиксина) вместо органического зонда этидия бромид (ЭБ), обладающего канцерогенными свойствами.

В этой работе в качестве возможных новых люминесцентных зондов изучены комплексы Tb(III) с рядом производных 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты (L₁₋₈). Полученные комплексные соединения Tb(III) отвечают основным требованиям, предъявляемым к люминесцентным зондам в биоанализе: фотостабильность; хорошая водорастворимость; отсутствие токсичности; высокая интенсивность люминесценции; возможность элиминирования фонового излучения (большой стоксов сдвиг, временная дискриминация люминесцентного сигнала в микросекундном временном диапазоне).

Установлено, что в присутствии ДНК увеличивается I_{люм} комплексов Tb(III)-L_{2,5,7,8} (в 10,8; 6,7; 8,4 и 9,1 раз, соответственно). В дальнейшей работе в качестве зонда предложен комплекс Tb(III)-L₂, для которого методом конкурентного люминесцентного титрования с ЭБ определена константа связывания с ДНК (lg K_{Tb-L2} = 6.42±0.03), значение которой типично для интеркаляторов.



Введение в систему Tb(III)-L₂-ДНК аминоалкоксифлуоренонов (АФ, R₁₋₆), обладающих высокой иммуностимулирующей активностью, приводит к тушению люминесценции, что свидетельствует о замещении интеркалятором (АФ) флуоресцирующей молекулы комплекса-зонда Tb(III)-L₂ и связывании АФ с ДНК. Значения логарифмов констант связывания АФ с ДНК, определенные нами с использованием традиционного зонда (ЭБ) и предложенного в этой работе (Tb(III)-L₂), удовлетворительно согласуются. Это подтверждает целесообразность применения нового люминесцентного зонда на основе

комплекса Tb(III)-L₂ для изучения аффинитета к ДНК новых противовирусных веществ.

ВИЗНАЧЕННЯ ОКСИГАЛОГЕНІДІВ КІНЕТИЧНИМ МЕТОДОМ ЗІ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЮ ДЕТЕКЦІЄЮ АНАЛІТИЧНОГО СИГНАЛУ

Базель Я. Р.^{1,2}, Шепя І.Ю.^{1,2}

¹*Кафедра аналітичної хімії, Ужгородський національний університет,
вул. Підгірна 46, 88000, Ужгород*

²*Університет П. Й. Шафаріка в Кошице,
вул. Мойзесова 11, SK 04154 Словаччина, Кошице
bazel1956@mail.ru*

Актуальність проблеми визначення оксигалогенідів на даний час підтверджується їх широким використанням в харчовій промисловості, медицині та піротехніці. Однак це може призвести до екологічних проблем, дані речовини можуть потрапляти до організму людини і завдавати шкоду її здоров'ю.

Наразі відомі різні методи визначення оксигалогенідів, серед яких потенціометричні, хроматографічні, спектрофотометричні та ін. Одним з найбільш поширених є метод, що базується на їх здатності у кислому середовищі вступати в окисно-відновні взаємодії з йодидом і наступним генеруванням йоду. Однак у зв'язку з неоднаковою швидкістю процесу генерації йоду для різних оксигалогенідів, класичні способи вимірювання у кюветах є мало придатними. Нами показана ефективність використання імерсійного оптоволоконного зонду, який дозволяє контролювати величину аналітичного сигналу без використання кювет в режимі *in situ* в потоці і часі.

Суть кінетично-спектрофотометричного визначення полягає у використанні різниці у швидкості протікання окисно-відновних реакцій для різних оксианіонів. Досліджено вплив кислотності середовища, концентрації йодид-іонів на швидкість протікання реакції та інтенсивність аналітичного сигналу. Кислотність середовища є вирішальним фактором впливу на кінетику процесу. Наприклад, для йодату та періодату кислотність середовища практично не впливає на швидкість протікання реакції, але змінює інтенсивність сигналу. Швидкість реакції для бромату є значно нижчою і аналітичний сигнал реєструється лише при високій концентрації кислоти в реакційному середовищі. В той же час хлорати за таких умов йод не виділяють. Це дає можливість визначати вміст оксианіонів у сумішах. Одержано градувальні графіки, розраховано їх метрологічні характеристики.

Досліджено можливості підсилення аналітичного сигналу за допомогою основних барвників, які здатні утворювати іонні асоціати з трийодид-аніонами, сформульовані критерії підбору основних барвників для непрямого кінетично-спектрофотометричного визначення оксианіонів.

Робота підтримана Грантовою Агенцією VEGA (проект 1/1096/12) Словацької Республіки та Міжнародним Вішеградським фондом

ВИКОРИСТАННЯ ОПТИЧНОГО ЗОНДУ ДЛЯ IN SITU СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИХ ВИЗНАЧЕНЬ

^{1,2}Базель Я.Р. , ¹Антал І.П., ¹Белицький П., ¹ReĽlo M., ¹RengeviĽov S.,
^{1,2}Шепа І.Ю.

¹Університет П.Й.Шафаріка в Кошице,
вул. Мойзесова 11, SK 04154 Словаччина, Кошице

²Кафедра аналітичної хімії,
Ужгородський національний університет,
вул. Підгірна 46, 88000, Ужгород
bazel1956@mail.ru

Використання кювет у спектрофотометричному аналізі є стандартним елементом більшості методик. Та це може нести за собою ряд недоліків та незручностей. Наприклад, обмеження при спектрофотометричному титруванні, неможливість дослідження швидких кінетичних процесів, які вимагають детекцію сигналу одразу після додавання реагентів та ін. Також використання кювет унеможлиблює реалізацію спектрофотометричного аналізу з паралельним використанням додаткового обладнання: магнітні мішалки, потенціометричні сенсори, термодетектори та ін.

«Маленькою революцією» при вирішенні таких проблем спектрофотометричного аналізу може стати використання оптичних зондів. Реалізація концепції оптичних зондів базується на використанні гнучких фібергласових волокон, які проводять оптичний сигнал від спектрофотометру до «комірки», де власне і відбувається процес вимірювання. Оптичні зонди створені для забезпечення можливості вимірювання in situ та в режимі on line і є сумісними передусім зі спектрофотометрами з детекторами на основі діодового поля.

За допомогою оптичного зонду Hellma було досліджено протолітичні властивості основних барвників, встановлені їх основні спектрофотометричні та протолітичні характеристики. Важливою в аналітичному плані є можливість оцінювати зміну перебігу протолітичних перетворень барвників при утворенні ними йонних асоціатів з простими або металокомплексними аніонами. Також показана ефективність використання оптичних зондів для кінетично-спектрофотометричного визначення молібдену, вольфраму, ренію, йодатів, періодатів, броматів та ін.

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРЕПАРАТАХ

Юрченко О.И., Осипов А.В., Добриян М.А., Черножук Т.В.
*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61022.
michail.a.dobriyan@univer.kharkov.ua*

В настоящее время фармацевтические предприятия Украины стремятся привести существующие производственные процессы в соответствие международным стандартам надлежащей производственной практики (GMP). Данные стандарты предъявляют высокие требования к обеспечению качества лекарственных средств при их разработке, производстве и контроле.

Инъекционный препарат никотиновой кислоты является известным противопелларгическим средством, применяющимся для восполнения дефицита никотиновой кислоты в организме.

Для определения содержания никотиновой кислоты существует методика, описанная в Государственной Фармакопее Украины (ГФУ), которая предусматривает титрование никотиновой кислоты раствором NaOH. Методика спектрофотометрического количественного определения в ГФУ отсутствует. В соответствии с требованиями GMP относительно валидации аналитических методик, в том случае, если используемые методики контроля качества лекарственных препаратов не включены в ГФУ, Европейскую Фармакопею или в другую соответствующую Фармакопею, они должны пройти валидацию. Требования относительно валидации методик и используемого оборудования также предложены в директивах, касающихся надлежащей лабораторной практики, принятых Европейским парламентом в 2004 году. Валидацию методик следует проводить с учётом характеристик, приведенных в международных директивах, а также ГФУ. Объём аналитической валидации должен зависеть от типа аналитической методики.

Таким образом, целью данной работы стало экспериментальное доказательство того, что данная спектрофотометрическая методика применима для количественного определения содержания никотиновой кислоты в инъекционных препаратах.

В настоящей работе исследованы следующие метрологические характеристики методики количественного определения лекарственного препарата «Никотиновая кислота – Здоровье» (раствор для инъекций 10 мг/мл по 1 мл в ампулах): линейность, правильность, прецизионность, внутрिलाбораторная прецизионность и специфичность.

Показано, что данная методика может применяться для количественного определения никотиновой кислоты в инъекционном препарате «Никотиновая кислота – Здоровье» с допуском содержания действующего вещества $\pm 5\%$.

Методика позволяет постоянно и надёжно получать воспроизводимые результаты.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ СОРБЕНТОВ-КОНЦЕНТРАТОВ В СОРБЦИОННОМ ЭТААС ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Басенкова В.Л., Алемасова А.С.

Донецкий национальный университет

ул. Университетская, 24, 83001, Донецк; alemasovaa@gmail.com

Определение микроколичеств тяжелых металлов в различных природных средах и промышленных объектах является трудной аналитической задачей, решение которой связано с применением гибридных методов анализа. Сорбционное концентрирование на твердых сорбентах различной природы широко применяется в ЭТААС определении следовых количеств металлов. Внесение суспензии с сорбированным на частицах дисперсной фазы аналитом непосредственно в электротермический атомизатор, минуя стадию десорбции, в настоящее время представляется более рациональным и эффективным. При этом особое внимание уделяется получению стабильных суспензий, не расслаивающихся в условиях определения. Нами изучено влияние природы стабилизатора и дисперсной фазы, характера поверхности последней и ее фракционного состава на устойчивость суспензий сорбентов-концентратов. В качестве сорбентов взяты графит, сульфуголь, остаточный бурый уголь (ОБУ), а также ОБУ, модифицированный различными добавками – абрикосовые косточки, шелуха семечек, древесные опилки, кукурузные початки и ореховая скорлупа. Такой выбор обусловлен тем, что при ЭТААС определении металлов в исследуемом диапазоне длин волн углеродсодержащие сорбенты имеют значительно меньшее неселективное поглощение по сравнению с другими сорбентами. В качестве стабилизаторов в работе использованы карбоксиметилцеллюлоза, гуммат, глицерин, желатин и полиэтиленгликоль. Устойчивость суспензий изучали методами высоты осветленного слоя и седиментационного анализа.

Установлено, что лучшим стабилизирующим действием обладает глицерин, имеющий наименьшее неселективное поглощение в электротермическом атомизаторе. Стабильность суспензий может быть достигнута и за счет равномерного распределения частиц дисперсной фазы по всему объему суспензии, а значит зависит от размера ее частиц. В связи с этим было изучено влияние фракционного состава дисперсной фазы на стабильность суспензий и установлено, что одним из условий устойчивости водноугольных суспензий является наличие в ней частиц трех фракций: грубо-, средне- и тонкодисперсной в диапазоне 0-300 мкм.

Влияние природы дисперсной фазы на стабильность суспензий с различными сорбентами изучено в присутствии глицерина в качестве стабилизатора. Показано, что природа сорбента не является определяющим фактором при получении устойчивых суспензий. При изучении механизма взаимодействия стабилизатора с поверхностью сорбента на примере глицерина, этиленгликоля и этанола установлена зависимость прочности адсорбционных слоев стабилизатора на поверхности частиц от числа гидроксильных групп в его молекуле. Т.о. стабильность суспензий при сорбционном ЭТААС определении металлов зависит как от природы стабилизатора, так и от оптимального фракционного состава дисперсной фазы.

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА С МИКРОЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Алемасова Н.В., Бабенко Н.В., Алемасова А.С.

Донецкий национальный университет

вул. Університетська, 24, 83001, Донецьк; alemasovaa@gmail.com

Атомно-абсорбционный анализ является селективным методом определения золота в различных объектах. Прямому электротермическому атомно-абсорбционному определению золота мешают значительные количества железа и некоторых других элементов, которые часто присутствуют в анализируемых пробах (рудах, породах, лом и отходах). Устранить некоторые из матричных проблем позволяет использование концепции температурно-стабилизированной печи с платформой. Но эти приемы не всегда позволяют устранить возникающие при анализе реальных образцов проблемы.

При определении золота используют различные методы концентрирования. Одним из таких приемов является жидкостно-жидкостная экстракция. Экстракция позволяет проводить относительное и абсолютное концентрирование разных элементов. Однако классическая жидкостно-жидкостная экстракция имеет существенные недостатки – это использование больших объемов токсичных органических растворителей, проблему утилизации которых затем необходимо решать. Микроэкстракционное концентрирование, особенно с диспергированием экстрагента, является экономически и экологически более выгодным методом концентрирования. Оно позволяет проводить высокоэффективное концентрирование с использованием микролитровых количеств экстрагента за нескольких минут.

Для повышения селективности и чувствительности атомно-абсорбционного определения золота в присутствии больших количеств железа предложено микроэкстракционное концентрирование золота в виде ионного ассоциата AuCl_4^- с катионом бриллиантовым зеленым с дисперсией экстрагента. Установлены оптимальные условия проведения микроэкстракции – двухкратная экстракция ионного ассоциата хлоридного ацидокомплекса Au(III) с катионом бриллиантовым зеленым 1 мл раствора хлороформа в ацетоне (0,06 мл/мл), центрифугирование в течение 2 мин при скорости вращения 1500 об/мин, допустимое содержание железа(III) 10 мг/мл.

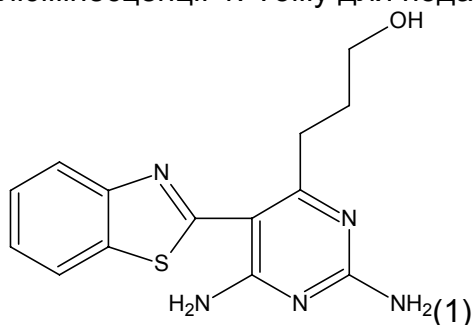
Электротермическое атомно-абсорбционное определение золота проводили непосредственно в органическом экстракте. Максимально допустимая температура на стадии пиролиза составляет 700°C, характеристическая масса 20 пг, сходимост ь измерения аналитического сигнала S_r 0,15.

Разработана экстракционно-атомно-абсорбционная методика определения следовых количеств золота в осадочной горной породе и полиметаллической руде. Определение золота можно проводить в присутствии больших количеств железа (10^6 -кратный избыток по отношению к содержанию золота), предел обнаружения золота составляет $1.5 \cdot 10^{-6}\%$, (при навеске 0.5 г, объем минерализата пробы 25 мл, концентрирование 42), методика не предусматривает использование больших объемов органических растворителей.

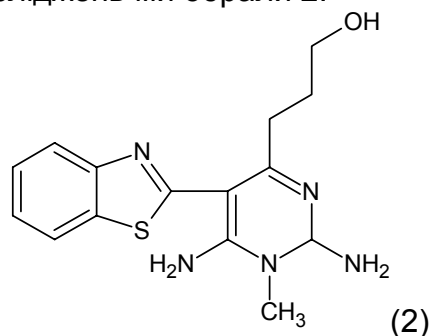
2,6-ДИАМІНОПІРИМІДИНИ ДЛЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ

Воловенко О.Б., Линник Р.П., Запорожець О.А., Мілохов Д.С., Хиля О.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; ovolovenko@ukr.net

Для визначення платинових металів (ПМ) застосовують такі фізичні та фізико-хімічні методи аналізу, як мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП), атомно-емісійна спектроскопія з ІЗП, нейтроно-активаційний аналіз, тощо. Однак їх застосування для рутинного аналізу обмежене високою вартістю обладнання та обслуговування. Не поступається щодо чутливості та вибірковості, однак є більш доступним – люмінесцентний метод. Для визначення платини(II) відомий метод низько-температурної люмінесценції, який базується на здатності Pt(II) випромінювати світло при 77К. Однак процедура аналізу передбачає наявність додаткового обладнання для охолодження зразка. Тому пошук нових органічних реагентів, придатних для визначення платинових металів люмінесцентним методом, залишається актуальним завданням сучасної аналітичної хімії. Відомо, що благородні метали мають високу спорідненість до органічних реагентів, що містять донорні атоми нітрогену або сульфуру. Нами було досліджено люмінесцентні та хіміко-аналітичні властивості похідних 2,6-діамінопіримідину – 3-[2,6-діаміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл-4-піримідиній)]-1-пропанол (1) та 3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл-2-метиламіно-4-піримідиній)]-1-пропанол (2). Спектри люмінесценції в ізопропанолі 1 і 2 мають смугу поглинання з максимумом при 410 нм. Підготовка об'єктів, що містять платинові метали, передбачає переведення їх у розчин дією соляної кислоти. Тому нами було досліджено вплив HCl на люмінесценцію 1 і 2. Встановлено, що додавання 10 мкМ призводить до повного гасіння люмінесценції 1. Тому для подальших досліджень ми обрали 2.



3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл-2-метиламіно-4-піримідиній)]-1-пропанол



3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл-2-метиламіно-4-піримідиній)]-1-пропанол

При додаванні Pt(II) та Pd(II) до розчину 2 спостерігається гасіння його люмінесценції. На підставі проведених досліджень розроблено методику визначення платини(II) та паладію(II) люмінесцентним методом. МВ розрахована за 3s критерієм і становить 0,2 та 0,15 мкмоль/л відповідно. Лінійність градувального графіка зберігається у межах 0-40 мкмоль/л. Методом Бента та Френча встановлено, що 2 утворює з платиною(II) комплекс складу 1:1, константа становить $5,6 \cdot 10^5$.

Апробацію розробленої люмінесцентної методики визначення платини(II) проводили на алюмоплатиновому каталізаторі. Методика характеризується задовільною точністю та відтворюваністю.

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ РУТИНУ З ДЕЯКИМИ ПЛАТИНОЇДАМИ

Врублевська Т.¹, Михалина Г.², Врублевська К.¹

¹Кафедра аналітичної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,

²Кафедра хімії, Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного, вул. Гвардійська, 32, 79012, Львів, Україна
galyna_myhalyna@yahoo.com

Флавоноїди, для яких характерні електронно-донорні властивості, часто вступають у реакції комплексоутворення з іонами металів, зокрема і платинових [1-3]. Будова утворених комплексів залежить від природи металу, іони якого вступають у взаємодію, від розподілу електронної густини в ліганді, тобто від величини заряду на атомах кисню, а також від положення та кількості гідроксильних груп у його структурі. Спектрофотометричні характеристики комплексних сполук метал-флавоноїд використовуються для детальнішого вивчення механізмів біологічної активності поліфенолів, для їх визначення у рослинній сировині, готових лікарських препаратах, а також як аналітичні форми для кількісного визначення металів у складних об'єктах.

Нами встановлено, що при спектрофотометричному визначенні ряду платинових металів за допомогою флавоноїдів метрологічні характеристики методик суттєво відрізняються в залежності від вибору реагента, а саме від його будови. Тому, для підтвердження таких припущень, ми дослідили взаємодію іонів платинових металів ще з одним представником поліфенольної групи – з рутином, у якого заміщена 3-ОН⁻-група, а утворення координаційних зв'язків за його участі найчастіше відбувається по С=О- та 5-ОН⁻-групах, відповідно до літературних даних [1, 4].

Як показали результати експериментальних досліджень кверцетин-3-рутинозид за кімнатної температури (18-23°C) вступає у взаємодію з іонами осмію(IV), рутенію(IV), іридію(III) та родію(III), слабше з іонами платини(IV) у слабкислому середовищі. Електронні спектри світлопоглинання рутину характеризуються максимумом абсорбції при 350 нм, тоді як для досліджуваних комплексів спостерігається поява плеча світлопоглинання у видимій ділянці спектра. Для сполуки родій(III)-рутин характерна смуга із максимумом абсорбції при 300 нм, подібно як і при його взаємодії з морином та кверцетином. Досліджено вплив аніонів солей натрію на утворення забарвлених продуктів у досліджуваних системах, а також можливість кількісного визначення металів платинової групи з використанням рутину як спектрофотометричного реагента.

1. Malešev D. Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions / D. Malešev and V. Kuntić // J. Serb. Chem. Soc. – 2007. – Vol.72. – No 10. – P.921-939.

2. Rydchuk M. Osmium assay in fixatives and stained rat tissues by means of acid and o, o'-dihydroxy substituted monoazo dyes and some flavonoids / M. Rydchuk, G. Mykhalyna, O. Dobryanska, O. Korkuna, T. Vrublevska // Central European Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 9 (5). – P. 886-895.

3. Balcerzak M. Morin as a spectrophotometric reagent for gold / M. Balcerzak, E. Swiecicka // J. Anal. Chem. – 2006. – Vol.61, No.2. – P.119-123.

4. Uivarosi V. Synthesis, spectral and thermal studies of new rutin vanadyl complexes / V. Uivarosi, S. Barbuceanu, V. Aldea et al. // Molecules. – 2010. – Vol. 15. – P. 1578-1589.

БРОМТИМОЛОВЫЙ СИНИЙ – РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИД-ИОНОВ

Гайдук О.В.

НТК “Институт монокристаллов” НАН Украины,
просп. Ленина, 60, г. Харьков, 61001, gayduk@isc.kharkov.com

Известно, что свойства монокристаллов иодида цезия существенно зависят от примесного состава. Присутствие даже незначительных концентраций кислородсодержащих анионов (OH^- , CO_3^{2-}) приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик всех щелочно-галогидных кристаллов. Возникает необходимость контроля содержания анионных примесей щелочного характера в кристалле. Применяемые для этой цели химические методы основаны на определении щелочности его водного раствора. В данной работе проведены исследования по спектрофотометрическому определению ионов OH^- в растворах иодида цезия, которые позволяют оценить уровень содержания основных примесей в кристаллах CsI.

Для фотометрического определения примесей основного характера в иодиде цезия подходят индикаторы, переход окраски которых лежит в области рН 5.5–7.5. Ранее для этой цели использовались только одноцветные кислотно-основные индикаторы, например, *n*-нитрофенол. Мы предложили применить для этой цели двухцветный индикатор – бромтимоловый синий (3,3'-дибромтимолсульффталеин), который, в отличие от бромксиленолового синего или бромфенолового красного, имеющих переход окраски в той же области рН, хорошо растворяется в воде.

Измерения рН наиболее правильны в непосредственной близости к показателю индикатора pK_{ind} . В этой области небольшое изменение рН вызывает значительное изменение окраски вследствие значительного смещения равновесия реакции диссоциации. Поэтому лучше использовать индикаторы с узким интервалом рН перехода окраски. В этом смысле бромтимоловый синий (БТС) предпочтительнее *n*-нитрофенола. Преимуществом БТС является и то, что испытуемый и контрольный растворы поглощают в разных областях спектра. При использовании *n*-нитрофенола и испытуемый, и контрольный раствор имеют желтую окраску, отличающуюся только интенсивностью. Кроме того, оптическая плотность растворов с бромтимоловым синим стабильна в течение 60 мин, в то время как с *n*-нитрофенолом она все время растет, вероятно, из-за окисления иодид-иона кислородом воздуха с образованием иода.

В качестве стандарта для построения градуировочного графика использовали карбонат натрия. Раствор хорошо хранится, не поглощает CO_2 из воздуха, не требует проверки концентрации, в отличие от раствора щелочи.

Проведенные исследования были использованы при разработке методики определения примесей основного характера в иодиде цезия, основанной на растворении навески образца в растворе бромтимолового синего с последующим измерением светопоглощения раствора при 620 нм. Проверка методики способами «введено–найдено» и варьирования навесок показала ее правильность и отсутствие систематических погрешностей. Массовая доля гидроксид-ионов, соответствующая нижней границе определяемых содержаний, отвечает $5 \cdot 10^{-6} \%$.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ МОЛИБДЕНА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ЙОДИДА ЦЕЗИЯ И СИНТЕТИЧЕСКОГО КОРУНДА

Гудзенко Л.В.

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, просп. Ленина, 60, Харьков,
Украина, gudzenko@isc.kharkov.com*

В последние годы разрабатываются и исследуются различные перспективные материалы – йодид цезия, синтетический корунд, – в состав которых входят активирующие добавки, которые могут существенно изменить функциональные свойства монокристалла. В качестве добавки успешно применяется, в частности, молибден. Содержание активатора в анализируемых системах может изменяться от $6 \cdot 10^{-4}$ до 1% мас.

Обобщены результаты исследований спектрофотометрических методов определения микрограммовых количеств молибдена с целью использования их для контроля содержания молибдена в монокристаллах $\text{CsI}(\text{Mo})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Mo})$. Найдены оптимальные условия переведения в раствор анализируемых веществ. Для $\text{CsI}(\text{Mo})$ применили разложение серной кислотой; растворение солей, полученных после удаления йода, в растворе серной кислоты. Для разложения $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Mo})$ применили растворение образцов в растворе серной кислоты после сплавления их с метаборатом лития.

Одними из наиболее простых и информативных методов количественной оценки молибдена являются спектрофотометрические методы. В монокристаллах $\text{CsI}(\text{Mo})$ или $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Mo})$ определение содержания молибдена проводили в виде тиоцианатного комплекса молибдена(V) в присутствии ацетона, стабилизирующего окрашенное соединение комплекса и повышающего чувствительность спектрофотометрического определения. Чаще всего степень окисления молибдена равна +6, но он восстанавливается до степеней окисления от +5 до +2 в зависимости от восстановителя и условий восстановления. В слабокислых растворах восстановители восстанавливают молибдаты до молибденовой сини, количественное восстановление Mo(VI) до Mo(V) трудно контролировать. Найдены восстановитель и оптимальные условия восстановления Mo(VI) до Mo(V) . Найдена среда, в которой окраска тиоцианатного комплекса молибдена(V) устойчива.

Известно, что молибден принимает участие в образовании как комплексов, так и ассоциатов. Предложен экстракционно-спектрофотометрический метод определения молибдена в монокристаллах $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Mo})$ при содержании активатора от $6 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ % мас. Определение основано на образовании ионного ассоциата тиоцианат-иона с катионным ПАВ цетилтриметиламмоний бромидом и Mo(V) и измерении оптической плотности хлороформного раствора окрашенного соединения.

Методики проверены по способу “введено-найденно” на искусственных смесях и модельных растворах.

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКИХ СРЕД НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ СОЕДИНЕНИЙ Eu(III) и Tb(III)

Мешкова С.Б., Дога П.Г.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога 86, г. Одесса, Украина
s_meshkova@ukr.net*

Неослабевающий интерес к соединениям лантанидов (Ln), проявляющих интенсивную узкополосную f-f-люминесценцию в видимой (Pr, Sm, Tb, Dy, Tm) и ИК (Nd, Yb, Er) областях спектра, обусловлен их широким применением в качестве люминесцентных зондов в биологии и медицине, анализе лекарственных препаратов, при высокочувствительном определении одних Ln в присутствии других, а в последние десятилетия – использованием их в качестве органических излучающих слоев в электролюминесцентных устройствах (ОЭЛУ).

При разработке методов определения Ln(III) в разных объектах приходится сталкиваться как с концентрационным тушением люминесценции в растворах комплексов, так и с мешающим влиянием Ln-тушителей (Nd, Ho, Er, Yb) или посторонних элементов, таких как Cu(II), Fe(III). В основе этих влияний лежит также процесс диффузии молекул в растворе, при столкновении которых происходит безызлучательный перенос энергии от возбужденной молекулы комплекса к невозбужденной молекуле этого же комплекса Ln(III) или к ионам d-металлов.

Поскольку в вязких средах диффузия молекул снижается, можно было предположить увеличение интенсивности люминесценции за счет снижения безызлучательных потерь энергии. В качестве вязких сред использованы растворы водорастворимых полимеров (ВРП): поливинилового спирта (ПВС), метил- и карбоксиметилцеллюлозы (МЦ, КМЦ), камеди ксантана (КК), содержащих разное число функциональных групп (–ОН, >C=O, –COOH), с которыми возможна координация ионов Ln(III), и имеющих различные формы молекул в растворе.

На примере комплексов Ln(III), в том числе широко используемого в аналитической практике Eu(TTA)₃, показано, что наблюдаемый для водного раствора изгиб градуировочного графика, при концентрации Eu(III) = 2·10⁻⁶ моль/л в растворе 0,6% МЦ устраняется и график прямолинеен в интервале 1·10⁻⁶ ÷ 1·10⁻⁵ моль/л.

Влияние Ln-тушителей (Ho, Er) и Cu(II), вводимых в раствор комплекса Eu(III) или Tb(III), в вязких растворах ВРП полностью не устраняется, однако при этом интенсивность люминесценции раствора возрастает в несколько раз, что может оказаться более эффективным, чем разбавление раствора пробы.

ВИЗНАЧЕННЯ ГАЛІЮ І ТАЛІЮ У ЗОЛОШЛАКОВИХ ВІДХОДАХ

Дмитрук Н.П.

Донецький національний університет,
вул. Університетська, 24, 83001, Донецьк, Україна, dmitrukната@mail.ru

Вивчення вмісту елементів-домішок у продуктах переробки вугілля є актуальним у зв'язку з розробкою безвідходних та екологічно безпечних технологій. Необхідні дані як з токсичних елементів, до яких відноситься талій, так і цінних (галій). При термообробці вугілля талій та галій, хімічно зв'язані з органічною речовиною, можуть виноситись із зони високих температур в складі газоподібних сполук разом з дрібними частками і конденсуватись на їх поверхні, що дозволяє отримати (у вигляді побічних продуктів) зольні виноси («зола-уноса»), збагачені галієм і талієм. В місцях використання золи вугілля сполуки цих елементів вивільнюються та накопичуються у ґрунтах та донних відкладеннях поблизу ТЕС.

Визначення галію та талію за допомогою електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії відповідає вимогам за чутливістю, але має труднощі, пов'язані зі спектральними та іншими заважаючими впливами у складних матрицях, що потребує використання модифікаторів. Іншою альтернативою визначення цих елементів, особливо у двох формах знаходження Tl(I) та Tl(III), що мають різну токсичність, є розділення та концентрування.

Галій можна вилучати у вигляді іонного асоціату GaCl_4^- з родаміном В сумішшю толуол-бутилацетату та 6 М розчин соляної кислоти. Талій(III) на 99,9% екстрагується толуолом у вигляді іонного асоціату TlCl_4^- (0,1 М за HCl) з метиловим фіолетовим. Такі розчинники практично повністю відганяються на стадії сушки і не дають неселективного поглинання при атомно-абсорбційному визначенні. Залізо(III) співекстрагується і оказує депресуючий вплив, але використання аскорбінової кислоти та 1 М розчину H_3PO_4 , реагентів родаміна та метилового фіолетового забезпечує максимальну температуру піролізу 1000°C і мінімальний рівень фонового неселективного поглинання, що дає можливість відігнати галій і талій без втрат.

Проведено порівняльну оцінку способів пробопідготовки золошлакових відходів перед електротермічним екстракційно-атомно-абсорбційним визначенням. Найбільша повнота вилучення талію спостерігається при розкладі сумішшю нітратної кислоти з пероксидом водню. При визначенні галію кращі результати дає розкладання за допомогою сплавлення з $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, але це процедура має деякі недоліки: великий час сплавлення, високі температури, при яких можливі втрати галію через його леткість, використання платинового посуду. Нами був обраний метод кислотного розкладання (HNO_3 та HCl (1:3)) через простоту та швидкість.

Розроблено методику екстракційно-атомно-абсорбційного визначення талію в золошлакових відходах з його екстракцією толуолом у вигляді іонного асоціату TlCl_4^- з метиловим фіолетовим та використанням 1 М розчину H_3PO_4 для усунення заважаючого впливу складної матриці концентрату.

Удосконалено методику екстракційно-атомно-абсорбційного визначення галію в золошлакових відходах ТЕС шляхом заміни довготривалого сплавлення на мінералізацію сумішшю кислот нітратної та хлоридної (1:3). Скорочено час аналізу з 5 до 1 год. Вивчено маскуючу дію аскорбінової кислоти порівняно зі хлоридом титану.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ В СОЧЕТАНИИ С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА ПО СПЕКТРАМ ПСЕВДОПЕРВОГО И 2-ГО ПОРЯДКА

Дрозд А.В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
кафедра химической метрологии, 61022 Украина, Харьков, пл. Свободы, 4,
drozd@univer.kharkov.ua

Измерение аналитического сигнала в многокомпонентном анализе при изменении нескольких интенсивных параметров обеспечивает увеличение информации о системе. При таких измерениях формируются два отличительных алгоритма поиска концентраций. Первый, традиционный: составляют систему уравнений, в которую входят измерения при разных λ и поблочно представлены другие интенсивные параметры. Такое представление измерений имеет псевдопервый порядок. Для решения таких систем используют методы: классический метод наименьших квадратов (КМНК), парциальный метод наименьших квадратов (ПМНК), метод главных компонент (МГК) и др.

Второй алгоритм основан на измерении светопоглощения в зависимости от двух интенсивных параметров: λ -рН, Red-Ox потенциал, последовательные экстракты. Такой спектр имеет 2-й порядок. Нами разработан метод последовательного вписывания градуировочных поверхностей (МПВГП) в суммарную поверхность многокомпонентной смеси. Ограничение метода: метод позволяет получать правильные результаты, если в градуировочной поверхности на стадии определения каждого компонента существует область хотя бы для одного интенсивного параметра индивидуального поглощения.

На примере анализа модельных смесей Ni^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} проведено сопоставление результатов определения с 1(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицелярной среде МПВГП с КМНК, ПМНК, МГК. Результаты, полученные предложенным методом ПВГП, для смеси не уступают, а в отдельных случаях превосходят в сходимости результаты, полученные с использованием других методов. На примере модельной системы комплексов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} с ПАН в водно-мицелярной среде, спектры поглощения которых полностью взаимно перекрываются, показаны преимущества при определении по методу ПВГП в сравнении с классическим МНК.

При совместном использовании спектрофотометрии и потенциостатической кулонометрии на платиновых электродах показана возможность одновременного экстракционно-фотометрического определения двух анионов: иодата и периодата. Стандартные отклонения концентраций: $S_c(\text{IO}_4^-) = 0.8 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, $S_c(\text{IO}_3^-) = 0.6 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³. Полученные значения позволяют оценить наименьшие концентрации ионов, определяемые с относительной погрешностью 33%. $C(\text{IO}_4^-) = 2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, $C(\text{IO}_3^-) = 1.8 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³.

Аддитивный аналитический сигнал в последовательных экстрактах смеси нескольких компонентов также аддитивен и концентрации компонентов можно определить путем решения системы линейных уравнений:

$$\sum_{j=1}^m \varepsilon_{ijp} \cdot R_j^{k+p} \cdot (1-R_j)^{l-p} \cdot C_j \cdot r_{lk}^p = A_{ilkp}$$
 Верхние индексы обозначают возведение параметра в соответствующую степень; C_j - концентрация компонента в фазе до

распределения; $i = \overline{1, n_1}$, $j = \overline{1, m}$, $p = 0, 1$ - индексы аналитических длин волн фазы, в которой измеряют суммарные светопоглощения (A_{ilkp}), $l = \overline{1, n_2}$; $k = \overline{1, n_3}$ - индексы последовательных экстракций та реэкстракций; ε_{ijp} - парциальные чувствительности; $r = V_{plk} / V_0$ - соотношение объемов фаз; R_j - степень экстракции. Оптимальное сочетание степени экстракции компонентов анализируемой смеси описываются простыми уравнениями при $p = 1$ $R_j^{opt} = \frac{j}{m}$, а при $p = 0$ $R_j^{opt} = \frac{m-j}{m-1}$.

НОВА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНА МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Журба К.С., Кормош Ж.О.¹, Базель Я.Р.^{2,3}

Кафедра аналітичної хімії та екотехнологій

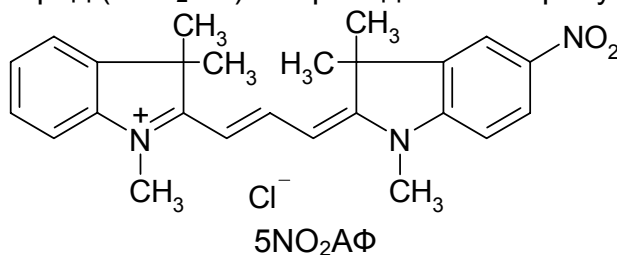
¹ Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43000 Луцьк, Україна

² Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

⁽³⁾ Університет П. Шафарика, Кошице, Словаччина
katya_babats@mail.ru

З року в рік все частіше постає питання розробки простих, експресних, надійних та високочутливих методик визначення токсичних речовин. Тому, з аналітичної точки зору, досить важливим є вирішення цієї проблеми шляхом винайдення нових ефективних та експресних методів аналітичного контролю цих речовин.

Метою цієї роботи є створення нової ефективною та чутливою методики екстракційно-фотометричного визначення 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти (2,4-Д) за допомогою основного барвника 1,1',3,3',3',3'-гекса-метил-5-нітро-диіндокарбоціанін хлорид (5NO₂АФ) та проведення її апробування.



Встановлено, що 2,4-Д з 5NO₂АФ утворює іонний асоціат (ІА), який вилучається органічними розчинниками. Оптимізовані умови утворення та екстракції ІА. Як розчинник використовували толуен.

Одним із основних факторів, що керує процесом комплексоутворення, є концентрація водневих іонів у розчині. Екстракцію дослідженого ІА доцільно проводити при рН 2 – 4, оскільки в цих умовах спостерігається максимальне його вилучення в органічну фазу. Встановлено, що введення натрій сульфату в

водну фазу призводить до покращення вилучення ІА і збільшення його аналітичного сигналу, що пояснюється ефектом висолювання. Найбільш повно ІА вилучається при 0,8 моль/л Na_2SO_4 . Вивчення впливу концентрації барвника показали, що ІА кількісно переходить в органічну фазу при $1,6 \cdot 10^{-4}$ – $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л $5\text{NO}_2\text{АФ}$. Рівновага екстракції досягається за 50-60 с.

Встановлено, що $5\text{NO}_2\text{АФ}$ реагує з 2,4-Д у співвідношенні 3:2. Вивчено вплив природи органічного розчинника та донорно-активних розчинників (ДАР) на утворення та екстракцію ІА. Введення вже найменшого об'єму ДАР пригнічує екстракцію. Спирт не впливає на вилучення ІА.

Калібрувальний графік для визначення 2,4-Д був побудований в оптимальних для експерименту умовах ($1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л $5\text{NO}_2\text{АФ}$, рН 3,1). Закон Бера виконується в межах $1 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л 2,4-Д та описується рівнянням $A = -0,0086 + 0,0198 \cdot C_{2,4\text{-Д}}$ ($R^2 = 0,9907$).

На основі проведених досліджень розроблено екстракційно-фотометричну методику, яка апробована при визначенні 2,4-Д у модельних розчинах та гербіцидах.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 8-СЕЛЕНОЛХИНОЛИНА

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

*Институт неорганической химии Рижского технического университета,
ул. Миера 34, Саласпилс, Латвия LV-2169, elga@nki.lv*

Для решения ряда вопросов аналитической химии большое значение имеют исследования реагентов одинаковой структуры, но с разными активными атомами, вступающими в непосредственную связь с ионами металлов. К таким реагентам относятся соединения, содержащие серу и селен. В связи с этим представляет интерес сравнительное изучение 8-меркаптохинолина и 8-селенолхинолина, а также их производных. 8-Меркаптохинолин и многие его производные всесторонне были исследованы Ю.А. Банковским и сотрудниками [1].

Нами синтезированы новые органические аналитические реагенты – производные 8-селенолхинолина: 2-метил-, 3-метил-, 4-метил-, 5-метил-, 6-метил-, 7-метил-, 2,4-диметил-, 2,5-диметил-, 2,6-диметил-, 2,7-диметил- и 5-метокси-8-селенолхинолины [2]. Ранее нами были исследованы физико-химические свойства внутрикомплексных соединений метильных производных 8-селенолхинолина.

В данной работе определены условия взаимодействия 5-метокси-8-селенолхинолина с ионами Zn, Hg, Cd, Sn, Ga, In, Co, Pt, Pd и исследованы физико-химические свойства внутрикомплексных соединений 5-метокси-8-селенолхинолина в хлороформных экстрактах: электронные спектры поглощения, составы, интервалы максимальной экстракции хлороформом. Внутрикомплексные соединения непереходных металлов имеют желтую окраску (максимумы поглощения в области 398-440 нм), а комплексы переходных металлов вследствие мезоионного строения приобретают более интенсивную окраску – коричневую или фиолетовую (максимумы поглощения 515-600 нм). 5-Метокси-8-селенолхинолинаты исследованных металлов максимально экстрагируются хлороформом из менее

кислых растворов и в более узком интервале pH, чем соответствующие 8-селенолхинолинаты [3].

На основании различия в положениях максимумов поглощения в электронных спектрах и в интервалах максимальной экстракции внутрикомплексных соединений метильных и метоксипроизводных 8-селенолхинолина эти реагенты могут представлять интерес для разработки избирательных экстракционно-спектрофотометрических методов определения металлов.

1. Банковский Ю.А. *Химия внутрикомплексных соединений 8-меркаптохинолина и его производных. Рига, 1978.*

2. Ashaks J., Silina E., Zaruma D. *Latvian Journal of Chemistry, 2010, 2, 152-157.*

3. Ашакс Я.В., Банковский Ю.А., Зарума Д.Э., Силинь Э.Я. *Латв. хим. журн., 2003, 1, 33-38.*

ОБ ОПЫТЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АТОМИЗАТОРА «ГРАФИТОВАЯ ВТУЛКА-ФИЛЬТР» В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

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

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова; A191047@i.ua

В практике электротермической атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ЭТ ААС) существует большая заинтересованность в развитии способов, позволяющих устранить или уменьшить помехи, имеющие место при прямом анализе материалов сложного химического состава. При этом особый интерес представляет техника, основанная на использовании устройств с разделенными зонами испарения и атомизации, в частности, графитовая “втулка-фильтр” (ГВФ), которая позволяет в ряде случаев эффективно разделять атомное и неатомное поглощение света при одновременном увеличении интегрального значения абсорбционности (Q_A) ряда легко- и среднелетучих элементов. Однако, вследствие недостаточной изученности, за исключением нескольких работ [1-4], ГВФ не получила распространения в практике отечественной ЭТ ААС.

В данной работе оптимизированы конструкционные и операционные параметры нагрева ГВФ при формировании Q_A атомов As, Pb, Cd, Se, Cu, Zn, Mn и Ni. Установлены соответствующие аналитические характеристики ГВФ при прямом ЭТ ААС определении указанных элементов в некоторых продуктах питания и объектах окружающей среды, в том числе в присутствии химических модификаторов (ХМ): $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, аскорбиновой кислоты, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и их смесей. Показано, что система $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ представляется универсальной и достаточно эффективной для решения ряда сложных задач аналитической химии. Отмечено, что при определении Cu, Mn и Ni отсутствует необходимость в использовании ХМ.

Испарение As, Pb, Cd, Se, Cu, Zn, Mn и Ni с ГВФ, в т.ч. в присутствии т.н. «универсального» ХМ, позволило ~ в 2-2,5 раза повысить чувствительность

определения, значительно уменьшить помехи, обусловленные неатомным поглощением света, а также влиянием отдельных макрокомпонентов исследуемых материалов на результаты соответствующего анализа.

Предлагаются достаточно надежные методики прямого ЭТ ААС определения $\geq 0,01$; $0,002$; $0,004$; $0,0035$; $0,002$; $0,0008$; $0,0004$ мг·кг⁻¹ Ni, Mn, As, Pb, Cu, Cd и Zn в растительных жирах и маслах; $\geq 0,005$; $0,004$; $0,003$; $0,001$; $0,0005$; $0,01$ мг·кг⁻¹ As, Pb, Cu, Cd, Zn и Se в различных продуктах питания (вино, пиво, соки, молоко), $\geq 0,002$; $0,0002$ мг·кг⁻¹ Pb и Cd – в чае и кофе, а также $\geq 0,002$; $0,002$; $0,0001$; $0,004$ мг·л⁻¹ As, Pb, Cd и Se в природных, в.т.ч. минеральных, водах. При этом величина относительного стандартного отклонения (S_r) $\leq 0,10$, а время одного элемента-определения не превышает 15-20 минут.

1. Захария А.Н., Журавлев А.С., Чеботарев А.Н., Арабаджи М.В. // ЖПС.- 2012.- Т.79.- №6.- С.953-958.

2. Захария А.Н., Журавлев А.С., Чеботарев А.Н., Колпак Р.Н., Полищук А.А. // Укр. хим. журнал. – 2011. - Т.77, №11. - С. 50-54

3. Захария А.Н., Колпак Р.Н., Полищук А.А., Чеботарев А.Н. // Методы и объекты химического анализа. – 2011. - Т.6, №2. - С. 80-87.

4. Захария А.Н., Колпак Р.Н., Полищук А.А., Чеботарев А.Н., Мозолевская Т.Н., Журавлев А.С. // Укр. хим. журнал. - 2011. - Т.77, №9. – С.51-57.

ГЕТЕРОГЕННО-ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ АНІОНІВ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЙОГО РОЗВИТКУ

Зуй О.В.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
бульвар Вернадського 42 Київ 03680, olegzuy@gmail.com*

Розроблено методологію гетерогенно-хемілюмінесцентного аналізу для контролю мікродомішок токсичних біологічно активних аніонів в об'єктах навколишнього середовища та інших об'єктах. Систематичним дослідженням швидких послідовних реакцій досягнуто конверсії хемілюмінесцентно неактивних аналітів в хемілюмінесцентно активні в реакціях з хемілюмінесцентним (ХЛ) індикатором аналітичні форми, відокремлення їх від матриці та заважаючих компонентів і ХЛ детектування в гетерогенних системах. Для визначення летких, газоподібних аналітичних форм використана реакційна газова екстракція з ХЛ детектуванням в потоці газу-носія на межі фаз газ – водний лужний розчин люмінолу. Розроблено методики контролю у водах NO_2^- , NO_3^- , IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , AsO_2^- , CrO_4^{2-} , Cl_2 , хлорамінів, Cl^- . При цьому досягнуто гібридизації процесу, межі виявлення на рівні нг/см^3 , високої експресності. Тривалість визначення 2–6 хв.

Для іншої групи дериватів використана сорбція на твердому сорбенті та ХЛ детектування безпосередньо на його поверхні. Для контролю ультрамікроконцентрацій фосфатів, силікатів, германатів у водах різної природи вивчено сорбцію відповідних гетерополікіслот (ГПК) структури Кеггіна на

целюлозних фільтрах та ХЛ детектування люмінолом безпосередньо на поверхні сорбента. Сорбція ГПК пов'язана з протонізацією ОН-груп целюлози. Межа виявлення Р, Si, Ge становить відповідно 0,04; 0,1; 0,2 нг/см³. Вивчено утворення іонних асоціатів відповідних ГПК Р, As, Si, Ge з довголанцюговими амонійними або піридинієвими основами, концентрування їх на целюлозних фільтрах і детектування на поверхні. З'ясовано, що склад утворених іонних асоціатів переважно відповідає основності ГПК, сорбція становить 99%. Детектуванням люмінолом на поверхні досягнуто чутливості до 0,02 нг/см³ при невисокій вартості апаратури. Продемонстрована можливість гетерогенно-хемілюмінесцентного визначення гідрофобних аніонів великого розміру. Для визначення аніонів перхлорату використано сорбцію іонного асоціату [ClO₄⁻-купроїнат Cu(I)⁺] з хлороформного розчину на мембранних нітроцелюлозних фільтрах, а також іонного асоціату [ClO₄⁻-родамін 6Ж⁺] на паперовому фільтрі та ХЛ детектування на поверхні. Методики використані для контролю ClO₄⁻ у водах та ґрунтах, межа виявлення 0,4 нг/см³ та 0,1 мг/кг відповідно.

Показані значні переваги використання гетерогенно-хемілюмінесцентного детектування порівняно з детектуванням у гомогенних системах: досягнуто межі виявлення 0,02–0,07 нг/см³, тривалість визначення до 22–25 хв, відносно стандартне відхилення становить не більше 13–15%.

Враховуючи значну кількість відомих каталітичних хемілюмінесцентних реакцій, які можуть відбуватися не лише в гомогенному середовищі, а і на твердій поверхні, а також майбутню велику область досліджень іонних асоціатів як металів, так і аніонів (ГПК можуть утворювати біля 70 елементів періодичної системи), можна з упевненістю стверджувати про значні перспективи розвитку теоретичних основ та розширення області використання гетерогенно-хемілюмінесцентного аналізу.

ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМИЗАЦИИ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Ильяшенко В.Ю., Рогульский Ю.В., Кулик А.Н.

*Институт прикладной физики НАН Украины,
ул. Петропавловская 58, Сумы 40000, Украина
slavagoo@gmail.com*

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии является относительным и требует предварительной калибровки прибора по растворам с известным содержанием определяемого элемента. Для корректного анализа необходимо, чтобы матрица калибровочного раствора была максимально близкой к матрице пробы по химическому составу. В случаях, когда состав матрицы сложный или неизвестен, применяют стандартные образцы (эталонные).

При отсутствии необходимых стандартов для калибровки прибора применяется метод стандартных добавок, который имеет определенные ограничения, так как добавки не всегда можно ввести в той химической форме, в которой аналит содержится в пробе. Потеря аналита при образовании с

матрицей летучего или тугоплавкого соединения могут привести к существенным ошибкам при анализе.

Для предотвращения ошибок, связанных с влиянием химической матрицы, и выяснения причин искажения аналитического сигнала предложено применять феноменологические модели, основанные на реальных физических процессах, происходящих во время атомизации [1, 2]. Обработка экспериментальных данных позволяет извлечь основные кинетические параметры процессов, происходящих во время атомизации, а по их значениям выяснить, какие процессы формируют аналитический сигнал.

Применение феноменологической модели позволяет проследить химические превращения аналита в ходе температурно-временной программы, выявить случаи, когда матрица пробы связывает аналит в тугоплавкие или, наоборот, легколетучие соединения.

Феноменологические модели, основанные на реальных физических процессах, могут успешно применяться для верификации результатов измерения в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. В качестве критерия достоверности применяется соответствие кинетических параметров процессов атомизации аналита в матрице пробы параметрам атомизации эталонных растворов.

Феноменологическая модель также может быть использована для изучения механизмов действия химических модификаторов, так как взаимодействия модификатора и аналита изменяют кинетические параметры процессов атомизации.

В настоящей работе изучена возможность применения феноменологической модели атомно-абсорбционного сигнала для изучения процессов атомизации, механизмов действия химических модификаторов, для контроля достоверности результатов измерения и др. в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии.

1. A.B. Volynsky. *Spectrochimica Acta, B*, **59** (2004) 1799–1821

2. A. N. Buhay, Yu. V. Rogulsky, A. N. Kulik. *Spectrochimica Acta, B*, **60** (2005) 491-503

СИСТЕМИ ТРИОКСИФЛУОРОНИ–ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТ ЯК АНАЛІТИЧНІ РЕАГЕНТИ

Іваниця Л.О., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О.

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
analyticdnu@mail.ru*

Водно-поліелектролітні розчини являють собою самоорганізовані системи, управляти властивостями яких можливо за допомогою їх модифікації частинками різного типу (молекули органічного барвника, неорганічного електроліту, розчинника). Унікальність таких систем обумовлена створенням у розчині так званої поліелектролітної псевдофази для проведення аналітичних реакцій. Застосування ПЕ сприяє підвищенню чутливості, селективності,

точності визначення, дозволяє розширити діапазони кислотності та визначуваних концентрацій відомих методик аналізу.

Робота присвячена дослідженню впливу ПЕ різної природи, органічного розчинника та фонового електроліту на хіміко-аналітичні властивості заміщених триоксифлуоронів (ТОФ) для розробки простих та експресних методик спектрофотометричного визначення ПЕ та методик аналізу об'єктів, що містять комплекси металів.

Встановлено закономірності впливу катіонного ПЕ – полігексаметиленгуанідиній хлориду (ПГМГ, $M_r=6,4 \cdot 10^3$; $1,0 \cdot 10^4$) та неіоногенного поліелектроліту – полівінілпіролідону (ПВПД, $M_r=8,0 \cdot 10^3$) на протолітичні, спектрофотометричні та комплексоутворюючі характеристики ТОФ (феніл-(ФФ), саліцил-(СФ), ноніл-(НФ), о-нітрофеніл-(о-НФФ), дисульфифенілфлуорон (ДСФФ)).

В присутності ПЕ в інтервалі концентрацій полімеру ($<10^{-6}$ М), де спостерігається поліелектролітний ефект відбувається передорганізація ТОФ. Спектрофотометрично встановлено, що смуги поглинання аніонних форм батохромно зміщуються до 40 нм, чутливість сигналу зростає у декілька разів. Даними УФ- та ІЧ-спектрів підтверджено, що процеси взаємодії ПЕ з ТОФ супроводжуються електростатичним та гідрофобним зв'язуванням і утворенням водневих зв'язків. Під впливом електрофільних замісників ТОФ (у ряду СФ–ДСФФ–о-НФФ) уявні константи депротонізації зміщуються у більш кислу область до 1,8 одиниць рН.

У подвійних системах ТОФ-ПГМГ, ТОФ-ПВПД оптична густина залежить як від концентрації ПЕ, так і від незначної зміни рН, що ускладнює визначення полімеру. Цей недолік усувається введенням іонів багатозарядних металів (Ge(IV), Mo(VI), Cu(II), Co(II), Bi(III), Zn(II), V(IV), Al(III)); або фонового електроліту (нітрат-іону). У цьому випадку утворюються потрібні металополімерні комплекси (ПМПК), що дозволяє визначати вміст ПГМГ у розчинах дезінфікуючих засобів, спиртових сурогатах, офтальмологічних та антисептичних лікарських препаратах у межах 0,01–1,00 мг/л; залишкових кількостей дитіокарбаматного фунгіциду у комерційних зразках та овочах ($S_r=0,03$); вітаміну B₁₂ у комбінованому препараті вітамінів групи В ($S_r=0,02$) у методиках визначення вмісту Ge(IV) у коксі та колошниковому пилу (0,7–73,0 нг/мл), Mo(VI) у шахтних водах (0,02–0,08 мкг/мл).

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВИХ ЧАСТОК АКТИВУЮЧИХ ДОМІШОК ЄВРОПІУ У НАНОДИСПЕРСНОМУ ZnWO₄

Івкова Т.І., Якубовська Г.Г.

ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків

ivkova@isc.kharkov.com

Монокристали самоактивованого фосфору вольфрамату цинку (ZnWO₄) широко застосовуються в якості сцинтиляційних матеріалів в детектуючих і

спектрометричних системах, що використовуються в ядерній фізиці та атомній енергетиці для радіаційного моніторингу, в томографічній техніці та перспективний для реєстрації рідкісних подій. Доповані рідкісноземельними елементами нанофосфори деяких вольфраматів можуть застосовуватися як білі фосфори. При проведенні пошуку оптимальних умов синтезу нанодисперсного $ZnWO_4$, допованого іонами Eu^{3+} , з'явилась необхідність розробки чутливого хімічного методу контролю концентрації європію в синтезованому матеріалі.

Метою роботи було дослідження спектрофотометричного методу для визначення загального вмісту добавки європію в $ZnWO_4:Eu$. В якості аналітичної форми обрано комплекс Eu^{3+} з хлорфосфозано III (ХФЗ).

Склад одержаного комплексу (1:1) характеризується наявністю максимуму поглинання при 675-680 нм. Найбільш чутлива реакція комплексоутворення європію з ХФЗ при рН від 0,85 до 1,5. При виході за межі цього діапазону вихід комплексу зменшується. Лінійна залежність між концентрацією європію та світлопоглинанням розчину комплексу, що утворюється, знаходиться в досить широкій області концентрацій від $7 \cdot 10^{-7}$ до $2,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л Eu^{3+} .

Для переведення $ZnWO_4$ у розчин зразки обробляли при слабкому нагріванні розбавленим розчином хлорної кислоти. Для розчинення WO_3 , що виділився, додавали розчин NaOH. У лужному середовищі в розчині утворюються малорозчинні паравольфраматні іони з співвідношенням $Me_2O: WO_3 = 1:2,4$ ($5Me_2O \cdot 12WO_3$, де $Me = Na^+, K^+, NH_4^+$) [1].

Для утримання аніонів ізополівольфраматів в розчині використовували цитрат натрію, що викликає деполімерізацію полівольфраматів. При цьому утворюються 5- або 6-членні гетероциклічні внутрішньокмплесні складні ефіри вольфрамової кислоти [2]. Таким чином, при дотриманні у розчині, що аналізується, оптимальних умов визначення європію з ХФЗ, що було знайдено, іони основних елементів матриці цинку та вольфраму не впливають на результати аналізу.

Проведене дослідження дозволило запропонувати спектрофотометричну методику визначення концентрацій 0,2–10,0% мас. Eu^{3+} у зразках $ZnWO_4: Eu^{3+}$, що характеризується значеннями відносного стандартного відхилення S_r 0,15...0,06 відповідно ($P = 0,95$; $n = 4-6$).

1. Аналитическая химия вольфрама. Под ред. Бусева А.И., Иванова В.М., Соколова Т.А. – М.: Наука. – 1976. – С. 24-37.

2. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. Пер. с нем. / Под ред. Петрухина О.М. – М.: Мир. – 1975. – С. 287

МИКРОТИТРОВАНИЕ В ВОДНО-МИЦЕЛЯРНОЙ СРЕДЕ КОМПЛЕКСОВ Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ РАСТВОРОМ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНА

Калиненко О.С., Дрозд А.В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
Украина, Харьков, пл. Свободы, 4, ok150388@mail.ru

Цинк, кадмий, марганец относятся к тяжелым металлам. Контроль и оценка их возможного влияния на организм необходимы, а актуальность этой проблемы в настоящее время очевидна, так как эти элементы неизбежно приводят к загрязнению важнейших жизнеобеспечивающих природных сред и пищевых продуктов. Прямое определение микроэлементов в природных объектах в присутствии большого количества макрокомпонентов приводит к значительному снижению точности и чувствительности определения, необходимы отделение и концентрирование. Применяемые для этих целей методы должны быть простыми, дешевыми и экспрессными. Указанным требованиям удовлетворяют спектрофотометрические методы, достоинством которых является возможность определения микроколичеств тяжелых металлов из сложных по составу растворов. Из-за подобия спектров поглощения комплексов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН), существует одновременная возможность определения данных ионов в растворе.

В работе выполняется микротитрование комплексов с ПАН раствором 8-гидроксихинолина. Этот лиганд образует устойчивые комплексы с данными ионами. Измерения проводили при pH 10,0 в диапазоне длин волн 520-600 нм. При микротитровании красная окраска комплексов ослабляется, что связано с образованием смешанолигандных ПАН-оксинатных комплексов, и соответственно наблюдается сдвиг поглощения в коротковолновую область.

Комплексы ионов металлов с ПАН образуют нейтральные хелаты, которые нерастворимы в воде, поэтому используется водно-мицеллярная среда. Ее использование имеет ряд преимуществ над двухфазными водно-органическими средами: реакции обмена лигандами возможны между нейтральными и заряженными хелатами, что потенциально расширяет число возможных конкурирующих лигандов; скорость реакций обмена меньше зависит от массопереноса продуктов из одной фазы в другую вследствие большой поверхности раздела; отсутствует органический растворитель. В качестве поверхностно-активного вещества был выбран додецил-ди(оксиэтилен)сульфат натрия.

В работе приведены результаты анализа модельных смесей ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} для двух- и трехкомпонентной системы, продуктов питания.

Изменения концентраций (ΔC) рассчитывали из разностного спектра, получаемого в процессе титрования и исходного путем решения системы уравнений вида:

$$E_d \cdot \Delta C = A \quad (1)$$

$$\Delta C = (E_d^T E_d)^{-1} E_d^T A \quad (2)$$

где: E_d - матрица, содержащая разности молярных коэффициентов поглощения комплексов с ПАН и смешанного ПАН-оксинатного комплекса; A - матрица, содержащая разности светопоглощений начальных и текущих при микротитровании.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ІОНІВ Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II), Fe(III) ЗІ СТРЕПТОЦИДОМ І СТРЕПТОМІЦИНОМ

Костенко Є.Є., Бутенко О.М., Ганчук В.Д.

Національний університет харчових технологій

01601, м. Київ-33, вул. Володимирська 68, Kostenkoelizaveta@ukr.net

Стрептоміцин і стрептоцид – антибіотики, що широко використовуються у медичній практиці та ветеринарії. Тому актуальними є питання: 1) створення нових методик визначення залишків цих препаратів у продуктах харчування тваринного походження; 2) дослідження можливості використання комплексних сполук металів зі стрептоцидом і стрептоміцином як нових лікарських форм, що мають більш високі лікувальні властивості, ніж вихідні препарати; 3) дослідження протекторних властивостей стрептоциду та стрептоміцину по відношенню до металів-токсикантів.

Для вирішення цих завдань необхідно було спочатку вивчити комплексоутворення іонів різних металів з досліджуваними препаратами. В літературі є відомості щодо вивчення комплексоутворення металів з різними антибіотиками потенціометричним та вольтамперометричним методами. Дані щодо вивчення комплексоутворення в системах Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II), Fe(III) – стрептоцид (стрептоміцин) у розчині будь-яким методом відсутні. Тому це стало нашою метою. Для вивчення взаємодії у досліджуваних системах був обраний метал-індикаторний метод, який дає можливість нескладними заходами констатувати факт утворення комплексних сполук у розчині, визначити їх склад і встановлювати відносну стійкість.

Встановлено, що Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II), Fe(III) зі стрептоцидом і стрептоміцином утворюють безбарвні комплексні сполуки, що поглинають світло в далекій ультрафіолетовій області спектру.

Як метал-індикаторні системи були використані комплекси Pb(II) і Hg(II) з сульфоназо III, Cd(II) і Zn(II) з ксиленоловим оранжевим, Cu(II) з арсеназо III, Fe(III) з NH₄SCN. Як системи порівняння – комплекси Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II) з H₂C₂O₄, Fe(III) з NaF. Основні характеристики та умови утворення для цих сполук відомі з літератури.

Як критерій оцінки відносної стійкості комплексів металів з препаратами використовували концентрацію ліганда, що необхідна для обезбарвлення первинного забарвлення розчину індикаторного комплексу наполовину, тобто для створення в системі ($[M^{n+}]_{\text{св.}} = n \cdot 10^{-m}$ моль/л). Останню величину знаходили, вивчаючи рівновагу в системах порівняння.

На підставі отриманих даних будували графіки залежностей оптичної густини від концентрацій препаратів. Далі графічною інтерполяцією знаходили концентрації препаратів, які необхідні для створення в системах рівноважних концентрацій іонів металів, що не зв'язані в комплекс.

Методом зсуву рівноваги встановлений склад досліджуваних комплексів (M : R = 1 : 1), обчислені константи їх стійкості.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ Ni^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ ПРИ ДВУХ ИНТЕНСИВНЫХ ПАРАМЕТРАХ

Леонова Н.А., Дрозд А.В.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

пл. Свободы, 4, г. Харьков

LeonovaNata86@mail.ru

Анализ объектов окружающей среды при одновременном определении концентраций нескольких компонентов по перекрывающимся спектрам традиционно применяют в спектрофотометрии и других неселективных методах анализа. Известно целый ряд разных методов обработки суммарных спектров аналитических сигналов. Среди них классический метод наименьших квадратов (MLS), метод парциальных наименьших квадратов (PLS), методы главных компонент (PCR), метод ранговой анигиляции факторный анализ (RAFA) и некоторые другие.

Цель данной работы: проанализировать объекты окружающей среды с использованием алгоритма последовательных вписываний «градуировочной поверхности» в «поверхность смеси» на содержание ионов Ni^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} в виде комплексов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) в водно-мицеллярной среде в смесях и сравнить полученные результаты с другими методами.

Опробован вариант микротитрования 8-гидроксихинолином четырехкомпонентной смеси для удаления иона меди из системы с дальнейшим спектрофотометрическим титрованием уже трехкомпонентной смеси.

Методика опробована на реальных объектах – определены концентрации Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} в минеральной воде, водопроводной воде и других объектах с использованием разработанного алгоритма расчета. Правильность анализа проверена методом добавок.

Таким образом, в данной работе:

1. Предложен итеративный (последовательных приближений) алгоритм для определения Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде по двумерным спектрам поглощения в координатах «длина волны – pH» [1].

2. Проведен анализ модельных двух- и трехкомпонентных смесей и реальных объектов. Разработаны методики определения концентраций ионов при совместном присутствии.

3. Сравнены результаты обработки двумерных спектров поглощения ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} в виде комплексов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде в смесях предложенным алгоритмом последовательных вписываний «градуировочной поверхности» в «поверхность смеси» с другими методами.

1. Дрозд А.В. Реакции межлигандного обмена хелатов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде и использование их в многокомпонентном спектрофотометрическом анализе / А.В. Дрозд, Н.А. Леонова, А.В. Колиснык // Вісник Харківського університету. – 2011. – № 976: Хімія. – Вып. 20 (43). – С. 222–228.

4-ІМІНО-1,3-ТІАЗОЛІДИН-2,5-ДІОН-5-ОКСИМ – НОВИЙ АНАЛІТИЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ПЛАТИНОЇДІВ

Лозинська Л.В., Тимошук О.С.

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

[l_lozynska@mail.ru](mailto:lozynska@mail.ru)

Розширення областей застосування платинових металів у техніці спричиняє зростаючий інтерес до аналітичної хімії цих металів, сприяє вдосконаленню хіміко-аналітичного контролю вмісту платинових металів у природних та промислових об'єктах шляхами покращення метрологічних характеристик вже впроваджених методик та розробкою нових, більш чутливих та селективних методик визначення. Поряд з цим, дані напрямки вдосконалення контролю вмісту платинових металів поєднуються спільною метою досягнення більшої економічної вигідності та раціональності застосування даних методик в аналітичній хімії.

Визначення вмісту платинових металів часто ускладнене додатковими операціями розділення та концентрування, крім того, додатково аналіз ускладнюється подібністю хіміко-аналітичних властивостей платинових металів. Це обумовлює необхідність пошуку нових реагентів для розробки високочутливих, вибіркового і водночас експресних та доступних методів їх визначення.

Для спектрофотометричного визначення Pd(II), Pt(IV), Rh(III) та Ir(IV) ми використали новий аналітичний реагент 4-іміно-1,3-тіазолідин-2,5-діон 5-оксим (ІТДО). Максимум поглинання ІТДО спостерігається при 264 нм. При додаванні іонів платинових металів до цього реагенту його максимум поглинання зменшується, а комплекси ІТДО з платиноїдами характеризуються плечем в області довжин хвиль 275-500 нм (рис.). Максимальна різниця оптичних густин спостерігається при рН=5,0. Іони платинових металів взаємодіють з цим реагентом при нагріванні на киплячій водяній бані (Pd(II) – 10 хв; Rh(III) – 30 хв; Pt(IV), Ir(IV) – 60 хв). Величина аналітичного сигналу лінійно залежить від концентрації іонів Pd(II), Pt(IV), Rh(III) та Ir(IV), що дає можливість розробити нові методики спектрофотометричного визначення цих металів у нових об'єктах.

Досліджено вплив концентрації деяких аніонів, які використовуються у якості середовища або маскуючих агентів, та вибіркового розробленої спектрофотометричної методики визначення даних металів у присутності іонів металів, більшість з яких зустрічається у реальних об'єктах.

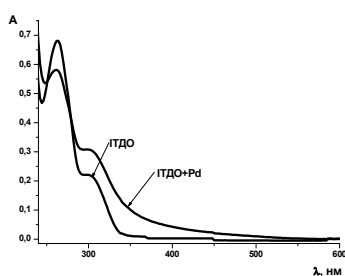


Рис. Спектри поглинання розчинів ІТДО і його комплексу з Pd(II) ($C_{Pd(II)}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{ІТДО}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{NaCl}=0,1$ моль/л; рН=5,0, $l = 1$ см)

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Лосев С.С.

*Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля,
кафедра химии, 91034, г. Луганск, кв. Молодежный 20-А.
s_losev@mail.ru*

В современной аналитической практике достаточно широко используют модифицированные органическими аналитическими реагентами высокодисперсные кремнеземы для сорбционного концентрирования ионов металлов и их последующего определения методом твердофазной спектрофотометрии (ТСФ).

К недостаткам ТСФ можно отнести относительно высокую стоимость синтетических кремнеземов, значительное время единичного определения (25-30 мин.).

Целью настоящей работы явилось исследование возможности применения в методе твердофазной спектрофотометрии (вариант пропускания тонкого слоя сорбента) в качестве матрицы природного диатомита Celite545, который в среднем в 3 раза дешевле синтетических силикагелей, в качестве нековалентно закрепленного модификатора матрицы – основания Шиффа (продукта взаимодействия салицилальдегида и *п*-толуидина $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{-CH=N-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), которое удовлетворяет требованиям к нековалентно закрепленным реагентам.

Из анализа полученных кривых сорбции определили, что практически полное концентрирование ионов Co^{2+} , Ni^{2+} проходит в течение 10-15 минут. Определены значения относительного поглощения (Γ) и коэффициенты концентрирования (κ). Установлено, что пяти минут достаточно для 80%-го ($\kappa=8$) поглощения Cu^{2+} . Незначительные отклонения времени концентрирования мало влияют на полноту сорбции, что удовлетворяет требованиям построения калибровочных зависимостей в методе ТСФ.

Полученные предварительные результаты указывают на возможность количественного отдельного определения ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в водных растворах методом ТСФ. Линейные зависимости интенсивности светопоглощения окрашенных комплексов на сорбенте от концентрации ионов металлов в растворах соблюдаются в интервалах: Cu^{2+} $4 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, Co^{2+} $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, Ni^{2+} $1 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Преимущества предложенного метода заключаются в использовании недорогого природного сорбента и уменьшении времени единичного анализа с 20-30 минут (как правило) до 10-15 минут.

УТОЧНЕНА КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ АТОМІЗАЦІЇ З ТВЕРДИХ ПРОБ В АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОМУ АНАЛІЗІ З АТОМІЗАТОРОМ ПІЧ-ПОЛУМ'Я

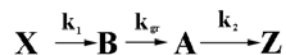
Луговий К.С.¹, Алемасова А.С.¹, Бугай О.М.²

¹Донецький національний університет, м. Донецьк

²Інститут прикладної фізики НАН України, м. Суми

lugovoyks@gmail.com

Для правильного підбору хімічних модифікаторів в атомно-абсорбційному аналізі твердих проб необхідно мати інструментарій оцінювання конкретних процесів, що відбуваються в атомізаторі та призводять до утворення вільних атомів. Кінетичне моделювання та знаходження чисельних значень кінетичних параметрів дозволяє робити таку оцінку. Виходячи з конструкції атомізатора піч-полум'я, а також умов експеримента, можна описати процес атомізації з твердих проб в умовах вказаного атомізатору наступною схемою:



де X – атоми проби, що знаходяться в графіті у зв'язаному стані; B – атоми, що дифундують в графіті; A – вільні атоми в аналітичній зоні; Z – атоми, винесені з аналітичної зони; k_1 – ефективна константа швидкості атомізації; k_{gr} – ефективна константа швидкості дифузії в графітовому стрижні; k_2 – константа швидкості дисипації. Ця схема може бути описана системою рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{dX(t)}{dt} = -k_1(t)X(t) \\ \frac{dB(t)}{dt} = k_1(t)X(t) - k_{gr}(t)B(t) \\ \frac{dA(t)}{dt} = k_{gr}(t)B(t) - k_2A(t) \end{cases}$$

Після математичних перетворень отримуємо, що рівняння, яке описує аналітичний сигнал, тобто залежність абсорбційності від часу, для атомізатору піч-полум'я при аналізі твердих проб має вигляд:

$$A(t) = A_0 e^{-k_2 t} \int_0^t e^{-\int_0^t k_{gr}(t) dt} e^{k_2 t} \int_0^t k_{gr}(t) e^{\int_0^t k_{gr}(t) dt} \left(\int_0^t k_1(t) e^{-\int_0^t k_1(t) dt} dt \right) dt dt;$$

Оскільки формування аналітичного сигналу відбувається в умовах підвищення температури, ефективні константи залежать від температури

$$k_i(t) = k_0^i \exp\left(-\frac{E_a^i}{RT(t)}\right)$$

Зазвичай намагаються отримати вираз Ареніусівського типу. В нашому випадку рівняння, що описують атомно-абсорбційний сигнал, є нелінійними, та їх неможливо віднести до виразів Ареніусівського типу. Тому було застосовано інший підхід. Експериментальні атомно-абсорбційні сигнали апроксимувалися модельними кривими, які було отримано безпосереднім підставленням значень кінетичних параметрів до рівняння залежності абсорбційності від часу. Чисельні значення кінетичних параметрів підбиралися методом найменших квадратів, використовуючи ітераційний алгоритм Левенберга-Марквардта.

ЗАСТОСУВАННЯ БРОМКРЕЗОЛОВОГО ЗЕЛЕНОГО ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КЕТОКОНАЗОЛУ

Монайкіна Ю.В., Портна К.П., Васюк С.О.
Запорізький державний медичний університет
пр. Маяковського, 26, м. Запоріжжя
monaykina@gmail.com

Спектрофотометричні методи аналізу є одними з найбільш використовуваних і доступних завдяки високій точності, достатній специфічності і відносно невисокій вартості обладнання. Спектрофотометричне визначення лікарських речовин у видимій області спектра базується на їх здатності утворювати забарвлені сполуки в результаті взаємодії з органічними аналітичними реагентами. Тому для розробки нових методик кількісного аналізу необхідним і актуальним є пошук специфічних та чутливих кольорореагентів. У цьому ракурсі сульфоталеїнові барвники, у числі яких і бромкрезоловий зелений, можуть розглядатися як перспективні реагенти, що дозволяють точно, експресно та економічно здійснювати кількісне визначення лікарських речовин фотометричними методами.

Наявність рухомого протону в молекулах сульфоталеїнових барвників обумовлює їх здатність формувати забарвлені іонні асоціати з молекулами лікарських речовин, які мають надлишок електронної густини на атомі азоту. В ході експерименту було встановлено, що бромкрезоловий зелений реагує з кетоконазолом у середовищі безводного хлороформу з утворенням забарвленого продукту жовтого кольору з максимум світлопоглинання при довжині хвилі 424 нм. Присутність нової смуги поглинання за вказаної довжини хвилі і відсутність її на спектрі поглинання реагенту дає можливість зробити припущення, що в результаті реакції між кетоконазолом, що має в своїй структурі основний атом азоту, та бромкрезоловим зеленим, що виступає донором протону, утворюється іонний асоціат. Проводиться подальша робота щодо виділення і дослідження хімічної структури продукту реакції.

Про високу чутливість досліджуваної реакції свідчать значення таких аналітичних показників як відкривальний мінімум (0,680 мкг/мл) та коефіцієнт молярної абсорбції ($3,93 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Лінійність градувального графіку підтверджується в діапазоні концентрацій 0,80 – 1,60 мг/100 мл.

На основі проведених досліджень було розроблено спектрофотометричну методику кількісного визначення кетоконазолу в лікарській формі «Кетоконазол-Фітофарм» крем 2,0% (ВАТ «Фітофарм», Україна) і виконано процедуру її валідації відповідно до вимог ДФУ. Встановлено, що методика є валідною за основними показниками (лінійністю, прецизійністю, правильністю, діапазоном застосування і робастністю) та може бути рекомендована для використання в лабораторіях з контролю якості лікарських засобів.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БІОАКТИВНИХ АНІОНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ІНДИКАТОРНОЇ СИСТЕМИ ЦИРКОНІЙ-МОРИН

Паустовська А.С., Запорожець О.А., Зінько Л.С., Сушко В.С., Яценко Т.П.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64;
anastassin@rambler.ru

Для визначення таких біоактивних аніонів як флуорид, оксалат і тарtrat широко використовуються непрямі фотометричні методики, в основу яких покладено конкурентні реакції. Однак вони є недостатньо чутливими, а отже мало придатними для аналізу складних зразків, зокрема харчових продуктів, напоїв і біологічних рідин. Більш чутливими є методики, що базуються на утворенні різнолігандних комплексів за участю біоактивних аніонів. Заміщення молекули води в координаційній сфері центрального атому одноріднолігандних комплексів, як правило, сприяє збільшенню квантового виходу люмінесценції комплексу.

Відомо, що гідроксифлаволи, зокрема морин, утворюють у кислих розчинах з Zr(IV) стійкі флуоресцюючі одноріднолігандні комплекси. Однак, відомості щодо застосування таких комплексів для визначення аніонів в літературі відсутні.

Дослідження показали, що додавання до комплексу Zr(IV) з морином найпростішої стехіометрії флуориду, оксалату і тартрату супроводжується змінами у спектрі люмінесценції.

Збільшення квантового виходу люмінесценції комплексу Zr(IV) з морином у присутності мікрокількостей флуориду (1-40 мкМ) та оксалату (0,5-10 мкМ) може свідчити на користь утворення різнолігандного комплексу. Збільшення концентрації цих аніонів у розчині супроводжується гасінням люмінесценції.

При додаванні тартрату до розчину комплексу Zr(IV) з морином спостерігається зменшення інтенсивності люмінесценції, що, ймовірно, зумовлене руйнуванням одноріднолігандного комплексу. Цей факт покладено в основу методики люмінесцентного визначення 0,02-1,18 мкг/мл тартрату.

З метою оптимізації умов визначення аніонів досліджено інтенсивність аналітичного сигналу залежно від кислотності розчину, вмісту компонентів індикаторної системи та порядку їх змішування.

Спектроскопічними методами досліджено природу взаємодії в трикомпонентних системах «Zr(IV)-морин-флуорид (оксалат)». Методами Бента і Френча, а також В.А. Назаренка встановлено склад домінуючих у розчині за оптимальних умов комплексів та розраховані константи їх утворення. Запропоновані ймовірні схеми реакцій.

Вивчено заважаючий вплив інших іонів, що здатні утворювати сполуки з компонентами індикаторної системи, на результати визначення аніонів.

Розроблено методики визначення флуориду в чайних напоях, а також методики визначення оксалату і тартрату в біологічних рідинах.

Методика визначення флуориду успішно апробована при аналізі різних сортів чаю. Метрологічні характеристики методики перевірено із застосуванням стандартних методів.

ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНДИКАТОРНОЇ СИСТЕМИ АРСЕНАЗО I – Zr(IV)

Поліщук К.А., Коноваленко А.А., Запорожець О.А.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, 01033, Київ, Україна
ekaterina2104@ukr.net

Флуор є досить важливою складовою мінерального обміну, оскільки відповідає за низку функцій в організмі людини. Від вмісту цього елемента залежить стан кісткової тканини, волосся, нігтів, зубів та ін. Недостача, як і надлишок флуору в організмі викликають серйозні порушення та захворювання. В зв'язку з цим виникає питання в доцільності фторування води, використання фторованих зубних паст та ополіскувачів. Водночас проблема надійного контролю вмісту флуору у різних об'єктах залишається актуальною.

Метою нашої роботи була розробка простих, експресних та чутливих методик визначення флуориду з використанням індикаторної системи «Арсеназо I – Zr(IV)».

Більшість методик спектрофотометричного визначення флуориду засновані на реакціях руйнування забарвлених комплексних сполук іонів металів, що утворюють стійкі флуоридні комплекси. Непрямі реакції, як правило, характеризуються нижчою чутливістю, втім цих недоліків позбавлені комбіновані сорбційно-спектрофотометричні методики, які здатні поєднувати в собі концентрування аналіту або аналітичної форми з подальшим його детектуванням безпосередньо у фазі концентрату. Також важливим аспектом визначення багатьох елементів, зокрема флуориду, є можливість встановлення його вмісту безпосередньо на місці відбору проби, що успішно вирішується із застосуванням візуальних тест-шкал.

В представленій роботі як індикаторну сполуку було обрано Арсеназо I, що утворює комплекс з цирконієм(IV) середньої стійкості. Як матрицю для іммобілізації комплексної сполуки було обрано непорушаний кремнезем, попередньо модифікований четвертинною амонійною сіллю (ЧАС). В результаті досліджень взаємодії Арсеназо I з цирконієм(IV) та флуором в розчині та на межі розділу фаз встановлено оптимальні умови і розроблено методики спектрофотометричного, сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення флуориду за реакцією руйнування комплексу Арсеназо I з цирконієм(IV). Методики експресні, характеризуються простотою виконання, задовільною точністю і відтворюваністю. Розроблена методика була використана для спектрофотометричного визначення флуориду в зубній пасті, ополіскувачі для ротової порожнини, дієтичній добавці та мінеральній воді «Боржомі».

ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНЕ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНИ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ БЕЗ ПОПЕРЕДНЬОГО РОЗКЛАДАННЯ ПРОБ

Пономаренко О.О., Алемасова А.С.

Донецький національний університет

вул. Університетська, 24, 83001, Донецьк; alemasovaa@gmail.com

За останні роки значно підвищилась кількість онкозахворювань, для лікування яких в медичній практиці використовуються препарати на основі платини (наприклад, карбоплатин, цисплатин та ін.), які мають ефективні протипухлинні властивості, але оказують дуже шкідливий вплив на організм людини. Внаслідок цього актуальною проблемою є дослідження розподілу цих препаратів (за вмістом Pt) в субклітинних структурах пухлинних клітин і у формених елементах крові хворих, які отримують ці препарати.

Визначення вмісту Pt в біорідинах (цільна кров та сироватка, сеча, лімфа, асцитична рідина та ін.) методами атомної спектроскопії завжди пов'язане з кислотним розкладанням проби і руйнуванням органічної матриці, а також з попереднім відділенням і концентруванням Pt. Електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія (ЕТААС) має необхідну чутливість для визначення слідових кількостей Pt в біорідинах людини, проте точність результатів погіршується внаслідок значних матричних впливів. Матриці всіх досліджених біорідин погіршують чутливість ЕТААС визначення платини в 1,5-2 рази. При цьому спостерігається значне погіршення збіжності результатів. Для усунення або зменшення матричного впливу в ЕТААС зазвичай використовують хімічні модифікатори.

З результатів термодинамічного моделювання процесів атомізації в графітових печах можна було прогнозувати, що матричні перешкоди при ЕТААС визначенні Pt можуть бути обумовлені утворенням легколетких молекулярних хлоридів на початкових етапах атомізації і термостійкого карбіду платини PtC при збільшенні масової частки вуглецю в аналізованих пробах.

Для вирішення задачі хімічної модифікації процесів атомізації сполук Pt була досліджена ефективність реагентів, що утворюють з іонами Pt(IV) стійкі комплексні сполуки в розчинах – диметилглюксим, хромазурол S, дифенілкарбазон, діантипирилметан, хлорид олова(II), аскорбінова кислота, аміак. Ефективність модифікаторів оцінювали за здатністю збільшувати чутливість і покращувати збіжність ЕТААС методу.

З усіх досліджених хімічних модифікаторів тільки диметилглюксим збільшує чутливість ЕТААС визначення Pt і практично повністю усуває депресуючий вплив матриці сироватки крові. Збіжність результатів в присутності 0,001 М розчину диметилглюксиму покращується в 1,5 рази.

Дериватографічне дослідження процесу піролізу диметилглюксимату Pt(IV) та рентгенофазове дослідження продуктів його піролізу свідчать, що вже при температурі 300°C відбувається практично повне відновлення платини з комплексу без утворення карбіду.

На підставі отриманих даних була розроблена прискорена пряма, тобто без попереднього кислотного розкладення, методика визначення платини у сироватці крові з використанням модифікатора диметилглюксима з межею визначення 20 мкг/л.

ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СПОЛУК В НАФТОПРОДУКТАХ

Рокун А.М.

*Донецький національний університет
вул. Університетська, 24, 83001, Донецьк; rokun@mail.ru*

Складна органічна матриця нафти та нафтопродуктів, широкий діапазон вмісту металів роблять ці об'єкти одними з найбільш важких для кількісного визначення металів. Поставлена задача ще більше ускладнюється якщо метали присутні в цих об'єктах у вигляді металоорганічних сполук.

З усіх методів, що використовуються для визначення металів в нафтопродуктах, полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія є найбільш зручним методом внаслідок вибірковості, експресності, доступності. Проте її використання обмежується високим вмістом ненасичених вуглеводнів в бензині, необхідністю використання малодоступних в даний час металоорганічних стандартних зразків. Тому атомно-абсорбційна спектроскопія, як правило, використовується після екстракційного вилучення елементів, що визначають, у водні або водно-органічні розчини підходящими екстрагентами. Основні труднощі, з якими стикається аналітик, – це повнота екстракції аналітів і раціональне поєднання екстракції з подальшим спектральним визначенням.

В роботі розглянуто теоретичні основи модифікації екстрагентів з метою отримання екстрактів, що забезпечують найкращі метрологічні характеристики атомно-абсорбційного методу визначення металоорганічних сполук у складних багатокомпонентних органічних об'єктах.

Викладено результати дослідження метрологічних характеристик комбінованих і гібридних атомно-абсорбційних та спектрофотометричних методів визначення металоорганічних сполук в нафті, бензинах, дизельному паливі, мастилах та запропоновано прийоми раціональної модифікації способів отримання концентратів, що містять такі метали, як залізо, марганець, молібден, ртуть, літій, кальцій, магній, цинк та інш.

Розроблено експресні гібридні методики визначення металів в нафтопродуктах, які ґрунтуються на безпосередньому полум'яному атомно-абсорбційному аналізі мікроемульсій проб, тим самим досягається підвищення експресності та зниження межі визначення.

Але при аналізі нафти та нафтопродуктів найбільш точні результати можуть бути отримані із застосуванням комбінованих методів, що дозволяють виділити аналітичні сигнали аналітів з поля матричних перешкод, обумовлених макрокомпонентним складом проби. Для визначення металоорганічних сполук розроблені методики атомно-абсорбційного та спектрофотометричного визначення, що включають вилучення металів модифікованими екстрагентами з органічної фази у водну, яка безпосередньо розпоршується в полум'я спектрофотометра або піддається реакції з фотометричним реагентом.

Розроблені методики відрізняються доброю відтворюваністю, експресністю, використанням дешевих і доступних реагентів, дозволяють проводити визначення металів при будь-якому складі нафтопродуктів. Методики апробовані при аналізі нафти, дизельного палива, бензинів різних марок і виробників, а також при аналізі багатокомпонентних металовмісних присадок, впроваджені в лабораторії з аналізу нафтопродуктів, сприяють виявленню фальсифікованих нафтопродуктів, недопущенню їх реалізації споживачам, безаварійності руху транспорту, покращенню екологічної ситуації.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ: ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ И ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Романов С.Н., Маурина Т.В.

*Представительство Intertech Corporation в Украине, Черкасская региональная
государственная лаборатория ветеринарной медицины*

83092, Донецк, просп. Лагутенко, 14, офис 214

тел./факс (062) 337-24-56, (062) 382-60-99, e-mail: intdon@intertech.donetsk.ua

01011, г. Киев, ул. Рыбальская 2, офис 304

тел./факс (044) 230-23-73, (044) 280-92-34, e-mail: intertech@utel.net.ua

Атомно-абсорбционный анализ является одним из хорошо отработанных методов элементного анализа пищевых продуктов. Недостатком его является длительность, принципиальная одноэлементность и наличие матричных влияний.

В докладе представлены экспериментальные результаты анализа пищевых продуктов с использованием атомно-абсорбционных спектрометров iCE 3500 и эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6000 производства компании Thermo Fisher Scientific (США). Результаты получены Черкасской региональной лабораторией ветеринарной медицины.

Показано, что спектрометры iCAP 6000 позволяют наиболее полно решить задачу элементного анализа пищевых продуктов:

- одновременный многоэлементный анализ (до 70 элементов) в широком диапазоне концентраций;
- определение как микропримесей (кадмия, свинца, мышьяка и др.), так и основных компонентов (кальция, магния, железа, фосфора и др.);
- практическое отсутствие влияний матрицы;
- высокая чувствительность: определение 70 элементов в растворах с пределами обнаружения не более 1 мкг/л;
- линейность градуировочных графиков в пределах 4-6 порядков величины;
- возможность использования генерации летучих гидридов для повышения чувствительности определения критических элементов (ртути, мышьяка и т.д.).

Методики выполнения измерений прошли валидацию и используются в работе лаборатории.

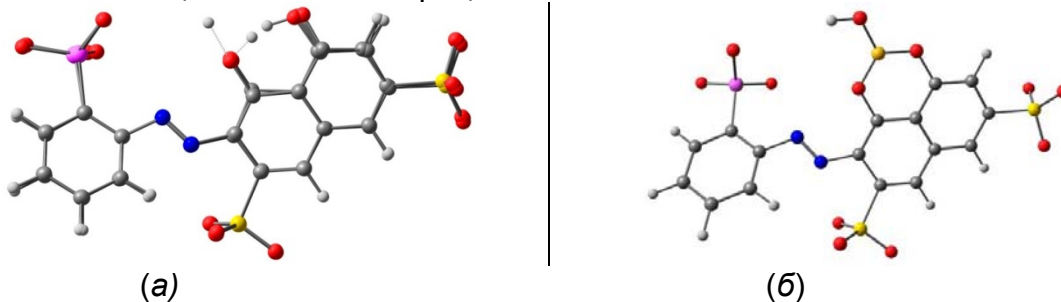
ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В СОВРЕМЕННОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. I. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ БОРНАЯ КИСЛОТА – АРСЕНАЗО I – АРСЕНАЗО III В ВОДНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Федин А.В.

МНПК «WESTA»

320061 Днепропетровск, planfactor@mail.ru

Использование органических реагентов (ОР) в химическом анализе составило целую эпоху аналитической химии. Однако, как отмечал ещё в 1941 г. В.И. Кузнецов, поиск и применение ОР в большинстве случаев являются эмпирическими исследованиями, основанными на случайных наблюдениях и не имеющими надлежащего теоретического обоснования. Сказанное особенно характерно для выбора ОР из содержащих азогруппу протравных красителей, изменяющих окраску окрашиваемых изделий в присутствии ионов некоторых металлов. Так как к тому времени были известны осаждающие ОР с арсоногруппой, последняя была введена в о-положение к азогруппе вместо обычно присутствующей на этом месте карбоксильной группы, и тем самым положено начало десяткам ОР. Так как до настоящего времени отсутствует теоретическое обоснование названной замены, появились попытки заменить арсоногруппу на остаток фосфорной кислоты. Вплоть до настоящего времени ОР группы азокрасителей не подвергались изучению современными неэмпирическими квантово-химическими методами. С помощью названных методов установлено различие структур ионных форм арсеназо I и арсеназо III в средах различной кислотности. В ходе исследований не задавался эмпирически предполагаемый порядок диссоциации (протонирования) гидроксильных групп, а изучалась форма поверхности потенциальной энергии, обуславливающая названные процессы.



Так, на рис. (а) показано движение протона слева направо к атому кислорода в положении 8, однозначно образуя структуру формы R(5-). Кроме того, квантово-химические расчёты позволили предсказать ранее не описанную в литературе возможность взаимодействия азо-ОР с целой группой слабых неорганических кислот в слабощелочных средах, в частности, с борной кислотой. Расчёты показали, что последняя будет образовывать хелатные соединения структуры (б) лишь с моноазо-ОР, в то время как бис-азо-ОР в названных условиях комплексов бора не образуют. Результаты расчётов были проверены экспериментально на смесях различных моно- и бис-азо-ОР. Наиболее важной оказалась возможность количественного фотометрического определения примесей моноазо-соединений в препаратах бис-азо-ОР, для чего ранее рекомендовались гораздо более дорогие хроматографические процедуры и оборудование.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ И АЗОКРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ

Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С.
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net

Метод химической цветометрии (МХЦ) – направление о способах количественного описания цвета объектов различной природы, заключающийся в расчете цветовых координат объектов.

Цель данной работы состояла в изучении возможностей метода химической цветометрии при исследовании кислотно-основных равновесий и определении рК красителей в водных растворах. В качестве объектов исследования выбраны азокрасители кармоазин (КАН) и 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), трифенилметановые красители алюминон (АЛ) и ксиленоловый оранжевый (КО) в связи с их широким использованием в различных отраслях промышленности, а также в практике химического анализа. Определение рК – задача классических физико-химических и физических методов. Так, например для КО рК определены комбинацией нескольких физико-химических методов, что значительно усложняет изучение кислотно-основных свойств. Перспективность МХЦ при изучении протолитических равновесий в растворах красителей заключается в отходе от оперирования равновесными концентрациями. Путем математической обработки массива спектрофотометрических данных, построения и анализа графических зависимостей величины удельного цветового различия (SCD) от рН среды определяют соответствующие рК (таблица).

Константы ионизации красителей в водных растворах (n=3; P=0,95)

Краситель рК	КАН	ПАР	АЛ	КО
рК ₁	2,00±0,10	3,01±0,10	2,50±0,11	-1,73±0,15
рК ₂	9,20±0,10	5,50±0,12	3,91±0,10	-1,10±0,25
рК ₃	-	12,02±0,11	5,50±0,12	0,70±0,05
рК ₄	-	-	10,25±0,11	1,12±0,05
рК ₅	-	-	12,52±0,13	2,53±0,05
рК ₆	-	-	-	3,05±0,13
рК ₇	-	-	-	6,31±0,03
рК ₈	-	-	-	10,45±0,03
рК ₉	-	-	-	12,38±0,02

Из таблицы видно, что используя подходы МХЦ можно получить исчерпывающую информацию о кислотно-основных равновесий в растворах красителей. Результаты, полученные с использованием МХЦ, характеризуются достаточной воспроизводимостью и правильностью при меньших временных затратах по сравнению со спектрофотометрией и потенциометрией.

В результате проведенной нами работы методом химической цветометрии определены рК некоторых азо- и трифенилметановых красителей. В целом следует отметить, что применение цветометрических функций позволяет упростить математический аппарат и легко автоматизировать расчеты по сравнению с классическими физико-химическими методами.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ВАЛИДАЦИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИКАТИОНОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Чеброва Е.А., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А.

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара
ekaterinachebrova@mail.ru*

При решении химико-аналитических, экологических, медицинских, биологических задач необходимо точное количественное определение катионных полиэлектролитов (кПЭ) в водных растворах. Расчет валидационных характеристик определения полигексаметиленгуанидиний хлорида (ПГМГ) в дезинфицирующем растворе «Биопаг - Д» (ТУ 9392-008-41547238-2000) проведен методом показателя поглощения с использованием фенолового красного (ФК) по линейной градуировке и по методу экстремальных точек.

Содержание ПГМГ в растворе «Биопаг-Д» найденное по линейной и полиэкстремальной градуировкам, соответственно: $22,0 \pm 5,0\%$ и $18,5 \pm 0,3\%$. В качестве допусков содержания ПГМГ (В,%) использован доверительный интервал определения. Оценка проведена по критериям: правильность (статистическая $\delta_{ст},\%$ и практическая $\delta_{пр},\%$ незначимость систематической погрешности), прецизионность (неопределенность измерения оптической плотности, $\Delta_{Ac,r}$), линейность (остаточное стандартное отклонение (RSD), коэффициент корреляции r (для линейной градуировки) или индекс корреляции R_c (для полиэкстремальной). Рассчитанная величина неопределенности измерения среднего значения оптической плотности с выниманием кювет (3 параллельных определения) для линейной и полиэкстремальной калибровки соответствует прецизионности оптической плотности для одноволнового спектрофотометрического анализа ($\Delta_{Ac,r} \leq 0,37$).

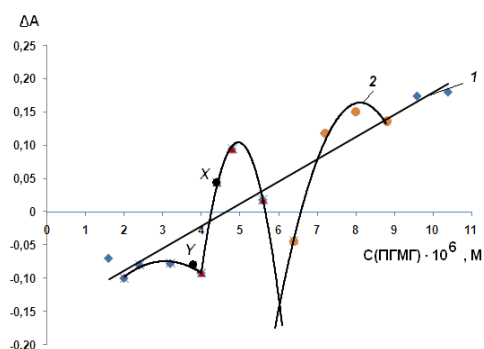


Рис. Градуировочные графики определения концентрации ПГМГ в растворе «Биопаг-Д»: линейный (1), полиэкстремальный (2); $C_{ФК} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $\lambda = 564 \text{ нм}$, $l = 2 \text{ см}$, pH 6,95

Параметры градуировки	Интервал $C(\text{ПГМГ}) \cdot 10^6 \text{ М}$	Валидационные критерии			
		$\delta_{ст},\%$	$\delta_{пр},\%$	RSD	$r (R_c)$
Линейная	0,2-1,1	0,44	0,50	0,25	0,795
Полиэкстремальная	2,0-4,0	0,03	0,03	0,06	0,915
	4,0-6,4	0,03	0,03	0,05	0,996
	6,4-8,8	0,03	0,03	0,07	0,985

Сравнение валидационных критериев определения ПГМГ в растворе «Биопаг-Д» с ФК ($C_{ФК} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$) в интервале $C_{ПГМГ} = (0,2-1,1) \cdot 10^{-5} \text{ М}$ подтверждает невозможность применения линейной градуировки для точного определения ПГМГ в растворе «Биопаг-Д».

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ЗАРЯДА НА ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХРОМАЗУРОЛА S

Чернявская А.Ю., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А.

Днепропетровский национальный университет имени О. Гончара

Украина, г. Днепропетровск

analyticdnu@mail.ru

В качестве коагулянтов и флокулянтов при очистке питьевых и сточных вод используют ионогенные и неионогенные высокомолекулярные синтетические полиэлектролиты (ПЭ). Многие из них являются токсичными, что требует контроля их содержания в объектах окружающей среды. Изменения спектральных характеристик красителей в водно-полиэлектролитных растворах позволяют разрабатывать чувствительные спектрофотометрические методики их определения на уровне ПДК. В работе исследованы катионные флокулянты сополимеры полиакриламида и триметиламмоний этилакрилата с плотностью заряда от 5 до 95%. Далее приведены техническое название (плотность заряда (%), $M_r \cdot 10^{-6}$): FO4140 (5, 4), FO4190 (10, 4), FO4290 (20, 4), FO4400 (30, 4), FO4490 (40, 4), FO4650 (55, 4), FO4700 (70, 4), FO4800 (80, 4), FO4990SH (95, 8). В качестве органического реагента использовали хромазуrol S. Наиболее существенные изменения при концентрациях $C_{\text{хас}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{флок}} = 2,5 \cdot 10^{-9}$ наблюдались для состояния ионного равновесия $H_2R^{2-} \leftrightarrow HR^{3-} + H^+$, смещение депротонизации происходит как в щелочную (+0,16, плотность заряда 5%) так и кислую области pH (-0,89, плотность заряда 55% и 2,10 при плотности заряда 95%).

Разработана методика определения плотности заряда катионных флокулянтов по изменению оптической плотности полосы поглощения при 600 нм (уравнение градуировочного графика $y = 0,1336x + 0,0294$, число уровней плотностей заряда для градуировочной зависимости 9, $S_y = 0,004$, $S_{x0} = 0,030$, $V_{x0} = 6,743$, определяемый интервал плотности заряда 5 – 95%) и для полимеров серии FO разработана методика определения концентрации в водных растворах (уравнение градуировочного графика $y = -0,0063x^2 + 0,1235x + 0,0947$, число уровней концентраций для градуировочной зависимости 11, $S_y = 0,012$, $S_{x0} = 0,228$, $V_{x0} = 4,146$). Проведен статистический расчет методик по ДСТУ ISO 8466-1-2001 и ДСТУ ISO 8466-2-2001. В первом случае нелинейная характеристика не обеспечивает заметного улучшения аппроксимации, зависимость имеет линейный характер, во втором – нелинейная характеристика второго порядка позволяет проводить определение концентрации полимера в более широком диапазоне ($(2-9) \cdot 10^{-9}$ моль/л для нелинейной и $(2-7) \cdot 10^{-9}$ моль/л для линейной). Результаты определения плотности заряда и концентрации полимера представлены в таблице.

Плотность заряда $\pm V_b$		Концентрация $\pm V_b$	
Линейная зависимость	Квадратичная зависимость	Линейная зависимость (N=11)	Квадратичная зависимость (N=15)
$0,197 \pm 0,069$	$0,197 \pm 0,056$	$2,07 \pm 0,34$	$2,24 \pm 0,33$
$0,558 \pm 0,065$	$0,538 \pm 0,068$	$4,37 \pm 0,31$	$4,17 \pm 0,40$
$0,802 \pm 0,074$	$0,808 \pm 0,077$	$6,67 \pm 0,34$	$7,28 \pm 0,90$

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Чмиленко Т.С.

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,
Україна, Днепропетровск
analyticdnu@mail.ru*

Катионные полиэлектролиты (кПЭ) применяют как флокулянты, стабилизирующие добавки, диспергаторы минералов, дезэмульгаторы и др. Широкое применение полимеров связано с их способностью в низких концентрациях значительно интенсифицировать технологические процессы и модифицировать поверхность, придавая им необходимые свойства. Антимикробные свойства положительно-заряженных полимеров обусловило использование кПЭ как дезинфекторов воды, медицинского оборудования и т.д. Практическая значимость полимеров обуславливает проблему разработки корректных методик анализа в технических растворах полиионов и их определении в объектах окружающей среды.

В работе обсуждаются методики спектрофотометрического определения кПЭ с использованием анионных органических реагентов (ОР) в водных и неводных средах. Обобщены факторы, влияющие на точность определения:

- чередование протяженных гидрофобных и гидрофильных групп (на примере сополимеров полиакриламида и триметиламмоний этилакрилата, техническая марка FO4140 - FO4990SH);
- плотность заряженных групп кПЭ (на примере полиэтиленimina (ПЭИ) или хлорида полигексаметиленгуанидиния, число заряженных групп изменяли нейтрализацией в различной степени соляной кислотой);
- введение добавок неорганических ионов Cu(II), Hg(II), Zn, Cd, Co(II), Ga, In, Tl(III), Sn(IV), Mo(VI), V(V), Ti(IV), в бессолевах и солевых растворах
- природа противоионов: SO_4^{2-} ; I^- ; CH_3COO^- ; Cl^- ; Br^- ; SCN^- ;
- введение добавок низкомолекулярных соединений.

Установлено, что анионные органические реагенты распределяются в водной и водно-полиэлектролитной фазах (соотношение $C_{\text{ОР, моль}} : C_{\text{кПЭ, осново-моль}}$ до 1 : 8, $C_{\text{ОР}} < 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), на что указывает одновременное определение pK_a реагента и $\Delta p\text{H}_{1/2}$ ассоциата (ОР-кПЭ). В зависимости от соотношений компонентов органический реагент – кПЭ в области концентрации $C_{\text{ОР}} > 10^{-4} \text{ M}$ образуются устойчивые гелеподобные системы, которым отвечают экстремальные минимумы на спектрофотометрических зависимостях A от $C_{\text{кПЭ}}$.

Найденные закономерности положены в основу разработанных методик определения катионных полимеров в различных водах: природных, коммунальной и сточной фармпроизводств. В работе проведена сравнительная оценка методик с использованием градуировочных характеристик по линейной (ДСТУ ISO 8466-1–2001) и нелинейной (ДСТУ ISO 8466-2–2001) зависимостями. Сопоставлены критерии: S_y , S_{x_0} , V_{x_0} , DS^2 , PG, $V_b, \%$, $V_b(\frac{\sigma}{\mu})$, $\%$. Оценка методик определения кПА в составе лекарственных препаратов проведена по критериям: $\delta_{\text{ст}}, \%$, $\delta_{\text{пр}}, \%$, $\Delta_{\text{Ac, r}}$, RSD.

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

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМИ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВІ БАРВНИКИ – ПОЛІЕТИЛЕНІМІН

Чорний О.М., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О.

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
Україна, Дніпропетровськ
analyticdnu@mail.ru*

Широке використання поліелектролітів у різних галузях промисловості і відсутність методик визначення багатьох з них потребує вивчення їх хіміко-аналітичних властивостей. Для розробки методик кількісного визначення поліетиленіміну (ПЕІ) середньомасової молекулярної маси 10000 встановлено вплив різних концентрацій ПЕІ на спектральні і протолітичні характеристики барвників трифенілметанової (ТФМ) природи: бромтимолового синього (БТС), бромфенолового синього (БФС), фенолового червоного (ФЧ), крезолового червоного (КрЧ), пірокатехінового фіолетового (ПКФ).

Спектрофотометричним методом встановлено, що при співвідношенні $C_{ПЕІ}(\text{осново-моль}) : C_{ТФМ} < 1 : 10$ у водних розчинах одночасно присутні асоціати (ТФМ – ПЕІ) та вільний барвник. Значення $pH_{1/2}$ визначали в області $C_{ПЕІ}$ від $2,0 \cdot 10^{-7}$ до $2,0 \cdot 10^{-5}$ М. В розчинах одночасно визначаються дві константи депротонізації асоціату $pH_{1/2}$: 1,47 (БФС – ПЕІ), $3,69 \div 4,48$ (БТС – ПЕІ), $4,23 \div 4,78$ (ФЧ – ПЕІ), $3,55 \div 3,85$ (ПКФ – ПЕІ), $4,50 \div 4,77$ (КрЧ – ПЕІ) та вільного барвника pK (БФС – 4,12, БТС – 7,51, ФЧ – 8,18, ПКФ – 8,53, КрЧ – 9,00). При $C_{ПЕІ}$ вище ніж $2,0 \cdot 10^{-5}$ М барвник повністю зв'язується ПЕІ, визначається лише $pH_{1/2}$. Найбільший зсув константи депротонізації барвника в водно-поліелектролітному розчині спостерігається для ПКФ.

Розроблені методики кількісного визначення ПЕІ у водних розчинах з використанням систем ТФМ барвник – ПЕІ, далі вказано барвник ($pH_{\text{опт}}$): БТС (6,0); БФС (3,3); ФЧ (6,3) (табл.). Проведено порівняння градувальних характеристик методик за лінійною (ДСТУ ISO 8466-1–2001) та нелінійною (ДСТУ ISO 8466-2–2001) залежностями. Використання нелінійної залежності другого порядку розширює межі визначення та дозволяє визначати ПЕІ в концентраціях менше ГДК.

Статистичні характеристики ТФМ – ПЕІ

Барвник	Лінійна залежність				Нелінійна залежність другого порядку			
	Діапазон $C_{ПЕІ}$, мг/л (N*; PG)	S_y	S_{x0}	V_{x0} , %	Діапазон $C_{ПЕІ}$, мг/л (N*; PG)	S_y	S_{x0}	V_{x0} , %
БТС**	0,40÷4,40 (13; 0,76)	0,008	0,114	4,46	0,40÷6,00 (16; 21,78)	0,012	0,206	6,59
БФС**	0,40÷4,00 (8; 3,09)	0,011	0,078	3,73	0,40÷6,00 (10; 54,21)	0,019	0,173	6,19
БФС***	0,04÷0,32 (7; 12,40)	0,006	0,012	6,44	0,04÷0,60 (10; 85,32)	0,005	0,012	4,20
ФЧ**	1,60÷14,00 (19; 0,89)	0,004	0,154	2,73	0,40÷60,00 (25; 830)	0,015	0,372	4,79

N – число рівнів концентрації для градувальної залежності; ** $C_{ТФМ} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М, Spesord M 40; *** $C_{ТФМ \text{ барв.}} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ М, СФ-26 при $C_{БФС}$.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АТОМИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ

Щепина Н.Д., Алемасова А.С., Корецкий А.В., Гетьманенко Т.А.

Донецкий национальный университет

ул. Университетская, 24, 83001, Донецк; alemasovaa@gmail.com

Электротермический атомно-абсорбционный метод определения микроколичеств металлов в сложных многокомпонентных системах осложнен систематическими помехами даже с использованием самой современной аппаратуры. Для устранения влияния основы и улучшения метрологических характеристик методик используют химические модификаторы. К наиболее часто применяемым универсальным модификаторам относятся неорганические соединения палладия, никеля, магния, лантана.

Нами предложена новая концепция модифицирования атомизационных процессов, которая заключается в использовании в качестве модификаторов устойчивых комплексных соединений ионов металлов с органическими лигандами, содержащими O,O-, N,O- S,N-донорные атомы. Исследована эффективность химических модификаторов – комплексных соединений Pd(II) и Ni(II) с ксиленоловым оранжевым, хромазуолом S, тиомочевинной, La(III) з арсеназо III при определении Cd, Pb, Mo, Sb, Sn, In, Bi, Pd в сложных многокомпонентных объектах.

Показано, что предложенные модификаторы имеют более низкое собственное неселективное поглощение, позволяют в несколько раз снизить расход драгоценных металлов, упрощают процедуру анализа, снижают стоимость элемент-определения. Установлено, что все исследуемые комплексные соединения металлов с органическими лигандами являются более эффективными модификаторами, чем их неорганические соли (хлориды и нитраты). Так, комплексные соединения палладия(II) с ксиленоловым оранжевым, хромазуолом S, тиомочевинной, повышают максимальную температуру пиролиза Cd, Pb, Mo, Sb, Sn, In, Bi, на 300-600°C по сравнению с пробой без модификатора и на 200-400°C по-сравнению с традиционными хлоридом и нитратом палладия, на 90% снижают неселективное поглощение фона хлоридных матриц, снижают предел обнаружения в сложных многокомпонентных матрицах в 20–196 раз.

Атомно-абсорбционным, дериватографическим, рентгенофазовым методами анализа, методом сканирующей электронной микроскопии, термодинамического моделирования исследованы и установлены факторы, обуславливающие более высокую эффективность предложенных модификаторов. Это – создание восстановительной атмосферы газовой фазы атомизатора, изменение предатомизационного химического состава аналитов, смещение импульса абсорбции определяемых элементов в более высокотемпературную область, образование интерметаллических соединений и конденсированных растворов определяемых элементов с металлическим палладием и никелем. Предложен возможный механизм их действия.

Разработаны методики определения фоновых количеств сурьмы(III,V) в минерализованных шахтных водах, палладия в сыворотке свиной крови с модификаторами – комплексами Ni(II) с хромазуолом S и ксиленоловым оранжевым, комплекса La(III) с арсеназо III.

**Секція «Фарманаліз та визначення
небезпечних речовин»**

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СОЗДАНИЯ И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Георгиевский В.П.

ГП «Украинский научный фармакопейный центр качества
лекарственных средств» г. Харьков, bekas1937@mail.ru

В докладе рассмотрены результаты исследований разработок физико-химических и хроматографических методов анализа в Украине по аналитическому обеспечению созданию, стандартизации и контролю качества лекарственных средств за период с 2005 по 2012 год. Этот период был обусловлен развитием системы стандартизации – созданием нормативных документов, устанавливающих правила, общие принципы и применение нормативных документов, определяющих разработку, производство и реализацию активных фармацевтических ингредиентов (АФИ), лекарственного растительного сырья, готовых лекарственных форм и вспомогательных веществ, применяемых при их изготовлении – Государственная Фармакопея Украины и 4 дополнения к ней, Руководства относительно разработки спецификаций, испытаний стабильности, нормативные акты, регламентирующие процедуры регистрации согласно международной структуре регистрационного Досье в формате CTD (Общий технический документ), а также Руководство по надлежащей лабораторной практике GLP, Руководство по надлежащей практике производства ЛС GMP, Руководство по исследованию по биодоступности и биоэквивалентности, 11 стандартов ДСТУ ISO, регламентирующих работу чистых помещений и процедуру стерилизации.

Выполнение выше сказанного базируется на разработке комплекса физико-химических, хроматографических и биологических методик анализа, основанных на основных требованиях ГФУ и перечисленных документов.

Показано, что разработка комплекса перечисленных методик, выполненных исследователями Харькова, Одессы, Киева и др., позволяет осуществить аналитическое обеспечение всего цикла жизни лекарственного средства, заложив показатели качества уже при создании лекарственного средства, контролировать его качество, эффективность при применении.

Обобщены и уточнены методики валидации титриметрических, оптических и хроматографических методик анализа, а также методы контроля биологической чистоты ЛС.

Создана национальная система стандартных образцов – основа достижения надлежащего уровня АФИ и готовых лекарственных средств при разработке и стандартизации химических, физико-химических и хроматографических методов.

Получило дальнейшее развитие программа профессионального тестирования как основа стандартизации работы лабораторий по контролю качества ЛС, в том числе стран ближнего зарубежья.

Разработан алгоритм аналитического обеспечения создания, стандартизации и контроля качества лекарственного средства на примере создания АФИ – производных 1,2,4-триазола, их готовых лекарственных форм, в том числе и комбинированных.

Подчеркнуто развитие применения методов мицеллярной хроматографии, обращено-фазовой ВЭЖХ, высокоэффективной тонкослойной хроматографии, в особенности для контроля растительного сырья и фитопрепаратов,

флуориметрии – в исследовании и контроле качества АФИ, спектроскопии в ближней ИК-области (БИК) – в качественном и количественном анализе АФИ и изготовлении ЛС.

Подробная информация об аналитическом обеспечении создания и контроля качества лекарственных средств изложена в монографии «Аналитическая химия в создании, стандартизации и контроле качества лекарственных средств» в 3-х томах под ред. чл.-кор. НАН Украины Георгиевского В.П. – Харьков, НТМТ – 2012, 1443 с.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КОНТРОЛЕ ЧИСТОТЫ АКТИВНЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ИНГРЕДИЕНТОВ – ПОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И СТАБИЛЬНОСТИ ИХ ГОТОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

Георгиевский Г.В., Зинченко А.А., Мазур И.А.
ГП «Украинский научный фармакопейный центр качества
лекарственных средств» г. Харьков
НПО «Фарматрон» г. Запорожье,
krakogen@mail.ru

Определенные успехи, достигнутые в синтезе фармацевтических активных ингредиентов (АФИ) – производных 1,2,4-триазола и создание на их основе лекарственных препаратов для лечения наиболее распространенных и социально значимых болезней в мире – заболеваний системы кровообращения, потребовало создания методик контроля их качества с применением селективных и чувствительных хроматографических методик анализа. Решение этих задач достигнуто путем изучения физико-химических и хроматографических свойств новых производных 1,2,4-триазола – 1-(β-фенилэтил)-4-амино-1,2,4-триазолия бромид (МТ); D,L-лизиний 3-метил-1,2,4-триазолил-5-тиоацетата (Лизиния) и продуктов их синтеза, а также остаточных количеств органических растворителей.

Изучение хроматографической подвижности исследуемых АФИ и их технологических примесей проведено на пластинках Sorbfil-ПТСХ-П-А и Плазмохром в 6 системах растворителей. Проявитель – пары йода. Открываемый минимум от 0,01 мкг исследуемых веществ.

Выбор условий ВЭЖХ Лизиния осуществлен согласно программе ACD Labs (ACD/Labs 10) по расчетам величин гидрофобности, а также константам протонизации, согласно которым был сделан выбор подвижной фазы состава ацетонитрил-вода, доведенной до рН 2,0 кислотой фосфорной концентрированной в объемном соотношении 2:98. Условия хроматографирования: жидкостной хроматограф с УФ-детектором при 220 нм, колонки Kromasil C₁₈ (250 мм×4.6 мм, 5 мкм) или Resolve C₁₈ (300 мм×4.6 мм, 5 мкм), температура (30.0±0.1)°С, скорость подвижной фазы – 1.0 мл/мин, объем пробы – 10 мкл.

Условия хроматографирования МТ были установлены экспериментально: буферный раствор, содержащий лития фосфат и градиент элюирования с применением ацетонитрила (от 0 до 100%). Хроматографирование проводили с

использование жидкостного хроматографа с УФ-детектором при 210 нм, колонка, размером 250 мм×4.6 мм, сорбент Spherisorb ODS2 с размером частиц 5 мкм; скорость подвижной фазы 0.8 мл/мин; температура колонки 30°C.

Определение остаточных количеств этанола в АФИ Лизиний, ацетона и изопропанола в АФИ МТ проведено методом ГХ на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, стальная колонка Porapak Q с величиной частиц 60-80 мкм (для Лизиния) или ПЭГ-20м с толщиной слоя 1 мкм (для МТ), скорость газа-носителя (азот, аргон, гелий) – 5 мл/мин. Разработанные методики и установленные пределы содержания примесей позволили осуществлять постадийный контроль производства и чистоту АФИ, а также создание их инъекционных лекарственных форм.

Внутренний стандарт – пропанол-1, пик которого на хроматограмме элюируется после пика определяемого этанола, ацетона и изопропанола. Содержание в исследуемых образцах составило 0,042-0,18%, что не превышает допустимый предел в 0,5%.

Валидация методик проведена по требованиям ГФУ по следующим валидационным характеристикам: «специфичность», «предел обнаружения», «линейность».

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF CEFOTAXIME AS ITS SULPHOXIDE

Blazheevskiy M. Ye., Labuzova Yu. Yu.
National Pharmaceutical University
Kharkiv, Pushkins'ka, 53, blazejowski@ukr.net

Polarography, especially differential pulse polarography, and other voltammetric techniques are becoming increasingly important in the determination of compounds of biological and pharmaceutical significance. Cefotaxime (CFTM), which structure is presented, is second generation cephalosporin derivatives, which are widely used in clinical therapy of severe infections. The most frequently used method for the determination of cephalosporins is highperformance liquid chromatography (HPLC), but microbiological, spectroscopic, polarographic and other methods have also been successfully applied. Literature dealing with the electroactivity of cephalosporins and resulting analytical applications, can be divided into two parts: papers concerning the direct polarographic activity of cephalosporins and paper dealing with the polarography of their degradation products after intensive acidic, or alkaline hydrolysis. The main electrode reaction responsible for direct polarographic activity of cephalosporins has been shown to be reduction of the Δ^3 double bond of the cephem nucleus, which is dependent on the presence and nature of the substituent at position 3. Certain cephalosporins contain additional, or possibly other reducible groups which can be used for analytical purposes. So, Cefotaxime cephalosporin derivative possess two electroreducible groups which can be used for its direct polarography determination.

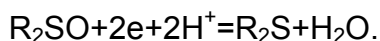
Electrochemical behavior of Cefotaxime S-oxide by differential voltammetry using carbosital electrode (CE) (Russia) as indicating (working) electrode was elucidated.

Cefotaxime is rapidly oxidisable to its sulphoxide in a quantitative yield by excess potassium hydrogenperoxomonosulfate (KHSO₅). The sulphoxide is reducible at the CE with the consumption of two electrons.

Electrochemical measurements were carried out in the analyzer ABC-1.1 (Volta, St. Petersburg) with a three-electrode scheme by alternating current mode with square wave modulation in potential range +0.6...-1.8V, W=1000rpm, amplitude 40mV, n=65Hz CE was used as a working and an auxiliary electrode, and Ag,AgCl/KCl(sat) electrode type EVL-1M4 as a reference electrode.

The characteristics of corresponding electrode reaction and her analytical parameters are presented and discussed. Optimum pH-ranges for the determination of Cefotaxime are given. The peak was obtained at $E_p = -1.2V$ on the background of $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ KHSO₄ and $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ Na₂SO₄ (pH≈3.3), whose height was rising proportionally to CFTM concentrations increasing.

Equation of CFTM reduction on working electrode is



Linear concentration ranges varied from $2 \cdot 10^{-5}$ to $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and limit of determination (LOQ) was $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ CFTM. The precision of proposed method is excellent with relative standard deviation around 1.75% (n=5; P=0,95) at a concentration of $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ for investigated cephalosporin.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСТЕРОИДНЫХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

Антонович В.П.¹, Скрипинец Ю.В.¹, Леоненко И.И.¹, Егорова А.В.¹,
Анельчик А.В.²

¹Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

²ОДО „ІНТЕРХІМ”

г. Одесса, Лютдорфская дорога, 86, yegorova@interchem.com.ua

В настоящее время сенсibilизированную люминесценцию лантанидов (Ln) широко применяют для флуориметрического определения широкого круга биологически-активных веществ, включая лекарственные препараты.

В данной работе изучены спектральные свойства некоторых производных карбоновых кислот – нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП): кетопрофена (Кф), кеторолака (Кл), флурбипрофена (Фл), напроксена (Нап) и индометацина (Ин). Установлено, что Кл, Фл, Кф образуют комплексные соединения с ионами Tb(III) и Eu(III), сенсibilизируя их люминесценцию. Интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) иона Eu(III) в соединениях с этими

реагентами значительно ниже, чем у комплексов с ионами Tb(III). Ин и Нап образуют комплексные соединения с ионами Tb(III) и Eu(III), но сенсбилизация люминесценции наблюдается только для ионов Eu(III), что обусловлено значениями триплетных уровней данных реагентов.

Установлены оптимальные условия комплексообразования ионов европия(III) и тербия(III) с вышеперечисленными НПВП. Определены люминесцентные характеристики комплексов и соотношения компонентов, которые в условиях недостатка лигандов равны Ln(III):НПВП=1:1, а при избытке лигандов – Ln(III):НПВП=1:2. Установлено образование разнолигандных комплексов Ln(III)–НПВП–ТОФО = 1 : 1 : 2 и 1 : 2 : 1 (в недостатке и избытке НПВП соответственно). При исследовании влияния ПАВ на $I_{\text{люм}}$ РЛК обнаружен синергетический эффект, который проявляется в комбинированном действии двух компонентов (ТОФО, тритона X-100) и характеризуется тем, что суммарный эффект превышает действие, оказываемое каждым компонентом в отдельности.

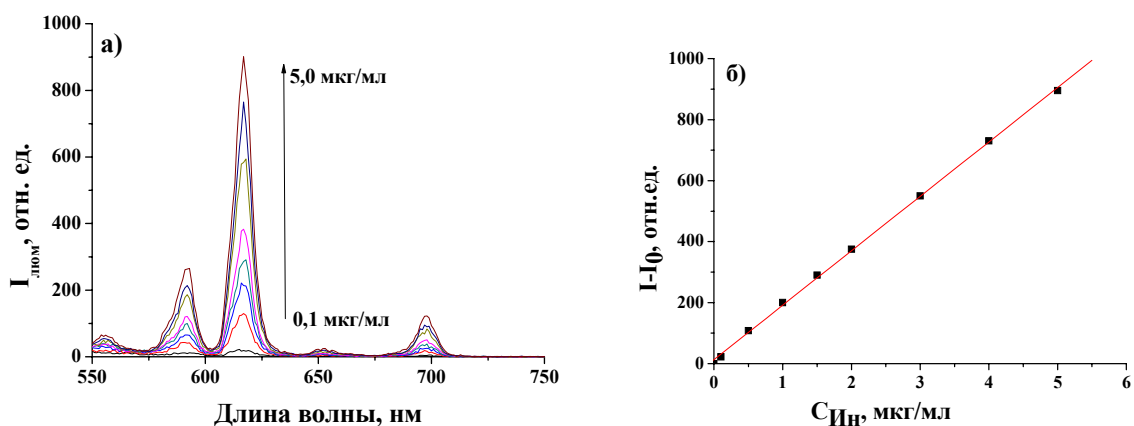


Рис. Спектры люминесценции комплекса Eu(III) – Ин – ТОФО (в присутствии тритона X-100) при различных концентрациях Ин (а); калибровочный график для определения Ин (б) ($C_{\text{Eu(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{ТОФО}} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Тритон X-100}} = 0,1\%$)

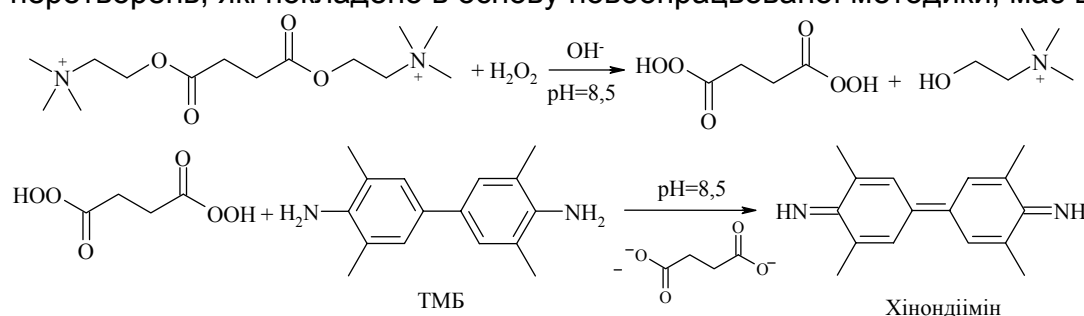
Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплексов Ln(III) с изученными реагентами от их концентрации позволяет использовать данные разнолигандные комплексы в качестве аналитических форм для определения НПВП.

КІНЕТИКО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУКСАМЕТОНІЮ ХЛОРИДУ ЗА РЕАКЦІЄЮ ПЕРГІДРОЛІЗУ

Блажеєвський М.Є., Криський Л.С.

Національний фармацевтичний університет
вул. Блюхера 4, м. Харків, 61168, Blazejowski@ukr.net

Суксаметонію хлорид (СХ), 2,2'-сукцинілдіокси-біс(етилтриметиламоній) дихлорид, дигідрат, (син. дитилін, сукцинілхолін) – деполаризуючий міорелаксант, застосовується для релаксації м'язів при короткочасних операційних втручаннях, для профілактики спонтанних травм при електроімпульсній терапії. Для кількісного визначення СХ Європейська фармакопея рекомендує титрування хлорною кислотою в середовищі оцтового ангідриду з потенціометричним визначенням КТТ. У літературі також описано фіксацію КТТ з кристалічним фіолетовим у присутності ртуті(II) ацетату. Для визначення СХ рекомендовано класичний метод Фаянса з натрію еозинатом. У науковій літературі наведені потенціометричні, хемілюмінометричні, хроматографічні, мас-спектрометричні та ін. методики. Нами запропоновано визначення СХ виконувати диференційним кінетико-спектрофотометричним методом тангенсів за продуктом спряжених реакцій – пергідролізу та пероксикислотного окиснення 3,3',5,5' тетраметил-бензидину (ТМБ): генерована в результаті пергідролізу СХ (реакція з H_2O_2) дипероксисукцинатна кислота (ДК) реагує з індикаторною речовиною ТМБ з утворенням хіноніміну ($\lambda_{max}=420$ нм, $\mathcal{E}=39000$), за світловбиранням якого і здійснюють визначення. Схема хімічних перетворень, які покладено в основу новоопрацьованої методики, має вигляд:



Для з'ясування оптимальних умов перебігу пергідролізу СХ була вивчена залежність швидкості індикаторної реакції від порядку змішування, концентрації реагентів, рН середовища. Встановлено, що в інтервалі рН 8,2-8,5 швидкість утворення хіноніміну прямо пропорційна концентрації СХ, а початкова стадія реакції – пергідроліз СХ – є лімітуючою стадією всього процесу. Виявлені кінетичні особливості перебігу реакцій у поєднанні з достатньо високою селективністю індикаторної реакції на ДК із ТМБ в присутності H_2O_2 дозволили опрацювати нову методику визначення СХ у водних розчинах. За оптимальних умов в інтервалі концентрацій СХ 4–20 мкмоль·л⁻¹ рівняння градуального графіку мало вигляд: $tg\beta(xv^{-1})=(38,25\pm 3,01)c-(0,0001\pm 0,0004)$, де c – молярна концентрація СХ. Нижня межа визначуваних концентрацій СХ становить 1,8 мкмоль·л⁻¹. При визначенні СХ у модельних розчинах субстанції з концентраціями 8, 12 і 16 мкмоль·л⁻¹ RSD було 2,3%, 2,0% і 1,2% ($n=5; P=0,95$) відповідно. Перевагами запропонованої методики, які вигідно відрізняють її від відомих, є вища чутливість, простота у виконанні та експресність (час виконання не перевищує 10 хв).

КОНТРОЛЬ ВМІСТУ СУЛЬФАНІЛАМІДІВ У БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ ХВОРИХ ПРИ АНТИБАКТЕРІАЛЬНІЙ ТЕРАПІЇ

Бойко М.Я.^{1,2}, Коркуна О.Я.², Тесляр Г.Ю.¹

¹Державний науково-дослідний контрольний інститут ветпрепаратів та кормових добавок, вул. Донецька, 11, 79019 Львів, Україна

²Кафедра аналітичної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: boiko_maria@ukr.net

Лікування сульфаніламідними препаратами вимагає контролю за дозуванням лікарського засобу. Тому, при терапії сульфаніламідними препаратами необхідно контролювати їх вміст у біологічних рідинах – крові та сечі. Розроблена нами методика визначення сульфатіазолу (СТЗ) з азореагентами тропеоліном О (ТрО), 4-(2-піридилазо)резорцином (ПАР) та 4-(2-тіазолілазо)резорцином (ТАР) застосована для визначення його вмісту у сироватці крові та сечі людини. СТЗ належить до препаратів короткотривалої дії ($T_{1/2}$ – 3,5 год), максимальна його концентрація у крові досягається через 1–2 год після введення. Перетворення аналіту в організмі відбувається в печінці, з організму виводиться в ацетильованій формі (лише близько 20%) з сечею.

Попередньо було досліджено вплив 17 складників крові та сечі на кількісне визначення СТЗ, а також тих реагентів, які використовують для пробопідготовки сироватки та сечі. Визначенню СТЗ у сироватці крові заважають білки, які усувають подвійним осадженням 5% перхлоратною кислотою та амінокислоти. За такого способу підготовки зразка вилучення перевищує 90%, що є більш ефективним у порівнянні з іншими відомими методами пробопідготовки сироватки для визначення СА за допомогою ацетонітрилу (~85%) та етилацетату (~75%). Як арбітражний метод вибрано високоефективну рідинну хроматографію.

Проведено визначення СТЗ у модельних розчинах, які готували введенням водного розчину СТЗ у сироватку крові методом “введено–знайдено”, а потім – у реальному зразку крові лікованої людини за допомогою трьох реагентів – ТрО, ПАР і ТАР. Результати аналізу модельних розчинів показали, що вилучення СТЗ з сироватки крові та його визначення спектрофотометричним методом з ТрО та ПАР узгоджується з даними хроматографічного визначення. Спектрофотометричне визначення СТЗ з ТАР характеризується дуже низькою відтворюваністю (похибка ~40%), що можна пояснити негативним впливом матриці.

Визначення СТЗ у сечі з азореагентами потрібно проводити методом добавок, чітко дотримуючись таких умов: 100-кратний надлишок натрій нітриту для діазотування і 1,5-кратний надлишок барвника при азосполученні, оскільки передбачити вплив більш ніж 150 компонентів сечі неможливо. Це дозволяє рекомендувати розроблену методику для рутинних аналізів, коли є попередня інформація про очікуваний вміст СТЗ.

Отже, розроблені методики визначення сульфатіазолу з азореагентами у біологічних зразках є достатньо селективними та чутливими, експреснішими та значно дешевшими за хроматографічне визначення, що дає змогу використати їх для визначення вмісту СТЗ у сироватці крові та досліджувати фармакокінетику цих біологічно активних речовин у живому організмі.

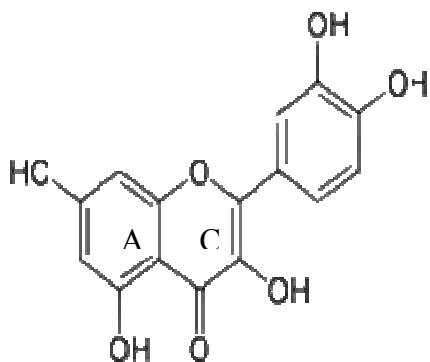
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВЕРЦЕТИНА С ПОМОЩЬЮ 18-МОЛИБДОДИФОСФАТА

Денисенко Т.А.¹, Цыганок Л.П.¹, Вишник А.Б.¹, Петрушина Г.А.²

¹Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, tsiganok_2010@ukr.net

²Днепропетровский национальный университет железнодорожного транспорта, г. Днепропетровск, ул. Лазаряна, 2

Кверцетин относится к классу природных полифенольных соединений. Это один из наиболее широко встречающихся флавоноидов в растительном сырье. Кроме того кверцетин считается наиболее активным антиоксидантом, содержится во многих пищевых продуктах растительного происхождения, входит в состав препаратов. Он является восстановителем средней силы, процесс его окисления протекает по каскадному механизму с вовлечением одновременно нескольких электроактивных групп.



В настоящей работе в качестве реагента для спектрофотометрического определения кверцетина предложен гетерополикомплекс структуры Доусона $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ (18-молибдодифосфат). Ранее этот реагент мы использовали для определения восстановителей (аскорбиновой кислоты, азот-содержащих соединений). Изучены условия восстановления 18-молибдодифосфата (18-МДФК) кверцетином: pH, необходимый избыток

реагента, соотношение реагирующих компонентов, спектральные характеристики образующегося восстановленного ГПА. На основании проведенных исследований найдены оптимальные условия реакции: pH=7,4 (фосфатный буферный раствор), $\lambda = 820$ нм, пятикратный избыток 18-МДФК по отношению к кверцетину.

Для проведения спектрофотометрического определения кверцетина с помощью 18-МДФК смешивают 1 мл 18-МДФК 10^{-3} моль/л, анализируемый водно-спиртовой раствор кверцетина, 10 мл фосфатного буферного раствора, доводят объём до 25 мл. Окраска растворов при восстановлении интенсивно развивается в течение 10 минут, затем остаётся постоянной длительное время. При восстановлении кверцетином 18-МДФК образует синий продукт – гетерополисинь (18-МДФС). Анализ кривых насыщения (прямой и обратной) приводит к выводу о взаимодействии 5 18-МДФК с 1 кверцетином, что соответствует участию 10 электронов, т.е. участию всех пяти OH-групп кверцетина. Согласно литературным данным (вольт-амперометрия) наиболее активны OH-группы кольца В. Действительно, на кривой насыщения кверцетина гетерополианионом наблюдали 2 перегиба, соответствующих участию 4 и 6 электронов. Характер электронных спектров поглощения синей 18-МДФС позволяет судить об образовании двухэлектронной сини 18-МДФС-2 с $\lambda = 820$ нм.

Молярный коэффициент светопоглощения по 18-МДФК равен 11000, а по кверцетину – 55000, что также свидетельствует об образовании двухэлектронной 18-ГПС. Высокий молярный коэффициент поглощения

кверцетина свидетельствует о достаточно высокой чувствительности методики. $C_n = 10^{-7}$ моль/л или 34 мкг/л. Уравнение градуировочного графика $A=(0,022\pm 0,005)+(3,13\pm 0,06) C$; $R=0,999$.

Предложенная методика может быть использована для определения кверцетина спектрофотометрическим методом в лекарственных препаратах, растительном сырье, фруктах.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В В ПОЛИВИТАМИННОМ ПРЕПАРАТЕ «КОМБИЛИПЕН ТАБС»

Зыков А.В.¹, Мокшина Н.Я.², Коренман Я.И.¹

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, пр-т Революции, 19; rusalka_anna@mail.ru*

²*Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и
Ю.А. Гагарина,*

Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54А; moksnad@mail.ru

Создание новых лекарственных препаратов, поливитаминных комплексов и пищевых добавок, содержащих различные витамины, связано с разработкой надежных и легко выполнимых способов определения их качества и подлинности. Сложная матрица таблетированных поливитаминных комплексов обуславливает необходимость предварительного извлечения компонентов с целью последующего анализа изолятов. Задача успешно решается с применением жидкостной экстракции.

В этой связи возрастающее значение приобретает поиск эффективных систем для извлечения целевых компонентов, не связанных с применением больших объемов органических растворителей. Цель данного исследования состоит в разработке способа экстракционного извлечения витаминов группы В и его применение в электрофоретическом анализе поливитаминных комплексов и биологически активных добавок. Объект исследования – поливитаминный препарат «Комбилипен Табс».

Две таблетки поливитаминного комплекса тщательно измельчали в фарфоровой ступке и растворяли в небольшом объеме воды. К полученному раствору добавляли кристаллический карбонат калия до получения практически насыщенного раствора. Раствор фильтровали, помещали в градуированную пробирку и извлекали витамины этиловым спиртом. Для этого к полученному водно-солевому раствору добавляли растворитель. Степень извлечения витамина В₆ достигает 95%. Органический экстракт выпаривали до получения кристаллов. Пипеткой Мора добавляли 20 см³ дистиллированной воды, растворяли и анализировали на приборе «Капель-105» с применением источника высокого напряжения положительной полярности со встроенным фотометрическим детектором ($U = +25$ кВ, $t = 40^\circ\text{C}$, $\lambda = 240$ нм) в режиме мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ). Для записи и обработки полученных данных применяли программное обеспечение «МультиХром». Режим МЭКХ основан на миграции нейтральных и ионных форм анализируемых компонентов под действием электрического поля вследствие их различной электрокинетической подвижности и распределении между фазой электролита и мицеллярной псевдофазой. Содержание витаминов в одной таблетке «Комбилипен Табс»

(производство ОАО «Фармстандарт-УфаВИТА», Россия), заявленное производителем, составляет: бенфотиамин (жирорастворимый аналог витамина В₁) – 100 мг, пиридоксин гидрохлорид (витамин В₆) – 100 мг. Установленное нами содержание: бенфотиамин – 96,9 мг, пиридоксин гидрохлорид – 53,8 мг. Идентифицирован также пиридоксаль (41,2 мг), который производителем не заявлен, что обусловлено характерным свойством витаминов группы В₆ – их способностью превращаться друг в друга.

Предлагаемый подход позволяет повысить эффективность определения целевых компонентов в поливитаминных комплексах.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (з/к № П2264 от 13.11.2009).

ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В В ПРЕПАРАТЕ «НЕЙРОМУЛЬТИВИТ»

Зыков А.В.¹, Мокшина Н.Я.², Коренман Я.И.¹

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, пр-т Революции, 19; rusalka_anna@mail.ru*

²*Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и
Ю.А.Гагарина,
Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54А; moksnad@mail.ru*

Сложная матрица таблетированных поливитаминных комплексов обуславливает необходимость предварительного извлечения аналитов и их концентрирования. Решение задачи возможно с применением экстракции и последующего анализа концентрата физико-химическими методами. Изучение распределения витаминов в системах с гидрофильными растворителями расширяет возможности применения экстракции в анализе (повышается селективность, снижаются пределы обнаружения) поливитаминных комплексов. Экстракционно-электрофоретическое определение витаминов изучено мало, поэтому разработка методики анализа витаминов, включающей экстракцию и последующее электрофоретическое детектирование органической фазы, вносит определенный вклад в развитие аналитической химии витаминов.

В качестве объекта исследования нами выбран поливитаминный комплекс «Нейромультивит» (производство «Ланнахер Хайльмиттель ГмбХ», Австрия), содержащий в одной таблетке тиамин гидрохлорида (В₁) – 100 мг, пиридоксин гидрохлорида (В₆) – 200 мг.

Установлено, что извлечение витаминов В₁ и В₆ эффективно только в системах с этиловым спиртом и карбонатом калия в качестве высаливателя, степень извлечения витаминов достигает 97%. Анализ органического экстракта проводили на приборе «Капель-105» с применением источника высокого напряжения положительной полярности со встроенным фотометрическим детектором (U = +25 кВ, t = 40°C, λ = 240 нм) в режиме мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ). Установка снабжена кварцевым

капилляром (полная длина – 75 см, эффективная длина – 65 см, внутренний диаметр – 50 мкм). Для записи и обработки полученных данных применяли программное обеспечение «МультиХром». Режим МЭКХ основан на миграции нейтральных и ионных форм анализируемых компонентов под действием электрического поля вследствие их различной электрокинетической подвижности и распределении между фазой ведущего электролита и мицеллярной псевдофазой. В качестве мицеллярной псевдофазы применен додецилсульфат натрия.

Содержание витаминов, найденное по предлагаемой методике: тиамин гидрохлорид – 96 мг, пиридоксин гидрохлорид – 180 мг. Методика характеризуется хорошими метрологическими показателями и апробирована в испытательной лаборатории по сертификации продукции при ВГУИТ и в производственных лабораториях отдела контроля качества ОАО «Верофарм» (г. Воронеж).

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (з/к № П2264 от 13.11.2009).

ВИКОРИСТАННЯ ЕРІОХРОМУ ЧОРНОГО Т ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СУЛЬФАНІЛАМІДІВ У ЛІКАРСЬКИХ ФОРМАХ ТА ВАЛІДАЦІЯ РОЗРОБЛЕНИХ МЕТОДИК

Коркуна О.Я.¹, Бойко М.Я.^{1,2}, Врублевська Т.Я.¹

¹*Кафедра аналітичної хімії, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

²*Державний науково-дослідний контрольний інститут ветпрепаратів та кормових добавок, вул. Донецька, 11, 79019 Львів, Україна
olga_korkuna@yahoo.com*

Незважаючи на появу на ринку нової генерації синтетичних протибактерійних препаратів, лікарські засоби сульфаніламідового ряду продовжують займати вагоме місце у терапії інфекційних захворювань. Поряд з тим, спостерігається зростання масштабів торгівлі фальсифікованими препаратами, що обумовлює необхідність удосконалення існуючих та створення нових достатньо селективних, швидких та простих у виконанні аналітичних методик контролю їх якості.

Нові методики аналізу повинні бути уніфікованими, тобто придатними для більшості об'єктів дослідження, характеризуватися достатньо високою чутливістю та вибірковістю, а відтак відповідати вимогам загальної статті «Валідація аналітичних методів».

Нами розроблено нову методику спектрофотометричного визначення сульфа-метазину (СМТ) у комбінованому ветеринарному засобі "Розчин "Зинаприм" ((Invesa, Іспанія) СМТ (200±10 мг/мл), триметоприм (40 мг/мл), цитратна кислота, натрій

піросульфїт, пропілпарабен, метилпарабен, хлоридна кислота, натрій гідроксид, вода) з використанням моноазобарвника Еріохром чорного Т (ЕЧТ). При взаємодії діазосолей СМТ з ЕЧТ у середовищі 0,004 М універсальної буферної суміші (рН 8) утворюється забарвлена сполука з $\lambda_{\max}=475$ нм, інтенсивність світлопоглинання якої пропорційна концентрації СМТ у досліджуваному розчині. Для підтвердження придатності методики для контролю якості цього препарату за показником "Кількісне визначення" згідно з вимогами Державної Фармакопеї України проведено її валідацію за критеріями специфічності, робастності, лінійності, правильності, прецизійності (табл.) та внутрішньолабораторної прецизійності.

Критерії лінійності, правильності та прецизійності і обчислені їх значення при визначенні СМТ з ЕЧТ у препараті "Зинаприм"

Параметри	Значення	Критерії	Висновок
Перевірка лінійності			
b	1,002	–	
S_b	0,007	–	
a	–0,022	1) $\leq 1,410 $ 2) $\leq 1,024 $	<i>Витримуються</i>
S_a	0,744	–	
RSD_0/b	0,623	$\leq 0,8445 $	<i>Витримуються</i>
r	0,9998	$\leq 0,9902 $	<i>Витримуються</i>
Перевірка правильності та прецизійності			
\bar{D}	100,24	–	
RSD_0	0,624	–	
Δx	1,182	$\leq 1,6$	<i>Витримуються</i>
δ	0,24%	1) $\leq 0,394\%$ 2) $\leq 0,512\%$	<i>Витримуються</i>

Отримані значення досліджуваних параметрів відповідають критеріям, що до них ставляться, тому розроблена методика спектрофотометричного визначення СМТ з використанням ЕЧТ придатна для контролю якості препарату "Розчин "Зинаприм" за показником "Кількісне визначення".

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА В АНАЛЬГЕТИКЕ «ПЕНТАЛГИН Н»

Кривошеева О.А.¹, Мокшина Н.Я.², Коренман Я.И.¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, пр-т Революции, 19; rusalka_anna@mail.ru

²Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и
Ю.А. Гагарина,
Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54А; moksnad@mail.ru

Пуриновый алкалоид кофеин (1,3,7-триметилксантин) применяется как лекарственное средство в медицинской и ветеринарной практике, характеризуется сильным возбуждающим действием на центральную нервную систему, стимулирует сердечную деятельность, влияет на тонус сосудов.

Для установления безопасности кофеинсодержащих лекарственных препаратов необходима разработка экспрессного и легко выполнимого способа определения кофеина в готовых препаратах, например, в таблетках «Пенталгин Н».

Известно, что для извлечения биологически активных веществ из водных сред перспективно применение гидрофильных растворителей, в частности, этилацетата. В разработанном нами способе для извлечения кофеина из таблеток препарата «Пенталгин Н» впервые применена смесь этилацетата с сольвотропным веществом (диэтилфталатом), практически нерастворимым в воде и значительно повышающим степень извлечения кофеина. Обязательная стадия – предварительное введение в водный раствор высаливателя, понижающего растворимость кофеина в воде и обеспечивающего расслаивание системы.

Методика определения. Навеску таблетки «Пенталгин Н» (0,5425 г) растирали в ступке, количественно переносили в колбу объемом 100 см³. Приливали 10 см³ дистиллированной воды и при перемешивании навеску растворяли. К полученному раствору добавляли 75 г высаливателя (сульфат аммония) и при тщательном перемешивании доводили раствор до метки дистиллированной водой, фильтровали. Затем готовили раствор диэтилфталата в этилацетате с концентрацией 0,9 моль/см³ и этой смесью извлекали кофеин из водно-солевого раствора при 20±2°С. После расслоения фаз кофеин в изоляте определяли спектрофотометрически (SHIMADZU UV MINI-1240, кварцевая кювета, $l = 1$ см, $\lambda = 272$ нм).

Содержание кофеина в экстракте рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{1,02 \cdot 25 \cdot A}{2000} \cdot 194,2 ,$$

где 1,02 – коэффициент, учитывающий потерю кофеина при экстракции; 150 – коэффициент, учитывающий кратность разбавления концентрата водой; А – оптическая плотность водного раствора кофеина; 2000 – молярный коэффициент светопоглощения; 194,2 – молярная масса кофеина.

По данным производителя в таблетках «Пенталгин Н» содержится 0,0500 г кофеина, предлагаемым нами способом найдено 0,0480 г. Погрешность определения кофеина в изоляте не превышает 5 отн. %.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (з/к № П2264 от 13.11.2009).

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕОФИЛЛИНА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Кривошеева О.А.¹, Мокшина Н.Я.², Коренман Я.И.¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, пр-т Революции, 19; rusalka_anna@mail.ru

²Военно-воздушная академия имени профессора
Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина,
Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54А; toksnad@mail.ru

Алкалоид теofilлин (1,3–диметилксантин) содержится в чае вместе с кофеином, применяется для лечения бронхиальной астмы. Известно, что теofilлин в больших дозах вызывает нервные расстройства и отравления. Для установления безопасности фармацевтических препаратов, содержащих теofilлин, необходима экспрессная и легко выполняемая методика, основанная, например, на жидкостной экстракции. Известен коэффициент распределения теofilлина в системе с хлороформом (0,40), степень извлечения алкалоида при этом не превышает 3%. Эта система неприменима для решения практических задач. Цель исследования состоит в разработке методики извлечения теofilлина из водных сред алифатическими спиртами с последующим спектрофотометрическим анализом концентратов.

Методика эксперимента. Готовили водно-солевой раствор теofilлина (0,05 мг/см³). Навеску препарата (5 мг) помещали в мерную колбу емкостью 100 см³, растворяли в небольшом объеме воды и разбавляли до метки насыщенным раствором высаливателя. К 10 см³ полученного водно-солевого раствора теofilлина добавляли 1 см³ растворителя и экстрагировали на вибросмесителе (5 мин, 20±1°С). После разделения фаз измеряли оптическую плотность равновесного водно-солевого раствора на УФ-спектрофотометре (SHIMADZU UV MINI-1240, кварцевая кювета, l=1 см, λ_{max} = 272 нм). Максимум поглощения, установленный по спектральным характеристикам растворов теofilлина, не смещается при определении компонента в водном и водно-солевом растворах.

Коэффициенты распределения и степень извлечения теofilлина вычисляли по известным уравнениям:

$$D = \frac{c_0}{c_s} \quad R = \frac{D}{D+f} \cdot 100 \quad \%$$

где c₀ и c_в – концентрации теofilлина в органической и водной фазах, мкг/см³; f – соотношение объемов равновесных водной и органической фаз.

Таким образом, установлена возможность извлечения теofilлина гидрофильными растворителями из водных сред с последующим его спектрофотометрическим определением. Разработанная методика легко выполняема, экспрессна (30–40 мин). Воспроизводимость полученных данных проверена методом «введено – найдено». Минимально определяемые концентрации теofilлина находятся на уровне 0,05 мг/см³.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г.г. (з/к № П2264 от 13.11.2009).

ОДНОВРЕМЕННОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Куликов А.Ю.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, пл. Свободы, 4; Научно-экспертный фармакопейный центр качества лекарственных средств, Харьков, ул. Астрономическая, 33
kulikov@phukr.kharkov.ua

Метод мицеллярной жидкостной хроматографии (МЖХ) обладает уникальной способностью одновременно разделять вещества различной гидрофобности, что является одним из основных преимуществ данного метода перед обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ. Однако для понимания процессов, происходящих в МЖХ, необходимо рассмотреть, как влияет мицеллярная подвижная фаза (ПФ) и модифицированная стационарная фаза (СФ) на селективность разделения и воспроизводимость результатов анализа.

Результатом таких исследований является подход для сравнения и классификации сорбентов на основе силикагеля с привитыми С8 и С18 алкильными группами, который включает в себя: хроматографическое определение параметров удерживания тестовой смеси веществ с использованием мицеллярных ПФ на основе додецилсульфата натрия (ДСН) или Brij®-35; расчет соответствующих показателей селективности (гидрофобность сорбента, гидрофобная селективность, метиленовая селективность, стерическая селективность, гидрофильность, емкость водородных связей, ионообменная емкость, фенольная селективность); обработка с использованием хемометрических методов. Одновременно, используя один из протоколов тестирования колонок, последние также были протестированы в режиме ОФ ВЭЖХ, и полученные данные были сравнены с данными для МЖХ. По результатам сравнения был сделан вывод, что в режиме МЖХ селективность сорбентов значительно ближе, чем в режиме ОФ ВЭЖХ, а свойства поверхности СФ в режиме МЖХ практически не различаются вне зависимости от типа используемого мицеллообразующего ПАВ; различия между свойствами сорбентов в МЖХ нивелируются.

Предложена и обоснована возможность использования алифатических спиртов с разветвленными углеводородными радикалами как органических модификаторов мицеллярных ПФ. По результатам исследований уточнен элюотропный ряд спиртов-растворителей по элюирующей силе (включены спирты с разветвленным углеводородным радикалом) и предложен элюотропный ряд спиртов-растворителей по селективности разделения.

Рассмотрены проблемы использования МЖХ в фармацевтическом анализе, определении биологически активных веществ в лекарственном растительном сырье и в биологических объектах. Показана возможность использования МЖХ не только для количественного определения действующих компонентов в лекарственных средствах, но и примесей в лекарственных субстанциях. Методики с использованием МЖХ характеризуются лучшей воспроизводимостью, отсутствием зависимости результатов определения от типа сорбента (одна из основных проблем в ОФ ВЭЖХ). Разработаны, валидированы в соответствии с современными требованиями и внедрены в лаборатории контроля качества 15 методик определения веществ различной

гидрофобности: лекарственные субстанции, готовые лекарственные средства, объекты биологического происхождения, растительное лекарственное сырье и препараты на его основе.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СТАНДАРТИЗАЦИИ ОРИГИНАЛЬНОГО КОМБИНИРОВАННОГО ПРЕПАРАТА «ИТ»

Кучеренко Л.И., Хромылёва О.В.

*Запорожский государственный медицинский университет
НПО «Фарматрон» г. Запорожье, farm_chem@bigmir.net*

Одним из наиболее распространенных инфекционных заболеваний является туберкулёз. На современном этапе Украина отнесена к группе стран с высоким уровнем заболеваемости туберкулезом и занимает по этому показателю 7-е место в Европейском регионе. Химиотерапия туберкулёза требует долгосрочного применения противотуберкулёзных препаратов, которое, как правило, сопровождается целым рядом побочных реакций. В связи с этим актуальна проблема устранения или уменьшения побочного влияния химиотерапии на организм. Одним из наиболее эффективных препаратов для лечения туберкулёза является изониазид, который кроме положительного фармакотерапевтического эффекта также оказывает токсическое влияние на функцию печени, периферической нервной системы и т.д. Перспективным направлением в комплексной терапии инфекционных заболеваний является применение антиоксидантов, поэтому в мировой практике наблюдается тенденция разработки лекарственных препаратов на основе фиксированных комбинаций, содержащие препарат базовой терапии и антиоксидант. С этой целью ЗДМУ разрабатывает таблетированный препарат под условным названием «ИТ», содержащий в своем составе изониазид и антиоксидант тиотриазолин. Целью данного исследования является разработка методов стандартизации препарата «ИТ». При разработке методик количественного определения изониазида и тиотриазолина в лекарственной форме (таблетках) нами изучены УФ-спектры изониазида и тиотриазолина в воде и метаноле в диапазоне 200-400 нм. При этом установлено, что максимум поглощения изониазида в ультрафиолетовой области составляет $\lambda = 262$ нм (вода), $\lambda = 263$ нм (метанол). Тиотриазолин в тех же условиях практически не поглощает как в искусственных смесях, так и в таблетках. Это позволило разработать методику количественного определения изониазида в присутствии тиотриазолина. В качестве растворителя использовали воду и проводили определение изониазида при $\lambda = 262$ нм, используя рабочий стандартный образец (PCO), состоящий из изониазида и соответствующего количества тиотриазолина. Относительная погрешность определения изониазида в таблетках составила 1,05%, что позволяет надёжно стандартизировать его в исследуемой лекарственной форме и биологических жидкостях.

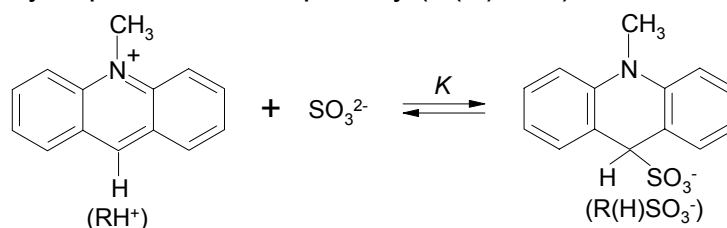
ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФІТУ У ФАРМПРЕПАРАТАХ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТИЛСУЛЬФАТУ 10-МЕТИЛАКРИДИНІЮ

Сахнюк І.І.

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79060, м. Львів, вул. Наукова, 3а, sahnjuk@mail.ru

Сульфїт і метабісульфїт натрію використовуються як наповнювачі в деяких таблетках і як стабілізатори в ін'єкційних лікарських препаратах. Тому часто виникає потреба їх кількісного визначення у складних сумішах в присутності інших відновників. Відомі з літератури спектрофотометричні (СФ) методи визначення сульфїт-іона переважно ґрунтуються на відновній його здатності і їх використання при аналізі таких сумішей є проблематичним. В даній роботі показана можливість СФ визначення мікрограмових кількостей сульфїту на основі його реакції з метилсульфатом 10-метилакридинію (МСМА, $\text{RH}^+ \cdot \text{CH}_3\text{SO}_4^-$).

В реакції з МСМА відбувається оборотне нуклеофільне приєднання сульфїт-іона до катіона 10-метилакридинію (RH^+) з утворенням стійкого сульфонату – 9-сульфо-10-метилакридану (R(H)SO_3^-):



Рівновага в реакції практично повністю зміщена вправо ($K_{\text{рівн}} = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^8$), тому утворення продукту реакції спостерігається вже в кислому середовищі ($\text{pH} \geq 1$), а максимальний його вихід досягається при $\text{pH} \geq 6$. Дану реакцію можна застосувати як для прямого, так і непрямого СФ визначення SO_3^{2-} (а також $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$, який у воді гідролізує з утворенням HSO_3^-), контролюючи, відповідно, поглинання продукту приєднання при 285 нм, чи непрореагованого МСМА при 357 нм, оскільки найбільш довгохвильова смуга R(H)SO_3^- ($\lambda_{\text{max}} = 285$ нм, $\epsilon_{284} = 1,6 \cdot 10^4$) практично не перекривається зі смугами МСМА ($\lambda_{\text{max}} = 258$ і 357 нм, $\epsilon_{258} = 9,5 \cdot 10^4$, $\epsilon_{357} = 1,8 \cdot 10^4$). Розчини 9-сульфо-10-метилакридану безбарвні, а МСМА – жовтого кольору. Для аналізу фармпредпаратів доцільніше використовувати непрямий метод визначення SO_3^{2-} ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) – при цьому інші органічні речовини, що входять до їх складу, не чинять спектральних перешкод. Оптимальне рН середовища 6,5–9,0; нижня межа визначення 0,020 мкг SO_3^{2-} /мл. Розроблений метод перевірений шляхом аналізу модельних розчинів сульфїту та апробований при аналізі ін'єкційних розчинів аміназину, гентаміцин сульфату, вікасолу, диклофенаку натрію та аскорбінової кислоти. В ін'єкційних розчинах аскорбінової кислоти визначення сульфїт-іона паралельно проводили методом циклічної вольтамперометрії в середовищі фосфатного буферу з рН 6,1 за анодним піком ($E = -0,43$ В).

Запропонований метод непрямого СФ визначення сульфїт- (метабісульфїт-) іонів за допомогою МСМА відрізняється від відомих високою чутливістю, значною селективністю, простотою, використанням легкодоступних і стійких реагентів.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТА КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТІВ, ФЛАВОНОЇДІВ ТА ПОЛІФЕНОЛЬНИХ СПОЛУК В ПРИРОДНІЙ СИРОВИНІ

Хома Р.Е., Чеботарьов О.М., Топоров С.В., Ляшенко К.І., Щербаченко М.Д.
Одеський національний університет імені І.І. Мечнікова
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net

Екстракти з рослинної сировини є цінними природними джерелами антиоксидантів і виконують роль гепатопротекторів. Завдяки їх окисно-відновній активності вказані речовини мають протизапальні, антиоксидантні та імуномодулюючі властивості, а також перешкоджають розвитку фіброзу печінки. Екстракти з прополісу є цінними джерелами поліфенольних сполук, флавоноїдів і, як правило, мають як антиоксидантні так і протимікробні властивості.

У даній роботі досліджено вплив природи вихідної сировини і екстрагентів на компонентний склад отриманих розчинів та їх антиоксидантну активність. Об'єктами дослідження обрані кукурудзяні рильця, трава розторопші, трава безсмертника, трава солянки холмової, трава ехінацеї та прополіс (збір червень 2011, південь Одеської області). В якості екстрагентів були обрані 1-пропанол, 2-пропанол, етанол і діетиловий етер.

В отриманих екстрактах проведено кількісне спектрофотометричне визначення флавоноїдів за допомогою $AlCl_3$, поліфенольних сполук з реагентом Фоліна-Чекалтеу та антиоксидантів (АО) потенціометрично, використовуючи медіаторну систему Fe^{3+}/Fe^{2+}

Встановлено, що із кукурудзяних рилець найкраще екстрагуються АО за допомогою етанолу. За здатністю вилучати АО з розторопші і безсмертника розчинники розташовуються в наступний ряд:



У випадку солянки холмової найкраще екстрагує АО діетиловий етер. Для ехінацеї 1-пропанол, етанол і діетиловий етер однаково вилучають АО, а 2-пропанол практично їх не екстрагує.

Для ехінацеї, безсмертника, кукурудзяних рилець і солянки холмової при екстракції водно-етанольними розчинами із збільшенням концентрації в них спирту (від 50 до 90 мас.%) вміст поліфенольних сполук зменшується, а АО – зростає.

Із прополісу АО, поліфенольні сполуки та флавоноїди найкраще екстрагує діетиловий етер, а серед водно-етанольних екстрактів – 70-80 мас.% C_2H_5OH .

Таким чином, природа екстрагенту, також як і тип природної сировини істотно впливають на вміст поліфенольних сполук, флавоноїдів, а також антиоксидантну активність отриманих екстрактів. Кожен із зазначених показників є суттєво індивідуальним, що узгоджується з літературними даними [1].

1. Rina R., Rafiquzzaman M., Hasmah A. Spectrophotometric determination of total phenol and flavonoid content in manjakani (*Quercus Infectoria*) extracts // *Health and the environment journal* . – 2011. – V. 2. – No. 1. – P. 9-13.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ 18-МОЛІБДОДИФОСФАТУ У ЛУЖНИХ РОЗЧИНАХ

Циганок Л.П.¹, Петрушина Г.О.², Вишнікін А.Б.¹, Денисенко Т.А.¹

¹Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72, tsiganok2010_@ukr.net

²Дніпропетровський національний університет залізничного
транспорту ім. ак. В. Лазаряна, м. Дніпропетровськ, вул. Лазаряна, 2,
galinka83@gmail.com

На теперішній час залишається невизначеним питання стабільності гетерополіаніонів (ГПА) структури Доусона, в літературних джерелах відомості про гідролітичну стабільність 18-МФК мають епізодичний характер. Амонійна сіль 18-МФК добре розчинна та стабільна у багатьох органічних розчинниках, таких як метанол, етанол, 2-пропанол, ацетонітрил. Є ствердження, що у водному розчині 18-МФК розкладається практично миттєво на 12-МФК, молібдат-йони та $H_xPMo_{11}O_{39}^{(7-x)-}$. При цьому ³¹P ЯМР-спектри не вимірювали в діапазоні, характерному для 18-МФК (від -2,8 до -3,4 у водному розчині).

Серед біологічно-активних органічних речовин, лікарських препаратів, сировини для їх виготовлення багато досить сильних відновників, вміст яких необхідно контролювати. Наприклад, потенціал парацетамолу (ПЦТ) набуває більш негативного значення зі збільшенням рН ($E = 0,165$ В при рН 10), тому він легко відновлює 18-МФК у лужних водних розчинах. Більшість відомих СФ методик визначення ПЦТ базуються на окисно-відновних реакціях різних реагентів з пара-амінофенолом, який продукується внаслідок гідролізу ПЦТ. Це значно ускладнює методики його визначення, оскільки лужний або кислотний гідроліз ПЦТ протікає протягом 1-2 години при нагріванні. На відміну від 12-МФК, який є нестабільним у лужних розчинах, 18-МФК завдяки його структурі є достатньо стабільним у цих умовах. При дослідженні відновлення 18-МФК парацетамолом від рН було виявлено, що до рН 6,8 реакція між цими двома речовинами не відбувається, значення оптичної густини зростає розпочинаючи з рН > 7 та досягає максимуму в інтервалі рН = 9,8–11,5. При спектроскопічному дослідженні стабільності невідновленого 18-МФК у лужних розчинах встановлено, що при рН 10,3 розкладається близько 6% всього 18-МФК, при рН 10,6 – близько 12%. При цьому рівновага реакції встановлюється протягом 10 хв. При рН 11 за 15 хв розкладається близько 40% 18-МФК. Оптична густина всіх досліджуваних розчинів надалі залишалась незмінною (протягом 1,5 год). При відновленні 18-МФК парацетамолом при рН 10 оптична густина продукту відновлення 18-МФК (18-МФС-2) є стабільною протягом якнайменше 20 хв, що є достатнім для реєстрації аналітичного сигналу. Зі збільшенням рН зменшується інтервал часу, в якому можливі вимірювання, при менших рН не досягається повного виходу продукту реакції. Отримані дані дозволяють стверджувати, що водний розчин 18-МФК та 18-МФС-2 при рН 10 є достатньо стабільним, тому можливе використання 18-МФК, на відміну від ГПА структури Кеггіна, в якості аналітичного реагенту для експресного і простого визначення речовин, які проявляють відновні властивості у лужних розчинах. Додаткового підвищення відтворюваності результатів дозволяють досягти деякий надлишок реагенту (оптична густина окисненої форми 18-МФК дорівнює 0) та дотримання порядку додавання речовин (реагент додавати останнім).

ОСОБЛИВОСТІ АДСОРБЦІЇ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ОКСИТЕТРАЦИКЛІНА АМОΡФНИМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

Чеботарьов О.М., Щербакова Т.М., Мамій В.А.

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net

Пріоритетною галуззю розвитку сучасної аналітичної хімії є розробка та удосконалення методів аналізу біологічних об'єктів. Серед різноманітних класів речовин, які потрапляють до них, виділяються антибіотики – група природних або напівсинтетичних органічних речовин, здатних руйнувати мікроорганізми або пригнічувати їх розмноження.

Для вилучення та ідентифікації антибіотиків і їх віднесення до тої чи іншої групи антибактеріальних препаратів використовують в основному мікробіологічні методи, які потребують багато часу, або хроматографічні у варіанті вискоєфективної рідинної хроматографії, для якої необхідне складне обладнання, тому гостро стоїть проблема розробки методик експресного визначення антибіотиків, зокрема з використанням тонкошарової хроматографії (ТШХ), яка застосовується в аналізі на вміст антибіотиків в молоці та деяких інших харчових продуктах. Одним з найпоширеніших класів антибактеріальних препаратів є антибіотики тетрациклінового ряду, які включають тетрациклін і його похідні. Антибіотики групи тетрациклінів мають значну біологічну активність, порівняно невисоку токсичність, завдяки чому використовуються у якості консервантів. З урахуванням вищезазначеного представляє інтерес дослідження сорбційної активності антибіотиків по відношенню до кремнеземної матриці.

Метою дослідження було вивчення умов сорбції окситетрацикліну на діоксидах силіцію – високодисперсному аеросилі А-300 і мікропоруватому силікагелі СГ 5/40 в залежності від рН середовища, часу контакту фаз, маси наважки сорбенту та можливості його визначення за допомогою ТШХ. Встановлено, що крива залежності ступеню сорбції окситетрацикліну від рН для аеросилу А-300 має два окремих максимуми при рН 1 і рН 5 різної інтенсивності, а саме ~ 60% та 30% відповідно. Для силікагелю вилучення антибіотика незначне і складає 20-25% в досліджуваному інтервалі рН (1÷9). Ємності аеросилу відносно антибіотика становлять при рН 1 – $0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/г, при рН 5 – $0,3 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

З аналізу геометрії ізотерм сорбції окситетрацикліну на аеросилі А-300 при рН 1 і рН 5 зроблено припущення про різну спорідненість його до поверхні сорбенту, яка пов'язана з різним станом молекули антибіотика за рахунок участі в протолітичних процесах. Здатність до десорбції закріплених на поверхні молекул окситетрацикліна корелює з розчинністю антибіотика в водних розчинах та органічних розчинниках.

При проведенні аналізу біологічних об'єктів на вміст мікрокількостей окситетрацикліну використовувалась ТШХ на пластинках «Silufol». Встановлено, що в інтервалі концентрацій від 1 мг/мл до 100 мг/мл можливе його визначення в замороженому філе риб минтая та хеку, що обумовлює перспективу розробки методики визначення окситетрацикліну в харчових продуктах за допомогою хроматографії в тонкому шарі сорбенту.

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНЕСТЕЗИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ

Чибисова Т.В.¹, Шорманов В.К.², Суханов П.Т.¹, Коренман Я.И.¹

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий
Воронеж, пр. Революции, 19; tatyachibiso@yandex.ru*

²*Курский государственный медицинский университет,
Курск, ул. К. Маркса, 3; r-wladimir@yandex.ru*

Анестезин – белый кристаллический порошок без запаха, слабогорького вкуса. Как местноанестезирующее средство применяется в составе присыпок, мазей, аэрозолей, таблеток, свечей. В высоких дозах оказывает неблагоприятное воздействие (жжение, зуд, сыпь, отек), при чрезмерном употреблении – метгемоглобинемии (особенно у младенцев и детей младшего возраста). Содержание анестезина контролируется в процессе приготовления, хранения и применения лекарственных средств. Учитывая сложную матрицу объектов анализа, актуальность приобретает разработка методики извлечения и концентрирования анестезина из препаратов. Решение задачи возможно с применением экстракции гидрофильными растворителями.

Гидрофильные растворители характеризуются меньшей токсичностью, чем гидрофобные. Однако в связи с тем, что они полностью либо частично смешиваются с водой, их применение возможно лишь при введении в систему высаливателей. Соли понижают растворимость распределяемого вещества в воде, способствуют расслаиванию системы, а также повышают количественные характеристики экстракции. Установлено, что из водных растворов анестезин наиболее эффективно извлекается этилацетатом при насыщении раствора сульфатом аммония. При этом коэффициент распределения анестезина 384, степень извлечения достигает 98% (рН = 7,5-8,5; соотношение объемов водно-солевой и органической фаз 5 : 1; 20 ± 1 °С).

Нами проанализированы таблетки «Беллалгин» производства ОАО «Татхимфармпрепараты» и суппозитории ректальные «Анестезол» (ОАО «Нижфарм»). Таблетки измельчали в ступке, свечи разрезали и растворяли при нагревании в дистиллированной воде. Полученные суспензии фильтровали, к фильтрату прибавляли кристаллический сульфат аммония до насыщения и аммонийный буферный раствор до рН = 7,5-8,5. Анестезин экстрагировали этилацетатом в течение 10 мин при соотношении объемов водно-солевой и органической фаз 15 : 3. После расслаивания системы, экстракт отделяли от водной фазы и спектрофотометрически определяли содержание анестезина (спектрофотометр Shimadzu UV Mini-1240, $l = 1$ см, $\lambda = 284$ нм).

Содержание анестезина в проанализированных лекарственных средствах соответствует заявленному производителем. Различия в количестве анестетика, указанном на упаковке и определенном по разработанной нами методике, находятся в пределах относительной погрешности 3-5%.

Методика определения анестезина в лекарственных препаратах легко выполняема, надежна, экспрессна (продолжительность анализа не более 40 мин), не требует специально обученного персонала и дорогостоящего оборудования.

ФАРМАЦЕВТИЧНА РОЗРОБКА СКЛАДУ КАПСУЛ З НІФУРОКСАЗИДОМ НА ПІДСТАВІ ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ РОЗЧИНЕННЯ

Назарова О.С., Вербова Ю.М.

Державне підприємство «Державний науковий центр лікарських засобів і медичної продукції» (ДП «ДНЦЛЗ»), м. Харків, вул. Астрономічна, 33,
lenanazarova1969@rambler.ru

Проведені дослідження з вибору складу розроблюваного препарату «Ніфуроксазид-Лугал», капсули по 200 мг, який планується до впровадження на ПАТ «Луганський хіміко-фармацевтичний завод», на підставі вивчення кінетики його розчинення і розчинення референтного препарату «Ентерофурил», капсули по 200 мг, виробництва фірми «Bosnalijek» (Боснія і Герцеговина) в трьох середовищах: рН 4,5 з додаванням 5% натрію лаурилсульфату (ЛС), рН 6,8 з додаванням 5% ЛС і рН 10.

Відповідно до рекомендацій з проведення порівняльних досліджень *in vitro* для підтвердження еквівалентності лікарських засобів у твердій дозованій формі системної дії була вивчена розчинність субстанції ніфуроксазиду. Встановлено, що найбільша одноразова доза (200,0 мг) ніфуроксазиду не розчиняється в 250 мл хлористоводневої кислоти (рН 1,2) і у двох буферних розчинах з рН 4,5 і рН 6,8 навіть при додаванні 5% ЛС. Таким чином, субстанція ніфуроксазиду може бути віднесена до речовини з низькою біофармацевтичної розчинністю.

При виборі середовища розчинення для розробки тесту «Розчинення» в препараті «Ніфуроксазид-Лугал» (капсули по 200 мг) були проведені попередні дослідження з використанням наступних розчинників, рекомендованих ДФУ для вивчення розчинення: 0,1 М розчин кислоти хлористоводневої, буферні розчини рН 6,8-10,0. Крім того, були досліджені ці ж середовища з додаванням ЛС у діапазоні концентрацій від 0,1 до 5,0%.

Проведені дослідження (в рамках валідації аналітичної методики) по стабільності розчинів у часі (робастності) показали, що розчини ніфуроксазиду в буферному розчині з рН 1,2 з додавання 5,0% ЛС є нестабільними у часі. Для того, щоб виключити вплив ЛС на стабільність розчинів, були проведені дослідження з вивчення стабільності розчинів ніфуроксазиду в буферному розчині з рН 1,2 без додавання ЛС. З отриманих результатів можна зробити висновок про те, що розчини ніфуроксазиду нестабільні, як в буферному розчині з рН 1,2 з додавання 5,0% ЛС, так і в буферному розчині з рН 1,2 без додавання ЛС протягом часу, необхідного на проведення досліджень з кінетики розчинення.

Кількісне визначення ніфуроксазиду при проведенні досліджень *in vitro* запропоновано проводити методом абсорбційної спектрофотометрії у видимій області, оскільки ніфуроксазид в буферних розчинах з рН 4,5 і 6,8 в області від 330 нм до 450 нм має максимум поглинання за довжини хвилі (375±2) нм і при рН 10,0 за довжини хвилі (390±2) нм.

На підставі аналізу отриманих результатів ступеня вивільнення ніфуроксазиду обрано склад препарату «Ніфуроксазид-Лугал» (капсули по 200 мг) який є найбільш прийнятним для технології отримання, і за кінетикою розчинення відповідає референтному препарату «Ентерофурил» (капсули по 200 мг).

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ ДЛЯ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФЛАВОНОЇДІВ У КВІТКАХ ЦМИНУ ПІСКОВОГО

Мостряньська Н.М., Котов А.Г.

Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів» м. Харків, вул. Астрономічна, 33, monami_09@mail.ru

Одним із сучасних методів, що застосовується для аналізу лікарської рослинної сировини, є високоефективна тонкошарова хроматографія (ВЕТШХ). Нами проаналізовано зразки ЛРС – квітки цмину піскового (*Helichrysum aeneum* L.) даним методом з метою перевірки його придатності для кількісного визначення флавоноїдів. Розроблено методику проведення аналізу, яка передбачала таку пробопідготовку: 0,5 г (точна наважка) здрібненої на порошок сировини нагрівали з 10 мл метанолу зі зворотним холодильником при температурі 60°C протягом 10 хв, охолоджували і фільтрували. У якості стандарту використовували фармакопейний стандартний зразок Державної Фармакопеї України ізосаліпурпозид. 5 мг (точна наважка) стандарту розчиняли у 20 мл метанолу, перемішували та доводили об'єм розчину до 25.0 мл. У якості стаціонарної фази використовували пластинки для ВЕТШХ (виробництво "Merck") 20×10 см із шаром силікагелю F₂₅₄. Рухома фаза: етилацетат – оцтова кислота – мурашина кислота – вода (100:11:11:27).

На пластинки наносили випробовуваний розчин та розчин порівняння смугами завдовжки 8 мм за допомогою пристрою для автоматичного нанесення проб "Linomat V" ("Camag", Швейцарія). Хроматографування проводили у автоматичній камері із попереднім насиченням. Після хроматографування пластинку висушували при температурі 120°C протягом 20 хв. Документування проводили, одержуючи фотографії із використанням пристрою "Visualiser". Для кількісної оцінки результатів проводили сканування пластинки за допомогою сканера "Scanner 3" ("Camag", Швейцарія). Використовувану довжину хвилі 370 нм було підібрано експериментально після вимірювання спектру ізосаліпурпозиду та встановлення його максимуму при даній довжині хвилі. При автоматичному інтегруванні піків на хроматограмі одержано такі результати:

	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №4	Зразок №5
Вміст ізосаліпурпозиду, %	1,21	0,98	1,42	1,43	1,34

Встановлено, що за даних умов спостерігається поліномна залежність між вмістом ізосаліпурпозиду та аналітичним сигналом (висотою або площею піку). Значення R_f зони ізосаліпурозиду на хроматограмі випробовуваного розчину відповідали значенням R_f стандартного зразка.

Розроблено методику кількісного визначення флавоноїдів у цмині пісковому методом ВЕТШХ, підібрано умови хроматографування та одержано результати, що корелюють із попередньо отриманими результатами визначення методом ВЕРХ.

У подальшому будуть досліджені валідаційні характеристики методики, що була розроблена. У разі одержання позитивних результатів передбачається введення даної методики до національної частини монографії Державної Фармакопеї України «Квітки цмину піскового».

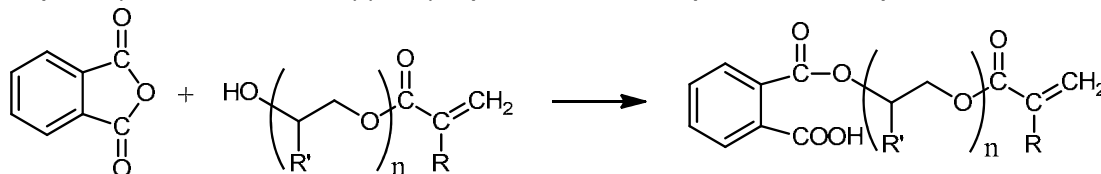
**Секція «Аналіз об'єктів техногенного
походження»**

АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ РЕАКЦІЇ АЦИЛЮВАННЯ ГІДРОКСІПОЛІОКСІАЛКІЛЕН(МЕТ)АКРИЛАТІВ АНГІДРИДАМИ КИСЛОТ

Гладій А.І., Цюпко Ф.І., Ятчишин Й.Й., Ларук М.М.

Національний університет «Львівська політехніка» GladiiAndrii@gmail.com

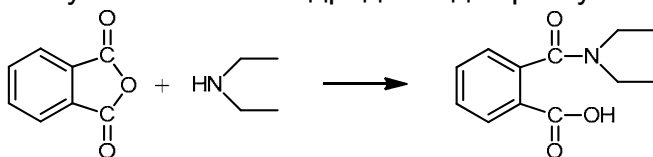
Досліджено процес одержання гідроксіполіоксіалкілен(мет)акрилатів на основі фталевого ангідриду та гідроксі(поліалкіленоксі)(мет)акрилатів, який проходить за реакцією:



де R і R' - -H або -CH₃, n = 1 – 6.

Для контролю швидкості протікання реакції нами було випробувано методику кількісного визначення вмісту ангідридів кислот з використанням морфоліну, як реагенту, що взаємодіє з ангідридами, та метанолу як розчинника. Згідно літературних джерел, метод доволі точний і надійний, проте він не придатний для визначення вмісту фталевого ангідриду у присутності гідроксі(поліалкіленоксі)(мет)акрилатів через погану розчинність реакційної суміші в метанолі. Окрім того, метод вимагає використання токсичного метанолу. Тому нами була здійснена спроба заміни токсичного метанолу на безпечний 2-пропанол. Також було здійснено заміну титранту – розчину морфоліну – на розчин діетиламіну.

Дослідження потенціометричного титрування реакційної суміші показало, що точка еквівалентності практично співпадає з аналітичним сигналом, отриманим при використанні змішаного індикатора метилового жовтого з метиленовим синім. В середовищі 2-пропанолу змішаний індикатор є індиферентним до усіх компонентів реакційної суміші, за виключенням діетиламіну. Фталевий ангідрид швидко реагує з надлишком діетиламіну



а залишок останнього титрується 2-пропанольним розчином хлористоводневої кислоти.

Методика визначення: наважку, що містить 2-5 ммоль фталевого ангідриду, поміщують у конічну колбу з притертим корком ємністю 250 мл, додають 20,0 мл 0,5 н розчину діетиламіну в 2-пропанолі, перемішують до розчинення наважки і залишають при кімнатній температурі на 5 хвилин. У другій колбі аналогічно готують холосту пробу, що містить лише 20,0 мл 0,5 н розчину діетиламіну. Після чого в кожену колбу приливають по 4-5 крапель змішаного індикатора і титрують 0,5 н 2-пропанольним розчином хлористоводневої кислоти до моменту зміни кольору індикатора із зеленого забарвлення на янтарне. Різниця об'ємів розчину кислоти, яка витратилася на титрування холостої і досліджуваної проби, є мірою кількості фталевого ангідриду. Проведена перевірка надійності і точності результатів аналізу на модельних реакційних сумішах показала придатність запропонованої методики для аналітичного контролю реакції ацилювання гідроксіполіоксіалкілен(мет)акрилатів ангідридами кислот.

ЕКСТРАКЦІЙНІ ТА ОСАДЖУВАЛЬНІ СИСТЕМИ ПРИ ВИЛУЧЕННІ РЗЕ ІЗ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ РОЗЧИНІВ СИРОВИНИ ТЕХНОГЕННОГО ТА ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ

Добридін О.В.

Донецький національний університет

м. Донецьк, вул. Університетська, 24, av_dobrydin@mail.ru

Одним із джерел виділення РЗЕ у промислових регіонах є золошлакові відвали, шахтні породи, «хвости» різних гірничих та гірничозбагачувальних підприємств, відходи електроніки та комп'ютерної техніки. Модернізація електроніки та техніки в наш час відбувається швидкими темпами, що призводить до накопичення великої кількості відходів з малодослідженим і надзвичайно різноманітним складом. Більшість рідкісноземельних елементів (РЗЕ) широко застосовуються у виробництві постійних магнітних матеріалів, люмінофорів, які в наш час використовуються як важливі елементи багатьох пристроїв в техніці та електроніці. В зв'язку з цим для розробки схем вилучення та визначення РЗЕ у цих відносно невивчених об'єктах актуальним є дослідження методів селективного вилучення РЗЕ при переробці цієї сировини.

Обґрунтована можливість специфічного визначення фонових кількостей індивідуальних рідкісноземельних елементів на прикладі розробленої методики електротермічного визначення вмісту ітербію(III) у золошлакових відходах двох ТЕС Донецького регіону з попереднім екстракційним відділенням суми РЗЕ за допомогою рідкого аніонообмінника роданіду трицетилтретбутиламонію у хлороформі. Вивчені первинні, вторинні, третинні аміни та ЧАС для екстракційного вилучення РЗЕ церієвої та ітрієвої підгруп із роданідних, циклогексафосфатних та сульфатних розчинів. Показано, що змінюючи екстрагент та середовище, з якого здійснюється екстракція, можна відділити РЗЕ від елементів Al(III), Fe(III), Ca(II), Mg(II), U(VI), Zn(II), Ni(II) та ін., які є супутніми в рудах, мінеральній сировині, золошлакових відходах, активному мулі. Розроблено комбіновану екстракційно-атомно-абсорбційну методику визначення Yb(III) в мулі очисних споруд з врахуванням вмісту основних неорганічних компонентів цього об'єкту. Для маскуванню Al(III) та Fe(III) після розкладання мулу вводили сульфосаліцилову кислоту. Порівняння даних з результатами незалежного рентгеноспектрального методу підтверджує їх правильність. S_r розробленої методики не перевищує 0,05.

Запропоновано новий триполіфосфатно-карбонатний спосіб вилучення суми РЗЕ із складних багатоконпонентних систем, оптимізовано шляхи та умови отримання аналітичної спектрофотометричної форми. Досліджено селективність запропонованого способу осаджувального вилучення і показано, що на результати не впливають 100-кратні кількості таких елементів, як Ca(II), Mg(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Mo(VI), V(V) при використанні для кінцевого визначення фотометричного реагенту арсеназо III. Розроблена методика триполіфосфатно-карбонатного вилучення суми РЗЕ з подальшим спектрофотометричним визначенням пройшла апробацію на модельних розчинах люмінофорів типу JANRS-100, JANRS-5000 та люмінофору комп'ютерного монітору TOSHIBA M36L GE 128X208. Доведено правильність методики. Використання цієї методики дозволило скоротити час проведення аналізу з двох діб (оксалатний метод) до 6 годин (запропонований метод).

МЕТОД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА СОСТАВА ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СМЕСЕЙ

Загородний В.В

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
геологический факультет, ул. Васильковская, 90, zww@univ.kiev.ua*

Полидисперсные гетерогенные смеси широко используют в качестве промежуточных технологических продуктов в производстве сварочных материалов, металлургии, цементном производстве, изготовлении различных видов сырья и их обогащении. В зависимости от назначения смеси могут содержать руды, минералы, металлические порошки, ферросплавы. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) состава таких полидисперсных смесей – важная аналитическая задача. Достоинства РФА – в возможности количественного определения широкого спектра элементов в течение нескольких минут с точностью, не уступающей химическим методам, что позволяет управлять технологическим циклом производства путём внесения корректив в случае обнаружения сбоев. Для успешного применения РФА необходимо методическое обеспечение, включающее рекомендации по отбору и подготовке проб для проведения анализа, способу расчёта массовых долей определяемых элементов, расчёту погрешностей результатов анализа или проведению метрологической аттестации. Основными особенностями этих материалов, помимо распределения частиц по размерам в широком диапазоне, является преобладание в химическом составе двух-трёх компонентов – соседей в Периодической системе. Это определяет особый подход к отбору и подготовке проб к анализу и порождает особенности межэлементных влияний. Предварительными теоретическими расчётами установлено преобладание абсорбционных эффектов над эффектами дополнительного возбуждения аналитических линий определяемых элементов излучением матрицы. Для ряда материалов выявлено непостоянство эффективных длин волн возбуждающего спектра в виду наличия селективного поглощения первичного излучения между соседними элементами. Исследование причин этого явления дало основание предложить для расчёта массовых долей определяемых элементов метод фундаментальных параметров (МФП), используемый изначально для силикатного РФА. Учёт распределения частиц по размерам в расчётных соотношениях метода обеспечивают использованием данных о гранулометрическом составе проб. Для сходимости итерационных процессов установлена необходимость процедуры согласования расчётных теоретических значений интенсивности и экспериментально получаемых полиномами первой или второй степени. Обсуждены вопросы отбора и подготовки проб гетерогенных материалов к анализу. В виду невозможности использования традиционных способов гомогенизации при наличии трудно измельчаемых компонентов в качестве излучателей предложено использовать неизмельчённые порошки. Установлено предварительно необходимое число параллельных проб, минимизирующих погрешности неоднородности. Установлены требования к погрешности результатов РФА, выполнена метрологическая аттестация методик с расчётом необходимых показателей точности. Методики могут быть использованы в управлении технологическим производством.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИХЛОРДИФЕНИЛСУЛЬФОНА И ЕГО
ПОЛУПРОДУКТОВ В РЕАКЦИОННЫХ СРЕДАХ
И В ТЕХНИЧЕСКОМ ПРОДУКТЕ
МЕТОДОМ ВЭЖХ-УФ**

Лекомцев А.С.

*Российский университет кооперации,
Волгоградский кооперативный институт Волгоград,
a-lek@mail.ru*

Рост мирового производства полисульфоновых полимеров определяется стабильным постоянным приростом объемов их потребления в таких областях, как электроника, электротехника, пищевая, медицинская и строительная промышленности. В этой связи становится актуальной задача аналитического обеспечения синтеза 4,4'-дихлордифенилсульфона (ФС) из хлорбензола (ХБ). Кроме упомянутых соединений, в реакционных средах и техническом продукте могут присутствовать такие полупродукты, как 4-хлорфенилсульфоокислота (СК) и 4-хлорфенилсульфохлорид (СХ).

Исследования проводились на жидкостном хроматографе Varian LC с УФ-детектированием (диодная матрица) и системой анализа хроматографических данных Galaxie. Разделение компонентов осуществлялось в режиме обращенно-фазовой хроматографии (колонка Varian 150*4,6 mm с неподвижной фазой Microsorb C18 (5μm)).

Были изучены УФ-спектры этих соединений. Все они характеризуются достаточно интенсивным поглощением в области 200-220 нм (σ-связь). Соединения с развитой системой сопряжения (хлорбензолсульфохлорид и дихлорфенилсульфон) имеют интенсивные полосы в области 240-260 нм (n-π и π-π переходы), которые можно использовать для идентификации данных соединений.

В дальнейшем при разработке метода анализа компонентов использовалось двухканальное детектирование на длинах волн 210 и 260 нм. Идентификацию соединений осуществляли по соотношению интенсивностей сигнала детектора на указанных длинах волн (I_{210}/I_{260} : ХБ - 0,07; СК - 0,03; СХ - 0,77; ФС - 1,02).

Для изучаемых соединений было исследовано влияние состава элюента на время удерживания и найдены параметры хроматографирования, позволяющие осуществить уверенное разделение компонентов смеси: элюент – 20% ацетонитрила + 40% метанола + 40% воды; скорость потока элюента – 0,5 мл/мин, время анализа – 20 мин.

Разработанные условия анализа были апробированы методом «введено-найденно» в искусственных смесях, а также в реальных реакционных средах и техническом продукте. Результаты хорошо согласуются с данными других методов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ ЦЕРИЯ(III, IV) В НАНОДИСПЕРСНОМ ДИОКСИДЕ ЦЕРИЯ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Стоянов А.О., ¹Иванов В.К., ²Щербаков А.Б., Стоянова И.В.,
Чивирева Н.А., Антонович В.П.

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

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
²*Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К.Заболотного НАН Украины, Киев*

Нанокристаллический диоксид церия (НДЦ) в последние годы привлекает внимание специалистов разного профиля благодаря уникальной зависимости его структуры, окислительно-восстановительных, оптических и каталитических свойств от размера частиц, а также перспективам использования НДЦ в качестве функциональных материалов для оптоэлектроники и биомедицины. Методами нейтронографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, комбинационного рассеяния установлено, что с уменьшением размера частиц НДЦ в их поверхностном слое происходит практически полный переход Ce(IV) в Ce(III). Критический размер наночастиц, ниже которого все атомы церия находятся в восстановленном состоянии, составляет 3 нм; при этом нанокристаллы CeO₂ размером 10 нм должны содержать не менее 20% Ce(III), а 5-6 нм – не менее 50%. Представляло интерес изучить этот необычный эффект с помощью прямых химических методик, ранее предложенных нами для определения разновалентных форм церия в пленкообразующих материалах на основе его фторидов.

Основная трудность химических методов определения разновалентных форм элементов в неорганических материалах связана с необходимостью их перевода в раствор. Нами установлена пригодность использования в качестве растворителя фосфорной кислоты, которая при разложении церийсодержащих образцов позволяет как сохранить исходные формы Ce(IV) и Ce(III), так и реализовывать различные методики спектрофотометрического определения разновалентных форм церия.

Порошкообразные пробы НДЦ синтезировали из солей церия(III) и церия(IV) различными методами и прокаливали при разных температурах. Золи НДЦ получены как без использования стабилизаторов, так и стабилизированных мальтодекстрином, полиакриловой и лимонной кислотами. Размеры частиц НДЦ (от 2 до 20 нм) установлены методами лазерного светорассеяния (золи) и просвечивающей электронной микроскопии (порошки).

Фотометрическое определение разновалентных форм церия в фосфорнокислой среде проводили, соответственно, по обесцвечиванию окраски перманганат-иона (Ce(III)-восстановитель) и красителя метанилового желтого (Ce(IV)-окислитель).

При анализе зольей НДЦ, полученных с помощью стабилизаторов органических кислот, для определения церия(III) использовали первую производную спектров фосфорнокислых комплексов церия в сочетании с данными спектрофотометрического определения Ce(IV).

На основании полученных результатов анализов можно констатировать практически полное доминирование ионов церия(IV) во всех изученных образцах НДЦ. Лишь в некоторых порошковых пробах НДЦ обнаружены незначительные количества (на уровне от 0,6 до 2,2 % масс.) церия(III).

О ТОЧНОСТИ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДАХ ПО ВЕЛИЧИНЕ ФЕНОЛЬНОГО ИНДЕКСА

Антонова Т.В.

ФГБУ «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира, 55-А
antonova_omgu@rambler.ru

Для экспрессной оценки состава и качества вод используют комплекс интегральных показателей. Величина интегрального показателя соответствует суммарному содержанию в воде аналитов определенного типа. Содержание фенолов оценивают по величине фенольного индекса (ФИ). По стандартной методике ФИ определяют фотометрическим методом в пересчете на стандартное вещество – простейший фенол C_6H_5OH после отгонки летучих фенолов с водяным паром и реакции образования хинониминовых красителей с 4-аминоантипирином [1]. Метрологические аспекты определения фенолов недостаточно изучены.

Цель нашей работы: проверка правильности оценки суммарного содержания фенолов по величине ФИ и поиск альтернативных способов такой оценки. В качестве модельных фенолов использовали фенол, 2-метилфенол (о-крезол), 3-метилфенол (м-крезол), резорцин, нафтол-1 и нафтол-2. Оказалось, что определение фенолов разной природы по стандартной методике характеризуется разной чувствительностью. Зависимости оптической плотности от концентрации индивидуальных фенолов образуют «веер градуировок». Точность оценки суммарных содержаний однотипных аналитов должна зависеть от размаха веера градуировок и выбора стандартного вещества.

На модельных смесях известного состава проверена правильность оценок суммарного содержания фенолов по величине ФИ. Стандартная методика определения фенольного индекса с 4-аминоантипирином ведет к заниженным (иногда в несколько раз) оценкам суммарного содержания, что объясняется меньшей чувствительностью определения замещенных, многоатомных и бициклических фенолов по сравнению с простейшим фенолом. Использование в качестве стандартного вещества других фенолов не приводит к повышению точности оценки их суммарного содержания.

В качестве альтернативы предложен способ определения суммарного содержания фенолов по реакции с диазо-сульфаниловой кислотой (ДСК) [2]. Размах веера градуировок в этом случае значительно меньше, чем при определении фенолов с 4-аминоантипирином. В пересчете на о-крезол погрешность оценки суммарного содержания фенолов (моль/л) не превышает 15% отн.

1. *Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю.Ю. Лурье.* – М.: Химия, 1973. – 376 с.
2. *Сиггиа С., Ханна Дж. Количественный органический анализ по функциональным группам / Пер. с англ. А.П. Сергеева.* – М.: Химия, 1983. – С. 77

АНАЛИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ВЫВОЗИМЫХ ЗА ПРЕДЕЛЫ ТАМОЖЕННОЙ ТЕРРИТОРИИ УКРАИНЫ, НА СОДЕРЖАНИЕ МОЛИБДЕНА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Маншилин В.И., Дорошенко А.И., Винокурова Е.К., Скрыбина Л.Г.
Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов (ДонНИПИЦМ)
г. Донецк, пр. Лагутенко, 14, lgsicm@mail.ru

В связи с отсутствием на территории Украины промышленного производства необходимого ассортимента катализаторов, нефтеперерабатывающие заводы Украины вывозят отработанные катализаторы для регенерации или переработки за пределы таможенной территории как давальческое сырье. Для вывоза партий отработанного катализатора необходимо провести экспертные исследования ее качественных и количественных характеристик. Лаборатория физико-химических методов исследования (ЛФХМИ) ДонНИПИЦМ уполномочена Минпромполитики Украины выполнять такие исследования с выдачей соответствующего протокола испытаний. Экспертные исследования, выполняемые ДонНИПИЦМ, включают: проверку массы партии отработанного катализатора; отбор представительной пробы от партии катализатора, подготовленной к вывозу, с определением ее минимальной массы по ГОСТ 15895 (ГОСТ 15895-77); подготовку лабораторной и арбитражной проб; определение качественного и количественного (элементного) состава пробы; анализ полученных данных с целью их распространения на всю партию катализатора; выдачу протокола проведения экспертных исследований партии катализаторов.

Катализаторы содержат соединения цветных и драгоценных металлов. Например, катализаторы на основе оксида алюминия, содержащие оксиды и сульфиды молибдена (от 6% до 13%), кобальта (от 1% до 5%), никеля (от 0,1% до 8%), используются для гидроочистки при производстве дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы. Основные реакции, происходящие при гидроочистке, – гидрирование непредельных соединений, частичный гидролиз серо-, азот- и кислородсодержащих соединений с образованием сероводорода, аммиака и воды. В процессе эксплуатации катализатор теряет свою активность. Потеря активности катализатора обусловлена изменением фазового состава и механических свойств; абсорбцией или хемосорбцией углерода (коксование); отравлением катализатора металлами, содержащимися в исходном сырье и т.д.

Стандартизованные методики выполнения измерений (МВИ) в отработанных катализаторах отсутствуют, а МВИ для «свежих» катализаторов заводам-потребителям зачастую недоступны (или недоступны вовсе). ЛФХМИ обладает аттестованными МВИ, необходимыми для определения химсостава как «свежих», так и отработанных катализаторов различных типов. Для этих целей применяются гравиметрический, фотометрический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный с индукционной плазмой и другие методы анализа, обеспечивающие высокую достоверность результатов анализа сложных объектов.

МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ БРОНЗ ОЛОВЯННЫХ

Скрябина Л.Г., Петрова Т.В., Скрябин Д.В.

Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов (ДонНИПИЦМ) г. Донецк, пр. Лагутенко, 14, lgsicm@mail.ru

С целью проверки технической компетентности аттестованных лабораторий ДонНИПИЦМ, как головная организация метрологической службы Министерства промышленной политики Украины, взял на себя ответственность за организацию и проведение межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ). В раунде МСИ приняли участие 10 лабораторий, заинтересованных в оценке степени достоверности получаемых ими результатов. Из них количество лабораторий металлургической отрасли – 6, прочие – 4. В качестве объекта МСИ использовался материал бронзы оловянной, представленный двумя пробами различных составов (бронзы BrO3Ц8C4H1 и бронзы BrO5Ц6C5). Пробы отбирали от материала, однородность которого предварительно установлена методами прикладной математической статистики. Пробы в виде стружки расфасовывались в отдельные пакеты массой по 100 г. Все образцы рассылались участникам в одно время вместе с приложенной программой МСИ, в которой строго регламентированы время проведения измерений и форма предоставления результатов. Участникам МСИ предлагалось установить содержание следующих элементов: Sn, Zn, Pb, Ni, Fe, P, Sb, Al, S, Bi, Si. Анализ рекомендовалось проводить по ГОСТ 1953.1-79÷ГОСТ 1953.17-79 «Бронзы оловянные. Методы анализа». Допускалось использование других методик, не уступающих по точности стандартизованным. Результаты эксперимента обрабатывали с применением методов математической статистики. Нормальность распределения полученных результатов проверяли по W-критерию при $\alpha=0,05$. В связи с тем, что для определения действительного значения массовых долей P, Al, S, Bi, Si, в пробах поступило недостаточное количество данных, а полученные данные отличаются друг от друга на величину, большую, чем допустимое расхождение метода анализа, было принято решение провести дополнительные исследования материала. Для этих целей трем лабораториям было предложено проанализировать методами спектрального анализа монолитные образцы, отобранные от того же однородного материала.

Оценка качества результатов испытаний для каждой лаборатории выполнялась в соответствии с ПМУ 15-99 «Інструкція про порядок перевірки точності результатів вимірювань у вимірювальних лабораторіях» по величине z-индекса для каждого показателя. Установлено, что в основном результаты эксперимента по Sn, Zn, Pb, Ni, Fe, Sb (как для спектральных, так и для химических методов анализа) удовлетворительные, а по P, Al, S, Bi, Si, содержание которых менее 0,01%, – неудовлетворительные. Причем в тех лабораториях, которые анализировали и химическими и спектральными методами, содержание указанных компонентов в пробах одного состава может отличаться на порядок. Это, по-видимому, связано с массовой заменой традиционных химических методов инструментальными с применением стандартных образцов, а также нарушением принципа идентичности стандартных образцов (как по способу получения, так и типу сплава) рабочим пробам. Как следствие – «потеря квалификации» традиционных химиков-аналитиков.

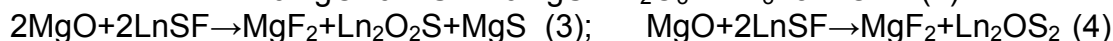
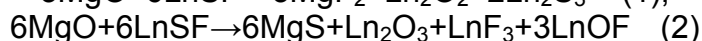
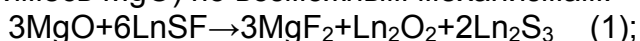
СУЛЬФИДНОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ В ВЕЩЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ПРОСТЫМИ И СЛОЖНЫМИ СУЛЬФИДАМИ РЗЭ

Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Зинченко В.Ф., Магунов И.Р.,
Антонович В.П., Стоянов А.О.

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

Эффективность сульфидов (Ln_2S_3) и сульфотридов (LnSF) лантанидов как легирующих добавок к оптическим материалам, содержащим оксидные примеси, ранее была показана на примере ZnS (примесь ZnO), для которого LnSF являются кислородотнимающими и досульфидирующими реагентами.

Термодинамические расчеты показали возможность использования LnSF в качестве дофторидирующих и кислородотнимающих реагентов для материалов на основе MgF_2 (примесь MgO) по возможным механизмам:



Для выяснения направления протекания и полноты взаимодействия кислородсодержащей примеси и легирующих реагентов синтезированы и исследованы продукты реакций эквимольных смесей MgO – LnSF ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Tm}$). Метод рентгенофазового анализа (РФА) показал, что в образцах MgO-Sm(Tm)SF преобладают фазы $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и MgF_2 с деформированной кристаллической решеткой, а в образце MgO-LaSF присутствуют фазы MgO , LaSF и MgF_2 (деформированный). Во всех образцах РФА фиксирует небольшое количество χ -фаз, но не MgS .

Для подтверждения протекания реакции MgO с LnSF преимущественно по механизму (3) использован разработанный ранее подход к вещественному анализу серусодержащих систем, основанный на различном отношении S^{2-} -ионов, входящих в соединения с разной растворимостью, к воздействию J_2 (так называемое "сульфидное тестирование"). "Сульфидный тест" в "мягких" условиях (комнатная температура, слабоокислая среда) позволяет определять S^{2-} , входящие в соединения с $\text{PP} \geq 10^{-13}$ (Ln_2S_3 , LnSF , MgS) и указывает на полноту протекания взаимодействия MgO с LnSF .

"Полисульфидный тест" в "жестких" условиях (нагрев до $50-60^\circ\text{C}$, сильноокислая среда) позволяет определять сумму S^{2-} в Ln_2S_3 , LnSF , MgS и S^{2-} , S_n^{2-} в соединениях с $\text{PP} \sim 10^{-20} - 10^{-22}$ (LnS_2 и др.) и судить о наличии в материалах полисульфидов лантанидов. "Оксосульфидный тест" – гравиметрическое (в виде BaSO_4) определение всех форм серы после жесткого окисления позволяет рассчитывать содержание серы, входящей в оксосульфиды.

Сульфидное тестирование в сочетании с комплексонометрическим определением металлов (Mg , Ln) и ионометрическим определением F^- позволило подтвердить связывание кислорода MgO в химически инертные оксосульфиды, отсутствие в анализируемых объектах MgS , более высокую эффективность TmSF как кислородотнимающего реагента и рассчитать содержания основных фаз $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, Ln_2OS_2 ; MgO и LnSF (для систем MgO-Sm(La)SF). Также высказано предположение о наличии в образцах неизвестной фазы оксофторида магния – Mg_2OF_2 .

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ В ПРОБАХ АЛЮМОФЛЮСОВ, ШЛАКОВ, ДРУГИХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Скрябина Л.Г., Маншилин В.И.

Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов (ДонНИПИЦМ) г. Донецк, пр. Лагутенко, 14, lgsicm@mail.ru

С целью снижения себестоимости продукции черной металлургии ведется активный поиск заменителей металлического алюминия на другие более дешевые алюминийсодержащие раскислители (флюсы на основе алюминиевых шлаков и др.). Их эффективность и цена существенно зависит от содержания в них металлического алюминия. Известно, что химический состав используемых шлаков существенным образом зависит от химического состава выплавляемого алюминиевого сплава, от технологического процесса получения алюминия и его сплавов, а также от способа предварительной переработки алюминиевых шлаков. Из-за отсутствия информации о происхождении шлака, стандартизованных методик отбора и подготовки проб от партии указанных материалов, а также методик анализа, обеспечивающих достоверность результатов анализа в таких сложных объектах, между поставщиком и потребителем часто возникают разногласия в оценке качества товара. При крупности кусков 3 мм и более содержание металлического алюминия достаточно надежно определяется по металлургическому выходу. При размерах кусков менее 3 мм определение по металлургическому выходу практически невозможно. В этом случае используют только химические методы. Однако в этом случае возникают серьезные проблемы: проверить правильность полученных результатов анализа практически невозможно из-за отсутствия стандартизованной методики и стандартных образцов состава. Суть методик определения металлического алюминия в присутствии его оксидов и других соединений заключается в применении «селективных» растворителей, которые реагируют только с металлическим алюминием и абсолютно не взаимодействуют с его соединениями. В качестве таких «селективных» растворителей предлагаются растворы соляной кислоты и щелочей различной концентрации, смесь бромистого калия, брома, этилацетата, смесь растворов двухлористой меди и хлористого аммония. Однако «селективные» растворители все же реагируют (в разной степени) и с оксидами алюминия, что завышает результаты анализа металлического алюминия. Разработаны также газовольметрические методики определения металлического алюминия в присутствии оксида алюминия. Однако они не учитывают особенностей химического состава алюминиевых шлаков. Возможен также следующий подход к определению металлического алюминия, суть которого состоит в многократном измельчении и просеивании (до фракции +0,1 и -0,1) предварительно высушенного материала. Если пренебречь оксидной пленкой на поверхности крупинки металла (и примесями меди, железа и др.), то вес фракции +0,1 мм характеризует содержание металлического алюминия в пробе алюмофлюса (шлака).

Секція «Мас-спектрометрія та гібридні методи»

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ФОРМЫ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМОВ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ХЛОРИДОМ, И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Трофимчук А.К.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г.Киев
aktrof@ernv.biz

Создание экспрессных, простых в исполнении, доступных и дешевых методик определения соединений является одной из актуальных проблем аналитической химии. Одним из путей решения указанных задач является разработка научных основ целенаправленного синтеза высокоселективных сорбентов на основе неорганических оксидов с заданными физико-химическими и аналитическими свойствами, основанного на принципах супрамолекулярной химии, за счет формирования супрамолекулярных ансамблей из органических молекул различной природы на поверхности неорганической матрицы.

По нашему мнению, для этих целей весьма перспективными являются супрамолекулярные сорбенты на основе кремнеземов, импрегнированных полигексаметиленгуанидин хлоридом с числом элементарных звеньев в цепи >30 (SiO₂-ПГМГ). Прочность сорбции ПГМГ обусловлена коллективным взаимодействием гуанидиновых групп полимера с гидроксильным покровом поверхности, благодаря чему она близка к ковалентной. Закрепление последующих аналитических органических реагентов осуществляется как за счет электростатических взаимодействий между гуанидиновыми группами, не участвующих в образовании водородных связей с гидроксильными группами поверхности, с отрицательно заряженной ауксохромной группой (карбоксо-, сульфогруппой), входящей в состав органического реагента, так и за счет образования дополнительных водородных связей.

В докладе представлено использование такого подхода совместно двумя группами исследователей Украины (коллективом межотраслевой лаборатории аналитических исследований и химического анализа Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, Института биокolloидной химии имени Ф.Д. Овчаренко) и коллективом, возглавляемым проф. Красноярского национального университета Лосевым В.Н. (Россия). На основе широкого ассортимента супрамолекулярных сорбентов создано ряд новых методик сорбционно-спектроскопического (фотометрических, люминесцентных, а также тест-методов), сорбционно-атомно-абсорбционного, сорбционно-атомного эмиссионного и сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения благородных и цветных металлов в природных и промышленных объектах различного вещественного состава.

ВИЗУАЛЬНО-ТЕСТОВОЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ СОРБЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Горбунова М.О., Власова А.Ю.
Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия, mg700@mail.ru

Ртуть является одним из наиболее токсичных загрязнителей. Методы её определения постоянно совершенствуются, при этом особое внимание уделяется чувствительности, экспрессности и доступности разрабатываемых методик.

Нами разработаны методики визуально-тестового контроля и количественного цветометрического определения лабильных форм ртути с предварительным концентрированием на целлюлозном сорбенте в виде иодидного комплекса. Предлагаемые методики объединяют в себе прием перевода ртути в холодный пар, который используется в атомно-абсорбционном определении, и взаимодействие пара ртути с реактивной индикаторной бумагой (РИБ), содержащей иодид меди(I), предложенной для анализа воздуха. Для проведения анализа используется реакционная система, в которой проводится восстановление ртути до 0-валентного состояния с использованием хлорида олова в солянокислой среде, экстракция потоком воздуха из пробы и взаимодействие с иодидом меди(I) на поверхности РИБ, закрепленной в индикаторном устройстве. В связи с тем, что ртуть динамично контактирует с РИБ, происходит концентрирование продукта реакции в реакционной зоне, что значительно повышает чувствительность методики. Так как сама реакция образования оранжево-коричневого комплекса Cu_2HgI_4 протекает на поверхности РИБ, т.е. вне анализируемой пробы, определению не мешают другие компоненты исследуемого объекта.

На модельных растворах ртути, используя спектры диффузного отражения, которые были сняты на спектрофотометре Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR с использованием приставки диффузного отражения DRA – 2500 в диапазоне от 200 – 1000 нм, выбраны способ изготовления РИБ и оптимальные условия определения. Интенсивность окраски реакционного пятна РИБ пропорциональна содержанию ртути в диапазоне от 0,025 до 0,8 мкг в пробе. Для полуколичественного определения ртути с визуальной индикацией приготовлена шкала эталонов. Для количественной оценки содержания ртути интенсивность окраски пятна реакционной зоны РИБ предложено оценивать с помощью цветовых координат, используя сканер-технологии и программное обеспечение Adobe PhotoShop CS3. Установлено, что зависимость светлоты канала от концентрации ртути адекватно описывается убывающей экспонентой первого порядка. Максимальное значение «амплитуды» изменения аналитического сигнала и крутизна графической зависимости наблюдаются для синей координаты.

Разработанные методики работы просты в исполнении, экспрессны (время единичного определения составляет 20 мин), экономичны, не требуют дорогостоящего оборудования и специальной квалификации исполнителя, не уступают по точности и воспроизводимости методу ААС. Используя разработанные методики, можно анализировать любые водные растворы (т.е. водопроводную, природные и сточные воды, водные вытяжки из пищевых продуктов и т.д.).

ИНДИКАТОРНЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО И МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО

Горбунова М.О., Кононова А.Ю., Ардинцев С.А.

*Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия, mg700@mail.ru*

Изучена возможность использования метилового оранжевого (МО) и метилового красного (МК) для изготовления различных индикаторных форм для определения свободного хлора в воде. Прототипом методик является спектрофотометрический метод, основанный на измерении светопоглощения растворов красителей, интенсивность которого убывает прямо пропорционально концентрации хлора. В качестве твердофазных носителей рассматривалась возможность использования силикагелей различных марок, порошковой и листовой целлюлозы. С этой целью были изучены их сорбционные свойства: сорбционная емкость по МО и МК, степень и скорость десорбции.

Изучение десорбции реагентов показало, что, как и следовало ожидать, нековалентно закрепленные красители достаточно легко смываются водой. При этом максимальная скорость десорбции и высокая сорбционная ёмкость наблюдалась для порошковой целлюлозы. В связи с этим, на её основе предложены индикаторные порошки для полуколичественного определения хлора по окраске раствора, возникающей после контакта анализируемой пробы с индикаторной формой. Разработаны экспрессные, простые в исполнении методики с диапазонами определяемых концентраций 0–1,0 и 0,1–1,0 мг/л для МО и МК соответственно. Показана возможность использования индикаторных порошков для тестового контроля содержания хлора в водопроводной воде на уровне ПДК.

Учитывая результаты исследования сорбционных свойств листовой целлюлозы, на её основе предложены реактивные индикаторные бумаги (РИБ) для определения хлора с предварительной газовой экстракцией, т.е. вне анализируемой пробы. В этом случае реакция протекает на поверхности сорбента и определение проводится по интенсивности окраски реакционной зоны РИБ. Для проведения анализа используется реакционная установка, в которой из подкисленной пробы хлор количественно извлекается потоком воздуха (подаётся микрокомпрессором с фиксированной скоростью) и динамически контактирует с РИБ, вставленной в индикаторное устройство реакционной системы. Следует отметить, что проведение реакции вне анализируемой пробы исключает мешающее влияние других компонентов пробы, что особенно важно для анализа сточных вод. Для полуколичественного определения с визуальной индикацией приготовлена шкала эталонов. Показана возможность количественного определения хлора цветометрическим методом с использованием сканер-технологии. Установлено, что зависимость светлоты канала от концентрации хлора адекватно описывается возрастающей экспонентой первого порядка. Наиболее перспективным для дальнейшего использования является канал G системы RGB. Диапазоны определяемых содержаний – 0,005–0,1 и 0,01–0,07 мг хлора в пробе для МО и МК соответственно. Для разработанных методик проведена апробация на реальных объектах, рассчитаны аналитические характеристики.

ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ХЛОРАМФЕНІКОЛУ В ЗГУЩЕНОМУ МОЛОЦІ

Коробова О.В., Ридчук М.В., Янович Д.В.

*Державний науково-дослідний контрольний інститут ветпрепаратів і кормових добавок, 79019 Україна, м. Львів, вул. Донецька, 11;
marianne_polko@yahoo.com*

Хлорамфенікол (левоміцетин, CAP) – антибіотик широкого спектру дії, який, не зважаючи на його ефективність проти збудників інфекційних захворювань, заборонений для лікування продуктивних тварин рішенням ВООЗ. Потрапляння CAP в організм людей із підвищеною чутливістю до нього призводить до побічних гематотоксичних ефектів. Тому імпорт і реалізація продуктів тваринного походження, що містять залишкові концентрації CAP, заборонені в Україні та країнах ЄС. Попри заборону, неодноразово встановлено випадки несанкціонованого застосування CAP не лише для лікування тварин, а й для консервації сирого молока. Оскільки в процесі технологічної обробки молока можливе зростання концентрації CAP, то необхідно контролювати не лише молочну сировину, а й готові продукти. Щодо контролю CAP, то законодавством встановлена мінімальна необхідна межа визначення - 0,3 мкг/кг, а також обов'язкове використання методу рідинної хроматографії з тандем-мас-спектрометричним детектуванням (РХ-МС/МС) для підтвердження виявлених залишків CAP у продуктах харчування.

Україна є експортером молочних продуктів – твердих сирів, сухого молока, згущених вершків та молока. Сучасним скринінговим методом визначення залишків CAP у свіжому та сухому молоці є імуноферментний аналіз, але він неефективний щодо молочних продуктів зі складнішою матрицею. Так, для аналізу, наприклад, твердих сирів у нашій лабораторії застосовується метод РХ-МС/МС (хромато-мас-спектрометр з потрійним квадрупопом; режим негативної іонізації електроспреем; батьківський іон 321 m/z; дочірні іони 152 і 257 m/z; стаціонарна фаза — силікагель октадецил-силільний; мобільна фаза – метанол/вода у градієнтному режимі). Метою цього дослідження було розробити процедуру пробопідготовки згущених вершків, згущеного молока з цукром, з какао та вареного згущеного молока "Іриска", які характеризуються високим вмістом цукру, молочних білків, жиру тощо, для РХ-МС/МС визначення залишків хлорамфеніколу.

Підготовка згущених молочних продуктів (молоко, вершки) можлива за схемою, яка застосовується для сухого та свіжого молока: розведення зразка у воді, додавання 10% метанолу, екстрагування етилацетатом, висушування та розчинення залишку в мобільній фазі (фактор концентрування 2; ступінь вилучення CAP ~90%). Проте така процедура неефективна для зразків згущеного молока з какао та "Іриска", які становлять ~50% від усіх контрольованих згущених молочних продуктів. Це пов'язано з карамелізацією цукрів та присутністю додаткових матричних компонентів, що погіршують співвідношення «сигнал/шум» та пригнічують іонізацію аналіту. Ефективним вирішенням цієї проблеми стало введення додаткового етапу очистки зразків за допомогою твердофазної екстракції (ТФЕ) на гідрофільному функціоналізованому сорбенті на основі полістирол-дивинілбензолу - Bond Elut Plexa, який ми також застосовуємо при пробопідготовці твердих сирів. Розроблена методика із застосуванням ТФЕ значно покращує якість хроматограм за відчутного збільшення вилучення аналіту (~80%) та дозволяє визначати від 0,2 мкг/кг CAP у згущених молочних продуктах.

СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Легенчук А.В.¹, Трофимчук А.К.², Гудыма Н.В.¹

¹Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, г. Киев

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,

aktrof@env.biz

Анализ руд на содержание микроколичеств золота и металлов платиновой группы в геологических объектах является до сих пор важной задачей аналитики.

Значительные успехи в области сорбционного концентрирования благородных металлов достигнуты при использовании химически модифицированных кремнезёмов (прежде всего силикагелей), которые получают путем прививки к поверхности диоксида кремния органических соединений, способных избирательно (селективно) извлекать ионы благородных металлов из кислых растворов.

Следует отметить, что при высокой разрешающей способности современных физических методов анализа, в том числе таких, как нейтронно-активационный и рентгенофлуоресцентный, позволяющих успешно определять несколько платиновых металлов из одной пробы, им свойственна ограниченность применения из-за наличия специфических помех и статистических погрешностей, которые в отдельных случаях могут достигать очень больших значений. Для контроля правильности определений необходимо использование стандартных образцов содержания металлов, изготовление которых представляет трудную задачу.

Целью настоящей работы является использование химически модифицированных кремнезёмов с привитыми аллиллиомочевинными, меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами для создания стандартных образцов содержания благородных металлов и на их основе создание методик их определения ядерно-физическими методами и пробирным анализом.

Нами разработан метод получения стандартных образцов содержания металлов на поверхности дисперсных носителей с высокой однородностью распределения. Упомянутые химически модифицированные кремнезёмы обеспечивают количественное извлечение ионов благородных металлов из раствора, благодаря чему были изготовлены образцы с заранее известной концентрацией металлов с высокой точностью. Концентрацию металлов определяли при помощи рентген-флуоресцентного анализатора ElvaX, и контролировали атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре САТУРН 3-П1.

Следует отметить, что предел чувствительности рентген-флуоресцентного анализатора ElvaX по металлам платиновой группы составляет 10 мкг/г кремнезёма (10 г/т). Однако при вскрытии руды и последующем концентрировании благородных металлов из кислых растворов при помощи упомянутых сорбентов возможно определение их содержания в бедных породах на уровне 0,05-0,1 г на тонну.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРА-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Малинка Е.В., Бельтюкова С.В., Ситникова Ю.С.

*Одесская национальная академия пищевых технологий
Канатная, 112, в. Одесса, Украина, 65039, onahtan@yandex.ru*

Современное производство продуктов питания не обходится без применения консервантов и антимикробных веществ. Для контроля за их содержанием предложены различные физико-химические методы анализа [1]. В данной работе представлены результаты люминесцентного определения пара-гидроксибензойной (п-ГБК) кислоты, эфиры которой используются в качестве консервантов (парабены) в косметической, фармацевтической и пищевой промышленности. В качестве люминесцентного сенсора использован разнолигандный комплекс (РЛК) тербия (Tb(III)) с п-ГБК и 1,10-фенантролином (Фен).

Сенсибилизированная люминесценция лантанидов (Ln) в РЛК с органическими лигандами находит широкое применение как при определении Ln, так и самих лигандов [2]. В спектре поглощения п-ГБК в этанольном растворе имеются полосы в УФ-области спектра с максимумом при 267 нм, что обуславливает способность поглощать энергию возбуждения, в этом случае возможна внутримолекулярная передача поглощенной молекулой энергии с лиганда на энергетический уровень лантанида. Однако люминесценция комплекса Tb(III) с п-ГБК в растворе невелика, что может быть связано с присутствием тушащих молекул воды, находящихся во внутренней координационной сфере иона лантанида. Введение молекул донорно-активных веществ, в частности Фен, ведет к образованию разнолигандного комплекса, вытеснению молекул воды из внутренней сферы комплекса, что соответственно уменьшает безызлучательные потери энергии возбуждения, благодаря чему интенсивность люминесценции Ln возрастает. Для предварительного разделения парабенов использован метод тонкослойной хроматографии (пластинки «Силуфол УФ 254»). В качестве подвижной фазы использовали систему: петролейный эфир : четырёххлористый углерод : хлороформ : муравьиная кислота : ледяная уксусная кислота в соотношении объемов 50:40:20:8:2 [3] и проявляющего раствора хлорида Tb(III), Фен и уротропина. Установлены оптимальные условия образования РЛК: pH среды (5,5-6,5), концентрации проявляющих растворов, область линейной зависимости интенсивности люминесценции от концентрации п-ГБК ($5 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), влияние растворителей и поверхностно-активных веществ.

На основании проведенных исследований разработана методика определения п-ГБК в винах. Количественное определение проводили методом добавок. Проверяли правильность методики методом «введено-найденно».

1. Костюковский Я.Л., Меламед Д.Б. Методы определения химических консервантов и антиоксидантов в пищевых продуктах // Журн. аналит. химии. – 1989. – 44. – С.5–44.

2. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов – К.: Наукова думка, 1989. – 255 С.

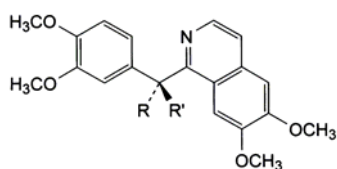
3. Gosselé J.A.W. Separation of 8 different preservatives by TLS // J. Chromatogr. 63 (1971) 433.

ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ И СУБМИЦЕЛЛЯРНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ренкевич А.Ю., Куликов А.Ю.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, 61077 Харьков, Украина; ahtox@list.ru

Папаверина гидрохлорид – опиумный алкалоид, лекарственное средство спазмолитического и гипотензивного действия.



A: R = H, R' = H: папаверин;
B: R = OH, R' = H: папаверинол;
C: R + R' = O папаверальдин.

Идентификация папаверина гидрохлорида и контроль примесного состава в субстанции и в готовых лекарственных формах проводятся по методике Фармакопеи Европы с использованием нормально-фазовой ТСХ. Основными продуктами разложения являются папаверинол и папаверальдин.

Однако методика нормально-фазовой ТСХ с использованием органических растворителей в качестве подвижной фазы не позволяет отделить примеси папаверальдина и папаверинола от основного вещества. Поэтому задачей данной работы было подобрать условия хроматографирования для разделения папаверина и его примесей с использованием мицеллярной и субмицеллярной тонкослойной хроматографии.

Особенностью мицеллярной ТСХ является использование в качестве подвижной фазы водных или водно-органических растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) с концентрациями выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В методе субмицеллярной ТСХ используются водно-органические растворы ПАВ с концентрациями выше ККМ, но добавки органического модификатора настолько велики, что мицеллообразование в подвижной фазе практически не происходит.

В работе исследованы подвижные фазы на основе анионного ПАВ додецилсульфат натрия, катионного ПАВ цетилпиридиния хлорида и неионогенные ПАВ Tween 80 и Brij 35, а также влияние различных модификаторов: метиловый, пропиловый, бутиловый спирты, триэтиламин, пропионовая кислота. Изучены зависимости хроматографического поведения исследуемых веществ от состава подвижной фазы.

По полученным результатам была проведена оптимизация состава подвижной фазы с использованием хемометрического подхода, основанного на расчете параметров разделения между соседними парами хроматографических зон $\{S_k = R_{f,n} - R_{f,n-1}\}$ с последующим расчетом нормализованной

$$Rs = \left(\prod_{i=1}^k S_k \right)^{\frac{1}{k}}$$

хроматографической функции $\{ \dots \}$. Оптимальный состав мицеллярной подвижной фазы (ЦПХ 0.02 моль/л, Tween 80 0.01 моль/л, 8% (об) бутилового спирта, 12% (об) пропионовой кислоты) позволяет разделить папаверальдин ($R_f = 0.66$), папаверинол ($R_f = 0.58$) и папаверин ($R_f = 0.49$).

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОЗУВАСТАТИНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА С ПОМОЩЬЮ УЭЖХ-МС/МС МЕТОДА

Сабко В.Е.¹, Подпружников Ю.В.¹, Юрченко В.В.¹, Игнатенко Е.С.¹, Кравец Н.Н.¹, Попова Л.А.¹, Рыбьянова Л.П.¹, Артюшенко Е.А.¹, Зупанец И.А.², Асмолова Н.Н.³

¹ ООО «Клинфарм», г. Ирпень, *office@clinfarm.com.ua*,

² Национальный фармацевтический университет, г. Харьков

³ ООО «Фарма Старт», г. Киев

Для количественного определения розувастина (гипохолестеринемическое средство, селективный конкурентный ингибитор ГМГ-КоА-редуктазы) в плазме крови человека был разработан и провалидирован биоаналитический метод, основанный на использовании ультраэффективной жидкостной хроматографии (УЭЖХ) с масс-селективным детектированием. Пробоподготовка биообразцов включала осаждение белков плазмы крови метанолом, разведение аликвот надосадочной жидкости водой и извлечение из них аналитов методом твердофазной экстракции на 96 луночных планшет-картриджах "Oasis HLB" (10 мг сорбента на ячейку) фирмы Waters.

Хроматографическое разделение аналитов проводили на хроматографической системе ACQUITY UPLC, фирмы Waters (США) с использованием колонки ACQUITY UPLC™ C18 VEN 2.1×50 мм (размер частиц 1.7 мкм) при температуре 50°C. Хроматографирование осуществляли в градиентном режиме подвижной фазой с содержанием компонентов ацетонитрил–вода–муравьиная кислота от соотношения (54,9:44,9:0,2) до (99,8:0:0,2) за время 0,6 мин. Скорость потока подвижной фазы составляла 0,4 мл/мин, общее время хроматографирования – 1,5 мин.

Масс-селективное детектирование (тандемный масс-спектрометр Micromass Quattro Micro™ API) осуществлялось в режиме мониторинга множественных реакций по масс-зарядным числам: m/z 482,4 → 258,5 – для розувастина, и m/z 559,3 → 440,4 – для аторвастина (внутренний стандарт).

Биоаналитический метод был успешно провалидирован по параметрам: селективность, эффект матрицы (коэффициенты вариации от 5,6% до 7,8%), функция отклика (коэффициент корреляции $r > 0,9989$), прецизионность и правильность (отклонения и коэффициенты вариации <15%), а также по стабильности аналитов (отклонения <15 %). Возврат (степень экстракции) розувастина находился в пределах от 63,9% до 68,0% с коэффициентами вариации от 2,4% до 5,5%. Отношение сигнал/шум для нижнего предела количественного определения (0,5 нг/мл) находилось в диапазоне от 13,3 до 15,9. Диапазон калибровочной кривой имел значение 0,5-50 нг/мл. Разработанный метод был успешно применен для оценки биоэквивалентности препаратов, содержащих розувастин.

В рамках клинического исследования, проведенного на 26 здоровых добровольцах, были получены данные (рис.) по фармакокинетике розувастина в препаратах «Кливас 20», таблетки, покрытые пленочной оболочкой по 20 мг производства ООО «Фарма Старт» (Украина) (тестовый препарат) и «Крестор», таблетки, покрытые оболочкой по 20 мг производства «IPR Pharmaceuticals Inc.», (Пуэрто-Рико, США) для «AstraZeneca UK Limited», Великобритания (референтный препарат).

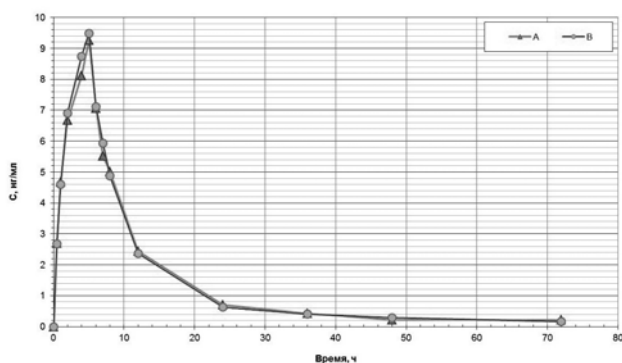


Рис. Усреднённые фармакокинетические кривые розувастатина для препаратов «Кливас 20» (А) и «Крестор» (В)

После приема тестового препарата «Кливас 20» и референтного препарата «Крестор» средние значения максимальной концентрации ($C_{\text{макс}}$) для них составили 10,18 и 9,698 нг/мл, соответственно. Средние времена ($T_{\text{макс}}$) достижения максимальной концентрации были 4,577 ч и 4,538 ч для тестового и референтного препаратов, соответственно. Для тестового и референтного препаратов были рассчитаны средние значения AUC_{0-t} (95,35 ч·нг/мл и 96,03 ч·нг/мл), константы элиминации K_{el} ($0,1512 \text{ ч}^{-1}$ и $0,1693 \text{ ч}^{-1}$) и периоды полувыведения $t_{1/2}$ (9,728 ч и 11,58 ч).

Границы 90% доверительных интервалов для отношения геометрических средних фармакокинетических параметров $C_{\text{макс}}$ и AUC_{0-t} тестового (Кливас 20) и референтного (Крестор) лекарственных препаратов были определены и составили, соответственно: 86,80-113,32% и 81,37-109,89%. Полученные результаты соответствуют критерию биоэквивалентности в 80-125% для AUC_{0-t} и $C_{\text{макс}}$, и, следовательно, биоэквивалентность исследуемых препаратов (Кливас 20 и Крестор) по указанным параметрам следует считать установленной.

ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ ЕСТЕРІВ НЕНАСИЧЕНИХ КИСЛОТ І ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ В ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Семенюк І.В., Волошинець В.А., Гургула Л.І.
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, Львів, voloshinets@yandex.ru
ПРАД «УНДІПП ім. Т.Г.Шевченка», м.Львів

Під час синтезу та використання акрилових і метакрилових естерів гліколів, моно- та диестерів ненасичених двоосновних кислот виникає необхідність контролю якості сировини, складу реакційної суміші під час синтезу та якості готового продукту. Згідно з літературними даними та попередньо здійсненими дослідженнями хроматографічний метод є найкращим для визначення концентрації реагентів і дає можливість одержати статистично надійні результати. Виходячи з цього розробили методики аналізу (мет)акрилових мономерів та естерів ненасичених двоосновних

кислот, які дозволяють визначити вищезгадані речовини методом газорідинної хроматографії (ГРХ).

В процесі роботи підібрані оптимальні умови (температуру, витрату газу-носія, адсорбент тощо) аналізу досліджуваних мономерів методом ГРХ.

Ефективність розроблених методик підтверджена потенціометричним та гравіметричним методами аналізу під час синтезу моно- та диестерів ненасичених одно- та двоосновних кислот, їхньої кополімеризації та розподілу між водною та органічною фазами.

Під час синтезу естерів застосування методу ГРХ дозволило одночасно визначати цільовий мономер та витрачання вихідних речовин.

Розроблені методики використовували для дослідження кополімеризації в розчині та емульсії досліджуваних мономерів з промисловими акрилатами, що дозволило розраховувати роздільне витрачання мономерів, склад кополімерів за різної конверсії та константи кополімеризації. Вивчення розподілу естерів ненасичених кислот між водною та органічною фазами з використанням методу ГРХ сприяло дослідженню механізмів емульсійної полімеризації полярних мономерів.

ПОРІВНЯННЯ ХРОМАТОГРАФІЧНИХ ФАЗ РІЗНОЇ СЕЛЕКТИВНОСТІ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ КОМПОНЕНТІВ ПРОТИЗАСТУДНОГО ЛІКАРСЬКОГО ЗАСОБУ

Сиротчук О.А., Дідух І.Р.

ДП «Центральна лабораторія з аналізу якості лікарських засобів і медичної продукції» Київ 04053 вул. Кудрявська, 10-Г

Syrotchuk@gmail.com

У фармацевтичному аналізі класичною проблемою є кількісне визначення складу багатоконпонентних лікарських засобів, які містять речовини різної хімічної природи. Для цього найчастіше застосовують метод оберненофазної рідинної хроматографії з використанням неполярних нерухомих фаз (наприклад, C18). Розділення всіх компонентів лікарського засобу ускладнюється через відсутність додаткових механізмів утримання. Взаємодія з залишковими силанолами зумовлює незадовільну симетрію піку, особливо для органічних основ, що погіршує відтворюваність інтегрування. Вирішення проблем, які виникають при використанні C18 на силікагелі може здійснюватися за рахунок альтернативної селективності рухомої фази (наприклад, шляхом додавання іон-парного реагенту). Але є інший шлях – використання нерухомих фаз, які володіють додатковими механізмами утримання за рахунок хімічної природи прищепленої фази. Метою даної роботи було порівняння поведінки компонентів протизастудного лікарського засобу на хроматографічних фаз різної селективності.

Для дослідження вибрано речовини, що входять до складу протизастудних лікарських препаратів – фенілпропаноламін, парацетамол, кофеїн, хлорфеніраміну малеат. В роботі використовували рідинний хроматограф HP 1100 з діодно-матричним детектором, реагенти для рідинної хроматографії фірми Merck, колонки C18 (Zorbax XDB-18, Perfectbond ODS-HD, Symmetry C18), з полярною вставкою (Supelcosil LC-ABZ, SymmetryShield RP-8, SymmetryShield RP-18), ціанопропільні (Hypersil CPS, Discovery Cyano, Spherisorb CN),

пентафторфенільні (Curosil PFP, Discovery F5), всі з геометрією 150*4,6 і розміром часток 5 мкм. В якості рухомої фази змішували фосфатний буфер з рН = 2,5;4,5;7,0 з ацетонітрилом у співвідношенні 90:10(об./об.)

При застосуванні колонок C18 не вдалося досягнути розділення фенілпропаноламіну з парацетамолом за жодного з використаних значень рН рухомої фази. Для ціанопропільних колонок розділення компонентів суміші може бути досягнутим за допомогою корегування рН рухомої фази та вмісту органічного компоненту, але для Hypersil CPS розділення не досягається за жодних з використаних умов. Тому відтворення методики розробленій на ціанопропільній колонці на аналогічній колонці може бути неможливим. При використанні пентафторфенільних колонок розділення досягнуто, але хроматографування потребує значно більшого часу, що робить такі методики непрактичними.

На алкільних з полярною вставкою колонках всі компоненти суміші розділялися та мали симетричніші піки, ніж на C18. Незалежно від природи вставки в алкільний ланцюг ($-\text{CO}-\text{NH}-$ чи $-\text{OCO}-\text{NH}-$) та довжини ланцюга порядок виходу піків зберігався. Отже, використання таких колонок забезпечує не тільки унікальну селективність без використання іон-парних реагентів в рухомій фазі, але забезпечує відтворюваність методики на колонці того ж типу, що найчастіше є неможливим при використанні колонки з фазою C18.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В БИОТЕ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Скринник М.М.

*Публичное акционерное общество “Фармак”,
04080, Киев, ул. Фрунзе, 63, max.skrynnyk@gmail.ru*

Хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются стойкими загрязняющими веществами (СОЗ) антропогенного происхождения. Их отличительные свойства – высокая токсичность и устойчивость к разложению под действием физико-химических и биологических природных факторов – обуславливают большой интерес к определению этих соединений в объектах окружающей среды и продуктах питания. Большую угрозу ПХБ представляют для водных экосистем, в которых они способны накапливаться в донных отложениях и тканях гидробионтов. В организм человека ПХБ попадают, в основном, с питьевой водой и продуктами питания. Эти соединения вследствие липофильности способны аккумулироваться в липидных тканях живых организмов, концентрироваться по трофической цепи и, в конечном итоге, накапливаться в организме человека и вызывать различные общетоксические и канцерогенные заболевания.

Систематические данные относительно идентификации ХОП и ПХБ и об уровнях их содержания в воде весьма ограничены. Данных, полученных высокоэффективным и высокоинформативным методом хромато-масс-спектрометрии, в Украине практически нет. Для оценки угрозы для человека и водных экосистем, которую представляют ХОП и ПХБ, выполнено их

извлечение из мышечной ткани рыбы методом ускоренной жидкостной экстракции и получены данные о содержании этих соединений. Показаны возможности препаративного выделения копланарных ПХБ из мышечной ткани рыбы бассейна р. Днепр методом обращенно-фазной высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Из соединений данного класса к самым токсичным относят копланарные ПХБ (диоксиноподобные вещества). В водных экосистемах их вклад в общую токсичность в диоксиновом эквиваленте превосходит вклад полихлорированных дибензо-*п*-диоксинов (ПХДД) и дибензофуранов (ПХДФ) вместе взятых. Хотя индексы эквивалентной токсичности копланарных ПХБ на порядки ниже, чем ПХДД и ПХДФ, их концентрации в тканях гидробионтов и донных отложениях существенно выше и достигают уровня значений ppm , ppb , ppf (мг/кг, мкг/кг, нг/кг сухого веса). Их вклад в общую диоксиновую токсичность в тканях гидробионтов может достигать 80%. Остальные 20% приходятся на долю ПХДД и ПХДФ. Токсичность 12 копланарных ПХБ на порядки превосходит токсичность всех остальных изомеров.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что токсические загрязняющие вещества в значительных количествах аккумулируются в донных отложениях, а их содержание в биоте характеризует биодоступность СОЗ.

Проведена оценка биодоступности СОЗ: получены результаты превышения их критического уровня, фактора биоконцентрирования для ХОП и ПХБ для мышечной ткани рыбы и диоксинового эквивалента для ПХБ биоты за период 2004–2013 гг. в водных системах Украины.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Уланова Т.С., Нурисламова Т.В.

*ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий
управления рисками здоровью населения» 614045 Россия, г.Пермь, ул.
Монастырская, 82 root@fcrisk.ru*

В настоящее время актуальность приобретает аналитический мониторинг, основанный на идентификации максимально полных спектров веществ, содержащихся в объектах окружающей среды или поступающих от источников загрязнения, формирующих реальное загрязнение, при котором на человека одновременно воздействует десятки и сотни веществ. Такого рода исследования выполняются современными методами хромато-масс-спектрометрии, которые характеризуются высокой чувствительностью и селективностью определения. Расшифровка реальных спектров соединений по компонентному составу, уровню и групповой принадлежности, выполненная методами хромато-масс-спектрометрии, является в настоящее время одним из приоритетных направлений химико-аналитического обеспечения социально-гигиенического мониторинга.

В качестве примера практического использования метода ГХ/МС можно привести ситуацию по идентификации химического состава атмосферного воздуха в районе промышленного предприятия по производству упаковочных материалов, в зоне воздействия которого от населения поступали постоянные

жалобы на стойкий специфический запах. Отбор проб атмосферного воздуха проводился в 2-х точках: с наветренной и подветренной (контрольная точка) стороны предприятия. Отбор проб осуществлялся на сорбционные трубки, заполненные сорбентом Tenax TA, используемым для удерживания на своей поверхности широкого спектра органических соединений различной природы. Пробы вводили в систему ГХ/МС методом термической десорбции при помощи термодесорбера Unity ЮНИТИ (Италия). Сканирование исследуемых образцов воздуха по всему диапазону масс позволило на 1 хроматограмме (точка в зоне воздействия предприятия) идентифицировать 5 органических соединений (толуол, гексаметил-цикло-трисилоксан, октаметил-цикло-тетрасилоксана, бутил 2-метилпропилового эфира 1,2-бензолдикарбоксициклопропановой кислоты, 2,5-дифенил-2,5-циклогексадиен-1,4-дион) со степенью вероятности от 86 до 91%. Далее было выполнено сравнение масс-спектров органических соединений образца атмосферного воздуха с их спектрами из библиотеки масс-спектральных данных NIST 08.L по каждому компоненту и установлен его основной ион для подтверждения определенного органического соединения, приведена его структурная формула.

Таким образом, по результатам разовых хромато-масс-спектрометрических исследований качества атмосферного воздуха в зоне воздействия обследуемого предприятия при подтверждении идентифицированных соединений масс-спектрами из библиотеки масс-спектров установлено, что выявленные соединения могут формировать наличие неприятного запаха в районе размещения жилых домов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Френцель В.¹, Вишник А.Б.²

¹Институт инженерии окружающей среды, Технический университет, г. Берлин, Германия

²Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, г. Днепропетровск, просп. Гагарина, 72, vishnikin@hotmail.com

Контроль загрязнения природных вод разнообразными поллютантами находится в фокусе внимания современной аналитической химии. Тяжелые металлы представляют собой одну из наиболее опасных групп загрязнителей питьевых вод. Определение металлов может быть проведено одним из спектроскопических методов, таких как атомно-абсорбционный анализ или какой-либо вариант эмиссионной спектроскопии. Напротив, использование ионной хроматографии приводит к ряду важных преимуществ.

В работе использован ионный хроматограф фирмы «Agasus», который первоначально был предназначен для работы только в качестве аминокислотного анализатора. Прибор оборудован системой постколлоидного детектирования на принципах проточных методов анализа и может быть легко переоборудован для детектирования других веществ. Высокоэффективная система нейтрализации колебаний давления в системе, возникающих вследствие работы насоса, позволяет сделать очень низким фоновый сигнал.

Разделение металлов произведено на катионообменной колонке NUCLEOSIL® 100-5 SA, которая стоит в несколько раз меньше, чем аналогичные колонки фирмы Dionex, но не уступает им по достигнутой эффективности. В качестве постколоночной реакции для детектирования ионов металлов был использован традиционный подход, основанный на образовании комплексов с пиридилазорезорцином. Были оптимизированы время определения, состав элюента, найдены условия полного разделения 9 ионов металлов, в том числе (приведено в порядке элюирования) Fe(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Fe(II), Mn(II). Основным фактором, улучшающим разделение, оказалась кислотность раствора. Концентрация винной кислоты в элюенте играет меньшую роль.

Время, затрачиваемое на анализ, составляет не более 20 минут. Разработанная методика для большинства ионов металлов является высокочувствительной. Предел обнаружения Ni(II), Co(II), Zn(II), Mn(II) находится на уровне 1 мкг/л. Методика была успешно использована для определения переходных металлов в водопроводной воде г. Берлин. Результаты определения были подтверждены анализом методом ААС. Методика может быть просто адаптирована для определения щелочноземельных металлов или лантанидов.

Другими важными преимуществами данной методики и вообще ионной хроматографии являются высокая селективность, возможность одновременного определения нескольких катионов и анионов, в том числе в разных степенях окисления или формах, невысокая по сравнению с методами атомной спектроскопии стоимость определения, простота анализа и обслуживания.

РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ УФ-ФІЛЬТРІВ ТА ЇХ ГХ/ПІД ВИЗНАЧЕННЯ

Якимчук М.В., Левчик В.М., Зуй М.Ф.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Володимирська, 64

V_levchuk@univ.kiev.ua

Найбільш важливими властивостями бензофенону (БФ) та його похідних є здатність поглинати і розсіювати УФ-випромінювання. Завдяки цим властивостям та з метою забезпечення захисту від сонячної радіації їх додають не тільки в косметику для засмаги, а й у щоденні косметичні засоби особистої гігієни. Також бензофенони містяться в деяких барвниках, емалях та пігментах, їх додають при виробництві різних полімерів.

Відомо, що бензофенони здатні накопичуватися в організмі людини, викликаючи руйнування ендокринної системи. Потрапляючи в організм, вони можуть викликати алергічні реакції: набряки слизових оболонок і біль у горлі, подразнення шкіри. Важливим є аналітичний контроль за вмістом бензофенонів як в різній промисловій продукції, так і в біозразках, де вміст УФ-фільтрів становить мікро- та нанокількості. Тому перед аналізом необхідно застосовувати методи їх попереднього виділення та концентрування.

В даній роботі показана можливість поєднання дисперсійної рідинної мікроекстракції (ДМЕ) бензофенонів з дериватизацією оцтовим ангідридом з

подальшим їх ГХ/ПІД визначенням. Були оптимізовані умови хроматографічного визначення, дисперсійної мікроекстракції та дериватизації для отриманих ацилпохідних бензофенонів (2-гідроксибензофенону (БФ-2ОН), 2-гідрокси-4-метоксибензофенону (БФ-3) та 2,4-дигідроксибензофенону (БФ-1)). Ці сполуки містять фенольні гідроксильні групи, які можуть бути однією з причин низької чутливості, а у випадку БФ-1, що містить дві фенольні гідроксильні групи неможливості їх ГХ/ПІД визначення. Для підвищення леткості та покращення чутливості визначення даних бензофенонів була застосована дериватизація з оцтовим ангідридом. Підібрані оптимальні умови ацилювання бензофенонів. Дериватизацію проводили при кімнатній температурі в водно-ацетонітрильному середовищі при рН 12 на протязі 15 хв.

Досліджений вплив природи органічних розчинників на ефективність вилучення УФ-фільтрів та підібрані оптимальні їхні об'єми. Показано, що найефективнішою виявилася система метанол – тетрахлорметан. Був досліджений вплив часу мікроекстракції та центрифугування на аналітичний сигнал бензофенонів. Отримані результати показали, що екстракційна рівновага досягається за 15-20 хв. Діапазон визначуваних концентрацій досліджуваних речовин становить 0,05-1 мг/л, межі виявлення за 3s-критерієм – 0,04-0,09 мг/л. Доведено, що попереднє ацилювання БФ перед ДМЕ дозволяє підвищити чутливість визначення БФ-3, БФ-2ОН і дає можливість ГХ/ПІД визначенню БФ-1. Була перевірена можливість застосування дисперсійної мікроекстракції з дериватизацією для вилучення УФ-фільтрів з реальних зразків природних вод.

АНАЛІЗ ШАХТНИХ ВОД ДОНЕЦЬКОГО РЕГІОНУ НА МАС-СПЕКТРОМЕТРІ З ЖЕВРІЮЧИМ РОЗРЯДОМ

Курочкін В.Д., Романенко О.М.

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
Вул. Кржижанівського, 3, Київ, 03680, Україна, vkur46@gmail.com*

За рік в Донецькому регіоні відкачують приблизно 900 мільйонів м³ шахтних вод, які попадають у поверхневі горизонти і суттєво погіршують екологічну ситуацію. Шахтні води надходять з великих глибин, сильно мінералізовані і містять токсичні елементи, які можуть включатися у біосферний обмін, а також деякі елементи, зокрема лантаніди, срібло, у концентраціях, при яких стає економічно вигідним їх здобування. В роботі використовували мас-спектрометр високої роздільної здатності VG9000 із жевріючим розрядом постійного струму в атмосфері Ar як джерела іонів. Теоретично метод дає можливість визначення всіх елементів (ізоотопів) Періодичної системи від ¹H до ²³⁸U з чутливістю до 10⁻⁹ %. Однак присутність в плазмі молекулярних іонів різного складу обмежує чутливість аналізу. Незважаючи на роздільну здатність порядку 5000 на рівні 5% над фоном в геологічних багатокомпонентних зразках не завжди вдається уникнути молекулярних та ізобаричних інтерференцій і тому для одержання правильних результатів необхідно враховувати їх присутність. Для аналізу сухого остатку використовували техніку вторинного катода з Ta (Al – для металів платинової групи) чистотою 99.999%. Високий вміст сульфатів Na, Ba, оксидів Al, Fe, Ca, Si, Zn, PЗЕ та інших створює кластери типів: ArX⁺¹, ArX₂⁺¹, Ar₂X⁺¹, Ar₃X⁺¹, (X1-X2)⁺¹, XO⁺¹, XO₂⁺¹, XS⁺¹, XS₂⁺¹, XC⁺¹, XN⁺¹, ArTa⁺², ArHTa⁺²,

ArONTa⁺¹, TaX⁺¹ та інші більш складні (X- ізотопи зразка). На основі дослідження механізму утворення молекулярних іонів [1] розроблено метод розрахунку і комп'ютерна програма, яка моделює мас-спектри (рис.).

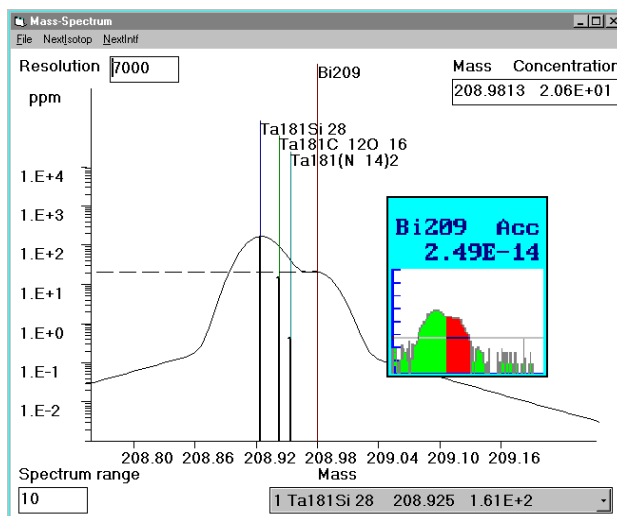


Рис. Розрахований та експериментальний мас-спектри в області мас ²⁰⁹Bi

В роботі розроблено докладний атлас молекулярних інтерференцій, присутніх в даній системі для всіх важливих для аналізу ізоотопів, знайдена чутливість визначення, необхідна роздільна здатність приладу для одержання заданої чутливості аналізу.

1. Курочкін В.Д. Утворення іонних димерів з матеріалу катода в кріо-охолодженій комірці в плазмі жевріючого розряду // Український хімічний журнал. – 1999. – Т.65, №3. – С. 57–63.

**Секція «Аналіз харчових продуктів,
косметичних засобів та товарів
побутової хімії»**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Бельтюкова С.В., Малинка Е.В.

Одесская национальная академия пищевых технологий
Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039, onahtan@yandex.ru

В данной работе представлены результаты по определению хлорогеновой кислоты в продуктах растительного происхождения. Методика основана на регистрации собственной люминесценции этого препарата, усиленной в присутствии ионов иттрия Y(III) и триоктилфосфиноксида (ТОФО). Хлорогеновая кислота (ХК) оказывает антиоксидантное, антиканцерогенное, противовоспалительное и анальгетическое действие. В больших количествах содержится в прорастающих семенах подсолнечника, необжаренных зёрнах кофе и некоторых овощах [1,2]. Этанольный раствор хлорогеновой кислоты при облучении УФ-светом ртутной лампы с $\lambda_{\text{макс.}}=365$ нм проявляет люминесцентные свойства, но интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм.}}$) невелика. Установлено, что ионы Y(III) вызывают увеличение интенсивности люминесценции хлорогеновой кислоты в этанольной среде в 2 раза. Наибольшая $I_{\text{люм}}$ обнаруживается при использовании раствора хлорида Y(III) с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при pH 6.6-7.2. Интенсивность люминесценции не изменяется в присутствии катионных и анионных ПАВ. Неионное ПАВ Тритон X-100 вызывает увеличение интенсивности люминесценции сорбата в 2,5 раза. Увеличивает $I_{\text{люм}}$ комплекса в 2 раза добавка ТОФО. Установлено, что при добавлении донорно-активной добавки – триоктилфосфиноксида – максимум полосы поглощения комплекса хлорогеновой кислоты с ионами Y(III) сдвигается на 15 нм и составляет $\lambda_{\text{макс.}}=385$ нм, что свидетельствует об образовании разнолигандного комплекса. Спектр возбуждения хлорогеновой кислоты при комплексообразовании возрастает по интенсивности, но максимум возбуждения не смещается и составляет 367 нм. При этом спектр люминесценции комплекса смещается на 10 нм в сторону длинных волн и максимум люминесценции составляет $\lambda_{\text{изл.}}=518$ нм. Изучена зависимость интенсивности люминесценции ХК от концентрации ТОФО в проявляющем растворе. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при концентрациях ТОФО – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и Тритон X-100 – 0,1%. На основании полученных результатов разработана методика определения хлорогеновой кислоты в различных овощах. Для устранения влияния сопутствующих фенолпропаноидов проводили предварительное хроматографическое разделение в тонком слое сорбента на пластинке «Силуфол УФ 254». В качестве элюирующей смеси использовали: хлороформ - этиловый спирт - вода в объёмном соотношении (25:15:5). Содержание хлорогеновой кислоты в овощах колебалось от 0,05 до 0,30 мг/г.

1. Правдивцева О.Е., Куркин В.А. Исследования по обоснованию новых подходов к стандартизации сырья и препаратов зверобоя продырявленного // Химия раст. сырья – 2008. – № 1. – С. 81-86.

2. Бенетис Р., Радушене И. Количественное определение фенольных соединений в лекарственном сырье тысячелистника обыкновенного методом ВЭЖХ // Химико-фарм. журн. – 2008. – Т. 42, № 3. – С. 51-58.

АНАЛІЗ КУХОННОЇ СОЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКУ

Бакланов О.М., Бакланова Л.В.

Українська інженерно-педагогічна академія

61003, м. Харків, вул. Університетська, 16, baklanov227@mail.ru

Близько 60% мікроелементів знаходиться в розсолах і розчинах кухонної солі озерного й басейнового способів виробництва у вигляді комплексів з гуміновими та фульвокислотами, що робить неможливим їх кількісне концентрування екстракцією, сорбцією та співсадженням. У зв'язку з цим використовують попереднє руйнування органічних сполук хімічними та фізичними методами. Запропоновано використовувати дію ультразвуку (УЗ) частотою 18-100 кГц, інтенсивністю не менш як 10 Вт/см² для руйнування органічних сполук свинцю, міді та кадмію в розсолах і розчинах кухонної солі (ступінь витягу даних мікроелементів складає 98-99% (табл.). Експериментально встановлено, що в основі руйнівної дії УЗ лежить процес утворення радикалів (10^4 - 10^6 пар при руйнуванні кожного кавітаційного пухирця), що мають значну реакційну здатність і окислюють органічні сполуки. Встановлено, що позитивний ефект дає введення всіх речовин-ініціаторів утворення радикалів. Проте, кращі результати давало введення перекису водню.

Запропоновано для зменшення кількості вводимого перекису водню, а також для зниження інтенсивності УЗ, використовувати імпульсний низькочастотний УЗ. Експериментально встановлені оптимальні параметри УЗ: частота, інтенсивність, частота чередування імпульсів та її залежність від власної частоти УЗ. Встановлено, що використання імпульсного УЗ дає можливість більш як втричі зменшити мінімально необхідну кількість перекису водню та майже вдвічі знизити оптимальну інтенсивність УЗ (табл.). При цьому забезпечуються майже такі ж метрологічні характеристики результатів аналізу, як і при використанні стандартного методу.

Таблиця. Порівняльна характеристика методів руйнування органічних сполук в розсолах і розчинах кухонної солі

Найменування показника	Величина показника
Руйнування органічних сполук стандартним методом – УЗ частотою 22 кГц	
Оптимальна інтенсивність УЗ	10 Вт/см ²
Час проведення процесу	0,3–0,5 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,070–0,087
Руйнування органічних сполук одночасною дією УЗ частотою 22 кГц і УЗ частотою 1 МГц	
Оптимальна інтенсивність УЗ	2 Вт/см ² і 4 Вт/см ²
Час проведення процесу	4-5 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,063–0,075
Руйнування органічних сполук УЗ частотою 22 кГц з введенням перекису водню	
Оптимальна інтенсивність УЗ	2 Вт/см ²
Час проведення процесу	0,3–0,5 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,063–0,078
Руйнування органічних сполук імпульсним УЗ частотою 22 кГц з введенням перекису водню	
Оптимальна інтенсивність УЗ	1,1 Вт/см ²
Час проведення процесу	1–3 хв.
Відносне стандартне відхилення	0,075–0,092

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

Горбунова М.О., Кетова Ю.В.

*Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия, mg700@mail.ru*

В последние десятилетия полимерные материалы получили широкое применение в изготовлении различных предметов хозяйственно-бытового назначения. В частности, стало обыденным использование одноразовой пластиковой посуды, особенно в системе общественного питания. Все чаще используются изделия из полимерных материалов для изготовления и упаковки пищевых продуктов. При этом не следует забывать о том, что материалы, контактирующие с пищевыми продуктами, могут содержать потенциальные токсиканты, способные мигрировать в продукты питания и оказывать негативное воздействие на организм человека. К токсикантам относятся и одноатомные спирты, которые используются в качестве растворителей и катализаторов высокомолекулярного синтеза. Кроме того, токсичным действием обладают и продукты метаболизма спиртов. В связи с этим содержание спиртов в пищевых продуктах и полимерных материалах, контактирующих с ними, строго нормировано.

Для идентификации и количественного определения спиртов используется метод газовой хроматографии. Настоящая работа посвящена усовершенствованию пробоподготовки с целью повышения достоверности результатов и чувствительности методик определения спиртов с использованием парофазного анализа.

Исследования проводились на образцах посуды для микроволновой печи на основе полистирола и полипропилена, пищевых пленок на основе полипропилена и полиэтилентерефталата и других изделиях. Изучено влияние природы экстрагента на степень извлечения метанола, н-пропанола, изопропанола, н-бутанола и изобутанола из исследуемых образцов, моделирующего пищевой продукт, концентрации и объема экстрагента, подобраны оптимальное время извлечения и температурный режим. Результаты определения оценивали по предварительно полученным градуировочным графикам («Хроматэк-Кристалл 5000.2», колонка ZB-Wax («Phenomenex»), 60 м/0,53 мм, температурный режим с программированием температуры).

Учитывая, что пластиковая посуда часто используется для приготовления и разогревания пищи в СВЧ-печах, изучена миграция спиртов из полимерных материалов в пищевые продукты под воздействием микроволнового излучения. Установлено, что микроволновое поле усиливает миграцию токсичных веществ из исследуемых образцов в продукт, контактирующий с изделием, повышая при этом концентрацию спиртов в 2-3 раза. Поэтому для получения достоверных данных о поступлении спиртов в пищу из посуды в пробоподготовку рекомендуется ввести стадию СВЧ-облучения.

Полученные в ходе исследования результаты свидетельствуют о том, что степень миграции одноатомных спиртов из полимерного материала в пищевой продукт уменьшается с увеличением молекулярной массы и температуры кипения спирта.

ВИЗНАЧЕННЯ ЙОДУ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИМ ТА КАТАЛІТИЧНИМ МЕТОДАМИ

Гузій Н.Є., Константинова К.І., Линник С.Л., Запорожець О.А.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

вул. Володимирська, 64, 01033 м. Київ; edta@ukr.net

Йод є життєво необхідним мікроелементом, тому проблеми йод-дефіцитних захворювань вирішуються на рівні Всесвітньої організації охорони здоров'я. Нестача йоду в організмі призводить до захворювань щитовидної залози, затримки фізичного та розумового розвитку, впливає на роботу інших життєво важливих органів. Водночас, його надлишок пригнічує споживання щитовидною залозою й уповільнює синтез гормонів, спричиняючи гіпотеріоз. До організму людини йод потрапляє переважно з питною водою та продуктами харчування, вміст в яких коливається від 5 до 1000 мкг/кг. Однак, споживання йодвмісних продуктів не повністю покриває його добову потребу, яка становить 100-200 мкг для здорової дорослої людини. У зв'язку з цим добавки йоду вводять у низку харчових продуктів таких, як сіль, хліб, пиво тощо. Проте, технологія виробництва та зберігання цих продуктів часто не враховує здатність сполук йоду до сублімації та трансформації. Тому можливі суттєві розбіжності між декларованим та реальним вмістом йоду у харчових продуктах. Розробка нових та вдосконалення існуючих методів для визначення мікрокількостей йоду в різних об'єктах навколишнього середовища та харчової продукції є актуальною аналітичною задачею.

При аналізі продуктів харчування виникає проблема вибору та інтенсифікації існуючих методів пробопідготовки, що складають до 80% загальної тривалості аналізу. Використовують ультрафіолетове, інфрачервоне або мікрохвильове опромінення зразків в агресивних середовищах. Пробопідготовка при визначенні йоду шляхом високотемпературного лужного озолення проби є довготривалою. При мікрохвильовому опроміненні проба розкладається впродовж 20-45 хвилин. При застосуванні кислотної мінералізації та мінералізації з окисниками сполуки йоду переходять у йодатну форму.

Одним з найбільш чутливих методів визначення вмісту йоду є каталітичний метод за реакцією Сендела-Кольтгофа, який полягає у окисненні церієм(IV) арсеніту у присутності йодид-іонів. Надлишок іонів церію(IV) визначають за власним поглинанням або за допомогою органічних реагентів, продукти окиснення яких церієм(IV) мають інтенсивне забарвлення. Запропонований метод дозволяє визначати загальний вміст йоду у розчинах на рівні 20 мкг/дм³ в рідинах та 1 мкг/г в харчових продуктах. До основних недоліків такого підходу можна віднести необхідність відновлення йодату, що утворився на стадії пробопідготовки, до йодиду із застосуванням високотоксичного арсену(III).

Підвищення чутливості і вибіркової визначення йоду досягається при хемілюмінесцентному детектуванні за гетерогенною реакцією йоду з 4-діетиламінофталгідразидом. Йод попередньо вилучають за присутності надлишку йоду у формі трийодиду модифікованим четвертинною амонійною сіллю кремнеземом. Висока спорідненість трийодиду до поверхні сорбенту (ізотерма сорбції має L-тип) спричинена іонообмінним механізмом сорбції йоду, що сприяє досягненню значних коефіцієнтів концентрування. Цей підхід є перспективним для визначення йоду у продуктах харчування та фармпрепаратах.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Титова Н.Н., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т., Коренман Я.И.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий 394036
Воронеж, пр. Революции, 19; спи@inbox.ru*

В пищевой промышленности для окрашивания продуктов широко применяют синтетические и природные красители. Выбор класса и природы красящего вещества обусловлен особенностями переработки, хранения и сроками реализации пищевого продукта. Синтетические красители более устойчивы к воздействию температур, кислот и щелочей, чем природные. Однако их употребление с продуктами питания приводит к развитию различных заболеваний. Природные красители – красящие вещества, характеризующиеся антиоксидантной активностью. Они содержат полифенолы, органические кислоты, витамины, которые обеспечивают укрепление иммунитета организма. Применяются в пищевой промышленности, несмотря на сравнительно высокую стоимость и низкие потребительские качества.

Цель исследования состоит в разработке условий экстракции природных красителей из водных растворов. Объекты исследования – природные красители Е 120 (кармин), Е 160Ь (аннато) и Е 163 (антоцианы).

Изучена экстракция красителей из водно-солевых растворов гидрофильными растворителями различных классов: спирты (изопропиловый, изобутиловый), кетоны (ацетон, 1,4-диоксан), эфиры (бутилацетат, этилацетат)] и их смеси. Вследствие высокой гидратации и химической инертности по отношению к красителям наиболее эффективен в качестве высаливателя сульфат аммония. Высаливающее действие этого электролита обусловлено уменьшением содержания несвязанной воды. Содержание сульфата аммония в насыщенном водном растворе 42-43 мас.%. Оптимизированы условия экстракции: соотношение объемов растворителей (1:10), рН растворов, концентрация высаливателя.

Механизм межфазного распределения красителей во многом обусловлен природой экстрагента. В системах с наиболее полярными растворителями достигаются максимальные коэффициенты распределения и концентрирования. Применение бинарных смесей экстрагентов повышает эффективность экстракции в несколько раз. Практически полное извлечение красителей Е 160Ь и Е 120 происходит при экстракции смесью, состоящей из 60-70 мас.% ацетона и 40-30 мас.% изобутилового спирта в присутствии 43 мас.% сульфата аммония. Продолжительность экстракции 5-8 мин, при этом достигается 98%-ное извлечение красителей из водно-солевых растворов.

Выполненное исследование позволяет сделать вывод о том, что для извлечения природных пищевых красителей из водных растворов наиболее эффективны бинарные системы на основе ацетона и изобутилового спирта.

Разработанная методика определения природных красителей в водных растворах упрощает анализ пищевых продуктов, не связана с применением токсичных реагентов.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (з/к № П2264 от 13.11.2009).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДНОГО КРАСИТЕЛЯ КАРМИНА В КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Титова Н.Н., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т., Коренман Я.И.

Воронежский государственный университет инженерных технологий 394036
Воронеж, пр. Революции, 19; snu@inbox.ru

В пищевой промышленности применяются как природные (натуральные), так и синтетические красители в качестве восстановителей и усилителей цвета продуктов питания. Синтетические красители получили наибольшее распространение вследствие экономической целесообразности и высоких потребительских свойств (термо- и кислотостабильности, высокой красящей способности). Однако чрезмерное их потребление приводит к нарушению кроветворной функции спинного мозга, аллергии, появлению злокачественных образований. В связи с этим все большее применение находят натуральные красители, способствующие укреплению иммунитета и антиоксидантной защите организма человека.

Цель исследования – разработка способа определения кармина в кисломолочных продуктах. Задача решается с применением экстракционно-хроматографического метода. Объекты исследования – йогурты «Утренний», «Нежный» и «Фруктовый».

Изучено распределение кармина в системах гидрофильный растворитель - вода - неорганическая соль. Оптимизированы условия экстракции: соотношение объемов растворителей, рН, природа высаливателя. Применение в качестве высаливателя сульфата аммония повышает коэффициенты распределения кармина между водной и органической фазами в несколько раз.

Установлено, что для извлечения кармина из водно-солевых растворов наиболее эффективны системы на основе ацетона, обеспечивающие максимальные коэффициенты распределения и степень извлечения кармина.

Экстракт анализировали методом восходящей хроматографии в тонком слое (пластины "Silufol"). В качестве подвижной фазы применяли тройную смесь ацетон - н. бутиловый спирт - раствор КОН (0,1 моль/дм³) в объемном соотношении 0,2:0,5:0,3. Введение в подвижную фазу КОН способствует усилению интенсивности окраски хроматографических пятен, что повышает чувствительность определения по сравнению с известными способами. Кармин на хроматограмме идентифицировали по собственной окраске и коэффициенту подвижности, который для кармина равен нулю. Количественное определение выполняли с применением офисного сканера и программы для расшифровки хроматограмм. Установлены оптимальные условия сканирования (цветовой режим, разрешение, фон). Число точек на хроматограмме в электронном виде (разрешение задано и строго постоянно) пропорционально площади пятна и соответственно концентрации определяемого красителя.

Разработанный способ определения кармина в кисломолочных продуктах исключает применение токсичных реагентов, дорогостоящего и сложного оборудования, характеризуется низким пределом обнаружения и воспроизводимостью.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.» (з/к № П2264 от 13.11.2009).

ІОННІ АСОЦІАТИ МОЛІБДОФОСФАТНОЇ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТИ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НА КАТІОНООБМІННИКУ КУ-2×8 ОСНОВНИМИ БАРВНИКАМИ В АНАЛІЗІ ХАРЧОВИХ ОБ'ЄКТІВ

Костенко Є.Є., Бутенко О.М., Ганчук В.Д.

Національний університет харчових технологій

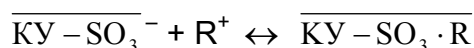
01601, м. Київ-33, вул. Володимирська 68, Kostenkoelizaveta@ukr.net

Одним з найважливіших показників цінності харчових продуктів є наявність в них фосфору. Зазвичай контроль за його вмістом досі здійснюється фотометрично за методиками, що ґрунтуються на утворенні гетерополікомплексів (ГПК), де центральним атомом є фосфор, а координованими групами поліаніони молібдата. Основним недоліком цих методик є незадовільна відтворюваність результатів аналізу, яка зумовлена лабільністю ізомерних форм ГПК та псевдоколоїдним станом їх відновлених форм у водних розчинах. Кращими з точки зору чутливості є комбіновані методики, що включають попереднє екстракційне концентрування аналіту у формі ГПК або їхніх іонних асоціатів (ІА) з гетероциклічними та аліфатичними четвертинними амонієвими солями (ЧАС).

Важливою групою гетерополісполук є солі гетерополікіслот з основними барвниками. При цьому аніон гетерополікіслоти утворює іонний асоціат з катіоном основного барвника. Відокремлення його від надлишку останнього здійснюється центрифугуванням.

З метою підвищення чутливості і селективності визначення та спрощення пробопідготовки цікаво було вивчити можливість утворення таких іонних асоціатів у фазі сорбенту та використання їх в аналізі продукції харчових, біотехнологічних і хімічних виробництв та об'єктів довкілля. В літературі є відомості щодо вивчення іонних асоціатів ГПК з основними барвниками трифенілметанового і поліметинового рядів у фазах кремнеземів, пінополіуретану та целюлози. Інформація про утворення таких іонних асоціатів у фазі катіонообмінника КУ-2×8 відсутня. Тому це стало метою нашої роботи.

Раніше нами було встановлено, що наявність у складі катіонообмінника сильнокислотних сульфогруп дозволяє адсорбувати основні барвники як катіони наступним чином:



За цією схемою нами була проведена іммобілізація діамантового зеленого, малахітового зеленого, кристалічного фіолетового, метиленового синього, метилового фіолетового, астразонового рожевого, родаміну С і 6Ж, основного синього К, тощо на поверхні КУ-2×8. Досліджена взаємодія молібдофосфатної ГПК з іммобілізованими барвниками. Встановлено утворення іонних асоціатів. Досліджені хіміко-аналітичні характеристики отриманих твердофазних сполук.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ В СРЕДНЕЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ СКРИНИНГА АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Руднев В.А.

*Харьковский НИИ судебных экспертиз им. Засл. проф. Н.С. Бокариуса,
г. Харьков, ул. Золочевская 8а, vasilyi-rudnev@mail.ru*

Применение экспрессных методов исследования нефтепродуктов, в частности бензинов, имеет большое значение при контроле качества больших партий продукции. Проведение полного анализа в таком случае ограничивается «подозрительными» образцами, отобранными во время скрининга. Анализ публикаций соответствующей тематики показывает, что наиболее часто адекватные результаты определения физико-химических параметров получают при использовании газохроматографических (ГХ) данных и их обработке хемометрическими методами, особенно с применением ИНС (искусственных нейронных сетей). Однако газохроматографический метод, как правило, требует значительного времени для детального установления состава.

Альтернативой газовой хроматографии при экспрессном анализе бензиновых образцов является ИК-спектроскопия в ближней области. Подавляющее большинство работ по спектральному исследованию нефтепродуктов и прикладных коммерческих программ используют именно данную область. В то же время существенно меньшее значение уделяется средней ИК-области. К преимуществу таковой относится возможность визуальной оценки состава образца по его спектру в отличие от ближней ИК-области.

В данной работе были исследованы 60 образцов автомобильных бензинов. Спектральные характеристики регистрировались в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, выбор спектральной информации проводился в двух направлениях – регистрация интенсивностей наблюдаемых полос поглощения (всего 33 переменных) и использование полного ИК-спектра (всего 1868 переменных). Для контроля все образцы исследовались ГХ методом.

К физико-химическим параметрам, которые определялись при использовании ИК и ГХ данных, относились значения плотности, октанового числа, параметры фракционного состава. При использовании ИК данных также определялось содержание бензола, суммарного количества ароматических соединений и метил-трет-бутилового эфира. Для обработки данных использовался метод ИНС.

Все физико-химические параметры были установлены ранее с применением соответствующих стандартных методик.

Наиболее адекватные результаты оценки физико-химических свойств наблюдались при использовании ГХ данных. Тем не менее, применение ИК данных (33 переменных) также показало удовлетворительные результаты при установлении всех определяемых параметров. Применение ИК данных (1868 переменных), показало удовлетворительные результаты только после уменьшения размерности методом главных компонент и выбора оптимального количества последних.

В работе было проанализировано влияние различных переменных и способов их предварительной обработки на полученные результаты, а также пути повышения надежности применяемых методов.

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 5-ГИДРОКСИ-1-(*p*-СУЛЬФОФЕНИЛ)-4-[(*p*-СУЛЬФОФЕНИЛ)-АЗО]-ПИРАЗОЛ-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Чеботарёв А.Н., Бевзюк Е.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net

Азокрасители широко используются в разных отраслях промышленности, химии и медицине. В качестве объекта исследования нами выбран синтетический азокраситель 5-гидрокси-1-(*p*-сульфофенил)-4-[(*p*-сульфофенил)-азо]-пиразол-3-карбоновая кислота (тартразин). Тартразин (ТАР) – краситель желтого цвета, хорошо растворим в воде, применяется в пищевой промышленности для окрашивания безалкогольных напитков, желе, кондитерских изделий, консервированных фруктов/овощей и др.

Кислотно-основное равновесие ТАР в водных растворах изучали спектрофотометрически (СФМ) и методом химической цветотрии (МХЦ). Соответствующие рК (табл. 1) рассчитывали по методу изобестических точек, а также с использованием функции удельного цветового различия (SCD):

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH}$$

где $\Delta pH = pH_1 - pH_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$; S_1, S_2 – насыщенность цвета исследуемых растворов при pH_1 и pH_2 соответственно.

Таблица 1

Константы ионизации тартразина в водных растворах ($n=$; $P=0,95$)

Группа Метод	—N=N—	—COOH	—OH
МХЦ	1,50±0,11	4,00±0,12	9,50±0,10
СФМ	1,51±0,11	3,95±0,10	9,62±0,12

Как видно из табл. 1 результаты, полученные разными методами коррелируют между собой, что указывает на их правильность. На основе массива спектрофотометрических данных нами рассчитаны основные спектрофотометрические (молярный коэффициент светопоглощения) и цветотрические (молярные коэффициенты цветотрических функций) характеристики кислотно-основных форм ТАР в водных растворах (табл. 2):

Таблица 2

Молярные коэффициенты светопоглощения и цветотрических функций кислотно-основных форм тартразина в водных растворах

Форма	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$S^* \cdot 10^{-6}$	$Y_1^* \cdot 10^{-7}$	$\Delta E_{76}^* \cdot 10^{-7}$
H_3R^+	430,0	2,40	2,14	1,21	1,17
H_2R ↓ HR^-	425,0	2,46	2,09	1,26	1,17
R^{2-}	400,0	1,91	1,26	1,23	1,15

Как видно из табл. 2 величины молярных коэффициентов цветотрических функций на 2-3 порядка больше соответствующих молярных коэффициентов поглощения форм реагента, что указывает на преимущества использования цветотрических функций в качестве аналитического сигнала при разработке методик химического анализа.

МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЛАВОНОИДОВ

Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Школьник Л.Д.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net

Для изучения и практического использования пищевых красителей, биологически активных добавок и др. необходимо оперировать их основными физико-химическими характеристиками в растворах. Особенно важно определение показателей констант ионизации (рК) их функциональных групп, поскольку величина рК определяет протекание протолитических реакций в данной среде, их направление и интенсивность, характер электростатических взаимодействий, а также влияет на все транспортные свойства вещества в живых организмах. Модернизация существующих подходов остается важной задачей, однако не менее актуальным является поиск новых способов изучения протолитических равновесий в растворах. Перспективным является метод химической цветометрии – направление о способах количественного описания цвета объектов различной природы, который заключается в расчете цветовых координат объектов на основе имеющихся спектральных характеристик химических систем. Одним из наиболее распространенных классов соединений природного происхождения являются флавоноиды, обладающие широким спектром биологической активности, что обусловлено их физико-химическими свойствами и особенностями строения. Среди существующих флавоноидов применение находят цианидин и пеларгонидин как компоненты пищевого красителя Е163, а также кверцетин – биологически активных добавок.

Цель данной работы состояла в изучении принципиальной возможности использования цветометрических функций (ЦФ), таких как удельное цветовое различие (SCD), полное цветовое различие (ΔE) и показатель желтизны (Y_i) для определения рК указанных соединений в водных растворах.

Путем математической обработки массива спектрофотометрических данных, построения и анализа графических зависимостей величин ЦФ от рН среды определяют соответствующие рК.

Константы ионизации флавоноидов в водных растворах (n=3; P=0,95)

Флавоноид	рК ₁	рК ₂	рК ₃	рК ₄	рК ₅
Пеларгонидин	3,85±0,12	6,10±0,14	7,95±0,15	11,90±0,13	–
Цианидин	2,80±0,13	6,10±0,13	7,50±0,14	10,15±0,13	12,80±0,12
Кверцетин	6,80±0,15	8,05±0,11	9,00±0,12	9,55±0,10	11,10±0,11

В результате исследования ЦФ водных растворов пеларгонидина (ΔE), цианидина (Y_i) и кверцетина (SCD) в широком интервале кислотности среды (рН 1 ÷ 14) рассчитаны их значения и определены соответствующие величины рК (табл.). В целом следует отметить, что применение функций ΔE и Y_i расширяет возможности метода химической цветометрии, позволяет упростить математический аппарат, а также легко автоматизировать расчеты по сравнению с существующими классическими физико-химическими методами и устоявшимися цветометрическими подходами при исследовании протолитических равновесий и определении рК органических красителей в растворах различной природы.

ВАНИЛИНОВАЯ КИСЛОТА – ИНДИКАТОР МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ПОРЧИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Чибисова Т.В.¹, Маслова Н.В.¹, Мокшина Н.Я.², Суханов П.Т.¹,
Коренман Я.И.¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, пр-т Революции, 19; rusalka_anna@mail.ru

²Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и
Ю.А. Гагарина, Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54А; moksnad@mail.ru

В кремовых кондитерских изделиях, содержащих ванилин, под действием кислорода воздуха, температуры более 18°C и влажности окружающей среды свыше 75% ванилин (3-метокси-4-гидроксibenзальдегид) трансформируется в ванилиновую (3-метокси-4-гидроксibenзойную) кислоту, которая придает пищевым продуктам привкус пыли, предшествует их порче и сокращению срока годности.

Установление порчи пищевых продуктов известными способами длительно и трудоемко. Для определения общего количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов проводят посев определенного количества продукта в агаризованную среду, подсчитывают колонии, образуемые бактериями, плесенями, дрожжами, и по их количеству устанавливают порчу.

Нами разработана методика, позволяющая установить начало порчи ванилинсодержащего крема без предварительной пробоподготовки, а также контролировать содержание ванилина на разных стадиях производства кремового продукта и при его хранении.

К 10 см³ прозрачного водного раствора, содержащего ванилин и ванилиновую кислоту, добавляли сульфат аммония практически до насыщения и смесь ацетон – изобутиловый спирт (1 : 1). Экстрагировали, органическую фазу отделяли. Отбирали хроматографическим шприцем 0,025 см³ органической фазы и наносили на линию старта в нижней части пластины «Silufol». Смесь изопропиловый спирт (0,95 мол. доли) – гексан (0,05 мол. доли), позволяющую определять ванилин и ванилиновую кислоту при совместном присутствии, помещали на дно хроматографической камеры объемом 700 см³. После разделения компонентов пластины проявляли раствором 4-аминоантипирин (2 мас.%) и сопоставляли окраски пятен на хроматограмме определяемого и стандартного веществ. Для каждого компонента вычисляли коэффициент подвижности R_f по уравнению:

$$R_f = X/X_f,$$

где X – расстояние, пройденное аналитом от стартовой линии до центра зоны; X_f – расстояние, пройденное за такое же время подвижной фазой.

Установлено, что меньшие значения R_f имеет более растворимый в воде ванилин (влияние альдегидной группы). Ванилиновая кислота менее растворима в воде и при хроматографировании более подвижна. По содержанию ванилиновой кислоты в пробе устанавливали микробиологическую порчу анализируемого крема.

Показано, что в свежеприготовленном кондитерском креме в течение 4-х дней присутствует только ванилин, на 5-ые сутки хранения идентифицируется ванилиновая кислота, что свидетельствует о начале порчи ванилинсодержащего кондитерского крема и служит своеобразным индикатором при определении срока годности продукта.

МОНИТОРИНГ НИТРАТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Ганчук В.Д., Костенко Е.Е., Бутенко Е.Н.

Национальный университет пищевых технологий
01601, г. Киев-33, ул. Владимирская 68, Kostenkoelizaveta@ukr.net

Примерно 70-80% суточной нормы нитратов поступает в организм человека именно с овощной продукцией. Незначительные количества нитратов поступают с фруктами, ягодами, молочными и мясными продуктами. Поэтому целью исследований было определение содержаний нитратов в растительной продукции различных областей Украины.

Установлено, что содержание нитратов в растительной продукции значительно варьирует, что объясняется разными условиями выращивания, сортовыми признаками и биологическими особенностями растений.

Удаление кожуры с овощей и плодов оказалось эффективной мерой уменьшения нитратов в свекле, моркови, огурцах, картофеле, бананах и других овощах и фруктах. Так, например, большие количества NO_3^- - ионов определены в кабачках, выращенных в Донецкой области. Содержание нитратов в них: с кожурой 1031 мг NO_3^- /кг, без кожуры – 819 мг NO_3^- /кг. То есть удаление кожуры с кабачков уменьшает количество нитратов в них на 20%.

Мониторинг нитратов в сырье для изготовления соков, в свежавыжатом соке и при его хранении показал, что количество нитратов при хранении сока в течении 2 часов практически не меняется.

Содержание нитратов в продукции растительного происхождения, мг/кг

Образец	min	max	ПДК	Образец	min	max	ПДК
Свекла	306±6	8969±16	1400	Морковь (поздняя)	18±2	6068	250
Шпинат	62±4	6900±15	2000	Картофель	10±1	362±6	250
Салат	63±4	6690±15	2000	Огурцы (открытый грунт)	20±2	359±±6	150
Укроп	310±8	3250±14	2000	Баклажан	55±3	303±6	–
Щавель	663±10	3000±14	2000	Перец сладкий	26±2	220±5	200
Сельдерей	226±6	2860±12	2000	Лук	10±1	200±5	80
Петрушка	501±7	2301±13	2000	Помидоры	9±1	136±5	150
Редька черная зимняя	350±6	1632±10	–	Зеленый горошек	7±1	112±5	–
Хрен	120±5	1500±10	–	Тыква	38±2	96±4	60

Контроль нитратов осуществляли стандартным потенциометрическим методом с использованием ионоселективного NO_3^- - электрода.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДСЛАЩИВАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Горбунова М.О., Акопова И.В., Мазлина М.А.

*Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия, mg700@mail.ru*

В настоящей работе показана возможность идентификации и количественного определения аспартама (E951), цикламата (E952), сахарина и его соли (E954) простыми и доступными методиками, не требующими дорогостоящего оборудования, что позволяет рассматривать их как альтернативу ВЖЭХ и делает перспективными в повседневной практике контроля технологии пищевых производств.

Для идентификации аспартама рекомендуется метод ТСХ на пластинах «Sorbfil» с использованием в качестве подвижной фазы смеси *n*-бутанола и уксусной кислоты в воде, а в качестве проявителя – раствор нингидрина в ацетоне ($R_f = 0,75 \pm 0,02$). Хроматографическая пластина после этого может быть использована для количественного денситометрического определения по предварительно построенному градуировочному графику в диапазоне концентраций аспартама от 0,05 до 0,25 мг/мл. Также показана возможность проведения определения спектрофотометрическим методом с использованием нингидрина в фосфатном буфере при 590 нм в диапазоне концентраций аспартама от 0,01 до 0,1 мг/мл. Для анализа окрашенных продуктов подобран способ предварительной пробоподготовки с использованием анионообменной смолы в ацетатной форме. Область применения методики ограничена пищевыми продуктами, не содержащими белок.

Для определения сахарина и цикламата в пищевых продуктах необходимо проводить предварительное экстракционное выделение. В качестве экстрагентов предложено использовать хлороформ и этилацетат соответственно. Подобраны условия экстракции (объем растворителя, кратность и время экстракции), обеспечивающие максимальное извлечение подсластителей из продукта. Растворенные в дистиллированной воде остатки после экстракции и испарения растворителя используются для идентификации подсластителей методом ТСХ с использованием в качестве подвижной фазы смеси ацетона, аммиака и этилацетата, а для проявления – смеси, состоящей из раствора ацетата меди, анилина и бензидина (для сахарина $R_f = 0,46 \pm 0,01$; для цикламата $R_f = 0,29 \pm 0,02$).

Для количественного определения сахарина после экстракции рекомендовано титрование хлорной кислотой с индикатором кристаллическим фиолетовым в ледяной уксусной кислоте.

Цикламат после экстракции можно определить гравиметрически в виде сульфата бария после обработки анализируемого раствора азотистой кислотой или фотометрически в виде *N,N*-дихлорциклогексиламина ($\lambda = 310$ нм, $l = 1$ см). Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций цикламата от 0,01 до 0,12 мг/мл.

Модифицированные методики идентификации и количественного определения подсластителей были опробованы и проверены нами в оценке качества безалкогольных напитков, овощных и фруктовых консервов, маринадов, вин. Для контроля достоверности полученных результатов использован метод ВЭЖХ.

**Секція «Сенсори та тест-методи,
моніторинг»**

ЙОДОМЕТРИЧНЕ ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФОРМ ЙОДУ, ВІДНОВНИКІВ ТА ОКИСНИКІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПІНОПОЛІУРЕТАНУ ЯК СОРБЕНТУ

Трохименко А.Ю., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; annatrohimenko@ukr.net

Пряма і непряма йодометрія в розчинах, що ґрунтується на реакції $I_3^- + 2e \leftrightarrow 3I^-$, широко використовується в аналітичній практиці для титриметричного чи спектрофотометричного визначення катіонів, аніонів, неорганічних і органічних речовин. Спектрофотометрична йодометрія ґрунтується на вимірюванні оптичної густини розчинів йоду у формі I_3^- (λ_{\max} 290 та 350 нм, ϵ 38970 та 25750 $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$ відповідно) або йод-крахмального комплексу (накладання $\lambda_{\max.} = 620\text{--}680$ нм та $\lambda_{\max.} = 520\text{--}555$ нм, ϵ 40000–45000 $\text{дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$). Спектрофотометричне йодометричне визначення окисників ґрунтується на попередньому окисненні ними надлишку I^- в I_3^- , а відновників – на частковому відновленні ними доданого надміру I_3^- і вимірюванні поглинання I_3^- , що залишився у розчині.

Наразі, для поліпшення метрологічних характеристик спектрофотометричних методик аналізу використовується екологічно безпечна твердофазна екстракція з наступним детектуванням аналітичного сигналу на поверхні носія, у тому числі поліетерного пінополіуретану (ППУ).

Мета роботи – на підставі дослідження сорбції мікрокількостей йоду на ППУ розробити методики твердофазно-спектрофотометричного (ТФС) визначення форм йоду, деяких окисників та відновників.

Дослідження сорбції мікрокількостей йоду на ППУ показало, що в електронних спектрах поглинання ППУ, обробленого розчином I_3^- , спостерігається одна смуга з λ_{\max} при 360 нм. Сорбція йоду на ППУ обумовлена донорно-акцепторною взаємодією йоду з киснем поліетерних ланцюгів, про що свідчить зміщення смуги в ІЧ-спектрах ППУ з 1094 см^{-1} до 1076 см^{-1} після перебігу сорбції. Ймовірно, молекули йоду, як акцептори електронів, утворюють комплекси з переносом заряду з атомами кисню поліетерних груп сорбенту, що є π -донорами електронів. Примітно, що при сорбції елементарного йоду з газової фази, з водного сірчаноокислого розчину йоду та з розчину трийодиду максимума світлопоглинання сорбату на поверхні ППУ співпадають, що свідчить про сорбцію йоду у молекулярній формі I_2 . Початкова ділянка ізотерми сорбції йоду на ППУ до ϵ мності $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/г співпадає з віссю ординат, тобто за формою належить до ізотерм Н1-типу, що свідчить про високу спорідненість сорбату до сорбенту.

На підставі одержаних експериментальних даних з сорбції йоду на ППУ розроблено методики ТФС визначення I_2 , I^- (у біоцидних розчинах при сумісній присутності); IO_4^- , IO_3^- , BrO_3^- (при сумісній присутності, модель питних вод після озонування); SCN^- та NO_2^- (у водах); середнього вмісту каптоприлу та рівномірності його розподілу у лікарських формах; загального йоду в об'єктах з органічною матрицею після пробопідготовки у середовищі гідроксиду тетраметиламонію з переведенням усіх форм йоду в йодид та його наступним окисненням озоном до йоду (сире та сухе молоко) з межею виявлення 0,03 мкг в аліквотній частині розчину проби ($\leq 8\text{ см}^3$) та відносним стандартним відхиленням 0,08–0,12 для вмісту йоду в інтервалі 0,3–5,0 мкг/г.

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПТИЧЕСКИХ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Тананайко О.Ю.

*Химический факультет, Киевский национальный университет
имени Тараса Шевченко, кафедра аналитической химии,
otanaiko@gmail.com*

Разработка чувствительных элементов оптических и амперометрических сенсоров является одним из важных направлений аналитической химии. Особого внимания заслуживают пленки на основе оксида кремния, синтезированные по золь-гель технологии с использованием катионообменных полиэлектролитов (ПЭ). Такие гибридные материалы объединяют преимущества неорганической и органической матриц, обладают катионообменными свойствами и перспективны для прочного закрепления на их поверхности противоположно заряженных молекул. Они могут быть использованы в качестве чувствительных элементов оптических и электрохимических сенсоров. Введение в золь оксида кремния структурирующих темплатов, а именно, неионных поверхностно-активных веществ (нПАВ) позволяет получать более однородные, мезоструктурированные пленки с высокими сорбционными свойствами.

В данной работе исследованы структурные характеристики гибридных пленочных покрытий на основе оксида кремния и катионообменных полиэлектролитов, синтезированных по золь-гель технологии. Изучены возможности их применения в спектрофотометрических и оптических методах анализа. В качестве катионообменных полиэлектролитов использовали натриевые соли поливинил- и полистиролсульфокислот. В качестве структурирующих темплатов в золь добавляли смесь неионогенных ПАВ – твин 20 и триблоксополимер плуроник F-127. Золь помещали на поверхность стекол или электродов, высушивали при комнатной температуре. Толщина пленочных покрытий составляла от 100 до 1500 нм в зависимости от объема и способа нанесения золя оксида кремния. Перед использованием темплат удаляли путем промывания пленочных покрытий водно-этанольной смесью.

Методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии показано, что пленочные покрытия являются однородными и мезоструктурированными. На основе гибридных пленок, модифицированных европием(III), получен чувствительный элемент люминесцентного сенсора на тетрациклиновые антибиотики. На основе пленок, модифицированных ксантеновыми красителями, получен чувствительный элемент сенсора на нитрит-ион. На основе пленок, модифицированных полиметиновыми красителями, получены чувствительные элементы оптических и люминесцентных сенсоров на альдегиды и растворенный хлор. На основе угольных электродов, модифицированных гибридными пленками, получен амперометрический сенсор на пуриновые основания. Разработанные методики, позволяющие определять аналиты на уровне и выше их ПДК, были апробированы при анализе питьевых и природных вод, пищевых, фармацевтических, биологических и парфюмерно-косметических продуктов и показали удовлетворительные метрологические характеристики.

AQUAMETRY BY MEANS OF SENSORS AND ACTUATORS

Blank T.A., Eksperiandova L.P., Belikov K.N.

SSI "Institute for single crystals" Nat. Acad. Sci. of Ukraine
60 Lenin Ave., Kharkov, 61001, Ukraine. toma@isc.kharkov.com

The humidity control is essential for various fields of industry as well as human life [1]. Humidity sensors have attracted considerable attention in recent years because of their direct, real-time and automatic response. They can also provide an advantageous alternative to the laboratory's analytical technique [2] and much research has been focused on the development of water sensors and actuators. This work reviews articles to this problem published in journals "Sensors and Actuators" during the 1997-2012 years.

A large number of publications are dedicated to the development of gas sensors for control the water vapor content of gaseous environments. Besides a number of studies on the establishment of the relative humidity (RH) sensors some gas humidity sensors are designed for various industrial gases or for monitoring human breathing. Significantly fewer publications are devoted to developing humidity sensors for liquid or solid substances, such as the petroleum-based transmission and hydraulic oils, different glycols and organic aprotic solvents, full fat milk, paper and leaves, human skin.

The desirable characteristics of humidity sensors are high sensitivity, chemical and thermal stability, no hysteresis, low cost and long life. So far, however, there has not been found optimum material that could simultaneously fulfill all those requirements [1]. Polymer films and porous ceramics are the most common humidity sensing materials [3]. Ceramic humidity sensors are known for superior sensing properties compared to other materials because of their high mechanical strength, chemical resistance and because they are thermally more stable [4], but most ceramics require fairly high sintering temperatures, typically over a thousand degree [5]. The polymers are widely employed and should be good candidates for coming practical applications since they present many advantages, as low cost, flexibility, easy processability. Furthermore a number of polymers reversibly absorb water from the environment undergoing large changes of their electrical properties [6]. The main advantage of polymers as sensing materials is that they can be used at room temperature wherein the inorganic sensors normally operate at elevated temperatures [7]. However, the instability of some of the conducting polymers in air has limited their commercialization as sensors [5]. On the contrary hybrid polymer/inorganic systems combine benefits of the ceramic and polymeric materials: high sensitivity to humidity, high chemical and physical stability, and low cost.

Different sensing techniques, impedance, capacity, optics, field effect transistors (FET), surface acoustic wave (SAW) and quartz crystal microbalance (QCM) have been explored to detect humidity [8]. In a number of articles discusses the most ergonomic design of sensors and process for the fabrication, appropriate operational conditions, sensing mechanism, the kinetic behavior of humidity sensors, problems of the standard generators, the transfer standard, and the measurement techniques.

1. Jaeho Yuk at all, *Sens. Actuators* 94, (2003) 290-293.
2. G. Casalbore-Miceli at all, *Sens. Actuators* 119, (2006) 577-582.
3. Ji Gong Lee at all, *Sens. Actuators* 117 (2006) 437-441.
4. Bhola Nath Pal at all, *Sens. Actuators* 114 (2006) 1043-1051.
5. M.K. Jain at all, *Sens. Actuators* 55 (1999) 180-185.
6. Y. Li at all, *Sens. Actuators* 77 (2001) 625-631.
7. Shilpa Jain at all, *Sens. Actuators* 96 (2003) 124-129.
8. Hui-Wen Chen at all, *Sens. Actuators* 104, Issue 1, 3 January (2005) 80-84.

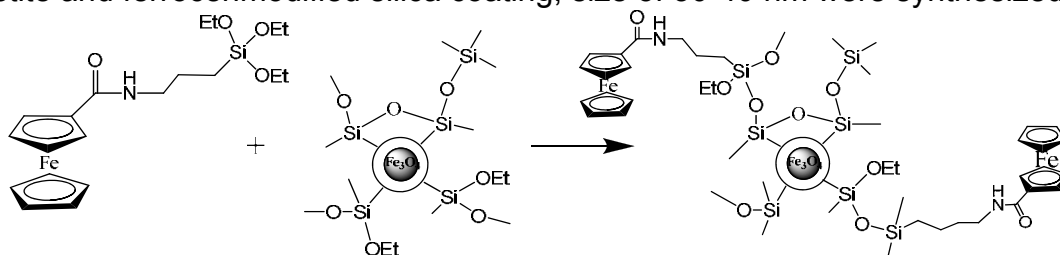
ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR DETECTION OF PATHOGEN MICROORGANISMS (*ESCHERICHIA COLI*) USING FERROCEN MODIFIED MAGNETIC NANOCOMPOSITES

Malysheva N.N., Glazyrina Y.A., Kozitsina A.N., Matern A.I.

*Ural Federal University named after the first President of Russia Boris Yeltsin
The Russian Federation, Ekaterinburg, Mira, 19, natalymalysheva@mail.ru*

In the last decade the different applications in use of nanoparticles for biosensing are showing an increased interest for several areas such as clinical analysis, food quality, environmental monitoring as well as safety and security. Because of their unique optical tenability as electrical and electrochemical qualities, one can note significant developments in the design of novel immunoassays.

Using the Stober method spherical composites nanoparticles consisting of magnetite and ferrocenmodified silica coating, size of 30-40 nm were synthesized.



Electrochemical response nanocomposites was registered.

We developed a method for the use of nanocomposites to act as markers for a bacterian cells. The analysis algorithm includes magnetic nanocomposites interaction with the bacteria *E. coli* to be determined, magnetic separation of unbound nanocomposites, concentrating of marked cells on the solid substrate (screen-printed carbon electrode) covered with antibodies to the *E. coli*. The nanocomposite is determined by cyclic voltammetry. It provides information on quantity of conjugates localized on the substrate and the last one is proportional to the concentration of bacterium in the analyte.

Cyclic voltammograms (CV) registered with the thick film carbon electrode were presented on the figure 1. Conjugates of nanocomposite particles on the base of Fe_3O_4 and ferrocenmodified silica with *E. coli* are localized on the work zone of electrode. The dependence of the quantity of electricity on the decimal logarithm of concentration of bacteria *E. coli* is:

$$Q = 2 \times 10^{-8} \cdot \log C_{E.coli} - 4 \times 10^{-8}$$

The results indicate the fundamental possibility of developing a new class of immunosensors based on nanocomposites incorporating magnetite nanoparticles and coating with signal generating marks (electrochemically active molecules).

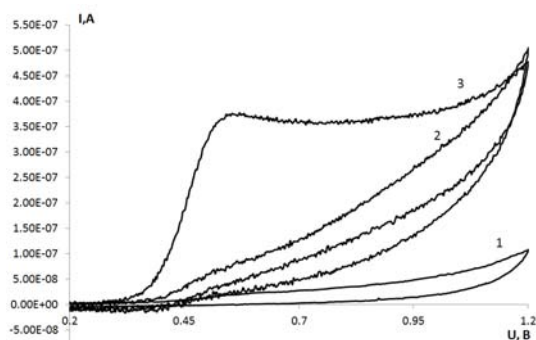


Fig.1 CV of conjugates of nanocomposite particles with *E. coli* 1 - background; 2 - sample, without *E. coli*; 3 – sample, containing *E. coli* $C=3.2 \times 10^4$ CFU/ml. Supporting electrolyte is 0,1 M KNO_3 .

АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРНИХ ДИСПЕРСІЙ

Гуртова О.В., Чмиленко Ф.О.

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
пр. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, Україна, 49010, olga.gurtovaya@mail.ru*

Одним із актуальних шляхів проведення швидкого аналізу харчових продуктів, ліків та об'єктів навколишнього середовища є використання селективних хімічних сенсорів. Метою нашого дослідження є пошук нових підходів у використанні полімерних дисперсій для розробки хімічних сенсорів.

Досліджена можливість виготовлення оптичних сенсорів на основі металохромних барвників піридилазонафтола (ПАН), піридилазорезорцина (ПАР) та дитизона за допомогою промислових стирол-акрилової та стирол-бутадієнової водних дисперсій (СБВД), що дозволили закріпити барвники на скляній підложці. Найкращі аналітичні властивості має плівка оптроду на основі ПАН та СБВД. Забарвлення оптродів в присутності йонів Купруму, Цинку, Плюмбуму, Кадмію та Нікелю змінюється з жовтого до червоного різного ступеню інтенсивності та відтінків в інтервалі концентрацій йонів металів $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М. Відносне стандартне відхилення визначення концентрації йонів металів в модельних розчинах та зразках стічної води не перевищує 0,13.

Електрохімічні сенсори виготовляли за класичною методикою для створення пластифікованих мембранних йон-селективних електродів, однак в якості електродно-активної речовини використовували нові синтезовані методом осадової полімерізації молекулярно-імпринтовані полімери (МІП). Для введення молекулярно-імпринтованих полімерів в полівінілхлоридну (ПВХ) матрицю використовували дисперсії зразків очищених МІП в пластифікаторах – дибутилфталаті, диоктилфталаті та диоктилсебакаті після їх обробки дією ультразвуку до рівномірного розподілу часток полімеру в розчиннику. Таким чином отримані серії електрохімічних сенсорів на основі пропранолол- та нікотин-імпринтованих полімерів з різним вмістом та розміром часток МІП. Мембрани з введеними частками молекулярно-імпринтованих полімерів досліджені методом скануючої електронної мікроскопії, показана морфологія отриманих мембран та розподіл часток в ПВХ середовищі при збільшенні концентрації МІП в матриці.

Запропонований метод пошарового нанесення полімерних дисперсій МІП на ПВХ матрицю для створення потенціометричних сенсорів, що дозволяє скоротити витрати МІП часток для створення сенсорів, а також метод створення модифікованого сенсора на основі МІП з використанням розчину КСІ в якості внутрішнього розчину для удосконалення технології виготовлення сенсорів на основі дисперсій МІП.

Для потенціометричних сенсорів обернених до пропранололу досліджений вплив вмісту полімерних часток, природи пластифікатора та введення ліпофільних домішок в склад мембрани полімеру. Встановлено, що електродна функція пропранолол-селективних електродів є лінійною в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ М пропранололу, коефіцієнти селективності до неорганічних іонів КСІ, NH_4Cl , NaAc , NaNO_3 , MgSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та органічних речовин і аналогів (сечі, метапрололу та атенололу) не перевищують 0,02 та 0,75 відповідно. Відносне стандартне відхилення визначення концентрації пропранололу в зразках медичного препарату «Анапрілін» не перевищує 0,14.

НОВІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Кормош Ж.

*Кафедра аналітичної хімії та екотехнологій
Східноєвропейський національний університет ім. Лесі Українки,
пр. Волі 13, 43000 Луцьк, Україна
zholt-1971@yandex.ru*

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

Обґрунтовано та експериментально показано можливість використання ІА ОБ з делокалізованими зарядами як ефективних аналітичних форм для визначення як валового вмісту деяких органічних (диклофенак, мефенамінова кислота, фенілантранілова кислота, кетопрофен, піроксикам, мелоксикам, лорноксикам, фуросемід, етакринова кислота, пентахлорфенол, індолілоцтова кислота, нафтілоцтова кислота, 2,4-дихлор-феноксіоцтова кислота, аскорбінова кислота, анальгін, бензоіл пероксиду, йодповідону та ін.) та неорганічних (I_3^- , I_2Br^- , IO_3^- , I_2 , I^- , SeO_3^{2-} та ін.) речовин та їх окремих аналітичних форм, а також складних сульфідів для потенціометричного визначення Cu(II), Ag(I), Fe(III) та Cr(III). Виділені у твердому вигляді ІА досліджувались методами ІЧ-спектроскопії та диференційно-термічного аналізу. На основі одержаних ІА та складних сульфідів були розроблені пластифіковані ПВХ-мембранні та пастові іон-чутливі сенсори. Склад мембран оптимізований в залежності від вмісту електродо-активної речовини, розчинника-пластифікатора та ін.

Проведені дослідження дозволяють оцінити важливіші характеристики розроблених аналітичних систем, зокрема, селективність, а також відтворюваність, правильність результатів вимірювань та ін.

Запропоновано способи керування хіміко-аналітичними параметрами розроблених сенсорів:

- регулювання гідрофобності та ступеня делокалізації зарядів електроактивної речовини;
- використання ліпофільної добавки;
- використання двошарових «сендвіч» мембран та ін.

НОВІ СПОЛУКИ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ХЕМОСЕНСОРІВ

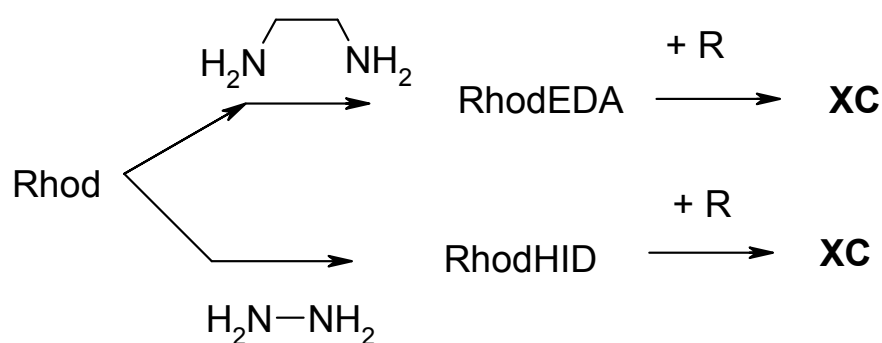
Кормош Ж.¹, Сливка Н.¹, Супрунович С.¹,
Корольчук С.¹, Савчук Т.¹, Боркова С.²

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

² Ківерцівський медичний коледж, м. Ківерці
kormosh@univer.lutsk.ua

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

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



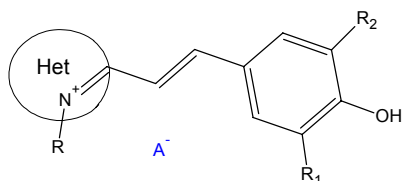
де Rhod – родамін С або родамін 6Ж; R – саліциловий альдегід, ванілін, бензальдегід, гліоксаль, алілізотіоціанат, фенілізотіоціанат, дикетони та ін.

Методом спектрофотометрії та спектрофлуориметрії досліджено взаємодію одержаних сполук з катіонами Al³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ та ін. Оптимізовані умови утворення та досліджений склад одержаних комплексів. Встановлено, що варіюванням замісника R (функціонально-аналітичної групи) вдається регулювати селективність взаємодії одержаних сенсорів.

СТИРИЛИ-МЕРОЦІАНИНИ ЯК ХРОМОФОРНІ РЕАГЕНТИ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ АЛІФАТИЧНИХ АМІНІВ

Ляшин Я.Є., Жукова Ю.П., Студеняк Я.І.
Ужгородський національний університет,
м. Ужгород, вул. Фединця 2
yarosh3@mail.ru

Завдяки особливим оптичним, люмінесцентним та електрохімічним властивостям мероціанінові барвники привертають значну увагу спеціалістів сенсорної техніки, електроніки, хімії, біохімії, медицини тощо. До числа таких барвників належать і гідроксістирилові барвники. На відміну від алкіламініостирилів, застосування 4-гідроксістирилів в аналітичній хімії обмежується тільки декількома прикладами. Виходячи із відповідних гідроксibenзальдегідів та солей гетероциклічних основ (1,3,3-триметил-3H-індолю, бензтіазолію, піридинію) синтезована низка гідроксістирилових барвників загальної формули:



де R= -CH₃, -C₄H₉, -C₁₀H₂₁;

R_{1,2}= -H, -CH₃, -OCH₃;

Het - гетероциклічний фрагмент

Спектрофотометричним методом досліджено протолітичні перетворення, які засвідчили, що значення рK_{np} досліджених барвників лежать в області близькій до нейтральної (від 6,5 до 9), причому, збільшення основності гетероциклічного фрагменту призводить до зміщення рK_a в лужну область. Значення сольватохромних зміщень в значній мірі залежить від природи та положення замісників в стириловому фрагменті.

На основі систем сорбент-стириловий барвник виготовлено індикаторні порошки для лінійно-колориметричного визначення летких амінів в режимі газової екстракції („purge and trap”). Досліджено вплив різних факторів (природи барвника та сорбенту, кінетичних та температурних параметрів, тощо) на інтенсивність та селективність аналітичного сигналу триетиламіну. Найбільш придатними для візуального контролю виявились барвники на основі ваніліну. Вони забезпечують контрастний перехід забарвлення (420/540 нм) при рН 6,8-7,2 та селективність в присутності ароматичних амінів. При взаємодії з амінами має місце не тільки значне (>100 нм) батохромне зміщення максимуму світлопоглинання, а також і більш як 2-кратне зростання молярного коефіцієнту світлопоглинання. Крім цього, на відміну від кислотних барвників, досліджені мероціанінові барвники добре утримуються на силікатних сорбентах і дозволяють підвищити чутливість визначення. Час аналізу при застосуванні розроблених методик складає 3-5 хв., а межа виявлення є в 2-4 рази нижчою за ГДК триетиламіну у водах. В звичайних умовах методика придатна для визначення сумарного вмісту аміаку та летких аліфатичних амінів, а в умовах маскування формальдегідом – тільки летких третинних амінів. Розроблені методики визначення летких третинних аліфатичних амінів характеризуються простотою, експресністю та помірною відтворюваністю (S_r=0,08-0,12 при концентрації триетиламіну (2-4)×10⁻⁵ моль/л).

АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ БІОСЕНСОР НА ХОЛІН НА ОСНОВІ ДРУКОВАНОГО ЗОЛОТОГО ЕЛЕКТРОДА, МОДИФІКОВАНОГО БІОКОМПЗИТНИМ ПОКРИТТЯМ

Мазуренко Є.О.¹, Тананайко О.Ю.¹, Білоіван О.А.², Корпан Я.І.²

¹*Хімічний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка, кафедра аналітичної хімії,*

²*Інститут Молекулярної Біології та Генетики НАН України, лабораторія біомолекулярної електроніки
z.mazurenko@gmail.com*

Розробка амперометричних біосенсорів на основі модифікованих ферментами електродів – напрямок електроаналітичної хімії, що стрімко розвивається. Одержані таким чином біосенсори забезпечують високу чутливість і селективність аналізу, проте, залишається проблема міцного закріплення ферментів на поверхні електроду зі збереженням їх активності протягом тривалого часу. Одним з перспективних методів іммобілізації ферментів є їх іммобілізація в плівці на основі оксиду силіцію, отриманої золь-гель синтезом. Застосування для цієї мети методу електрохімічно-індукованого осадження дозволяє одержувати структуровані та поруваті плівки на поверхні електродів. Змінюючи час і потенціал осадження можна контролювати товщину і структуру утвореної плівки.

У даній роботі було проведено іммобілізацію холіноксидази, ферменту класу оксидоредуктаз, на поверхні золотого друкованого електрода в плівці оксиду силіцію, що отримана за методом електрохімічно-індукованого осадження. Показано, що іммобілізований фермент зберігає високу активність по відношенню до субстрату протягом 3 тижнів, що у тричі довше, ніж у водному розчині. В якості аналітичного сигналу використана величина струму окислення пероксиду водню, що утворюється в результаті ферментативної реакції окиснення холіну до бетаїну. Заважаючий вплив аскорбінової кислоти на результати визначення холіну усували шляхом попередньої обробки розчину оксидом мангану(IV). На підставі експериментальних даних було побудовано градувальний графік для визначення холіну. Межа виявлення складає 15 мкМ, що дозволяє використовувати розроблений електрод для аналізу холіну в різних харчових продуктах та біологічних об'єктах. Золотий друкований електрод, модифікований біокомпозитною плівкою на основі оксиду силіцію і холіноксидази, було використано для розробки методики амперометричного визначення холіну, яку було апробовано при аналізі холіну в модельних розчинах та дитячому сухому харчуванні. Отримані результати корелюють з отриманими паралельним методом та заявленим вмістом холіну в досліджуваних об'єктах.

Таким чином, використання методу електрохімічно-індукованого осадження на поверхні друкованих електродів є перспективним для іммобілізації ферментів в плівці оксиду силіцію та створення біосенсорів на основі оксидоредуктаз.

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
61022, Харьков, пл. Свободы, 4. panteleimonov@univer.kharkov.ua

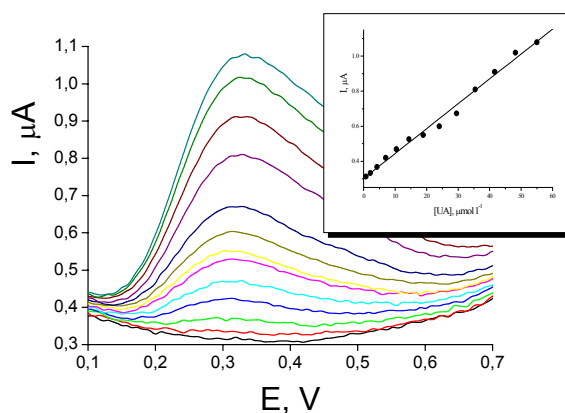
Электрохимические сенсоры (ЭХС) на основе органо-кремнеземных гибридных материалов находят возрастающее применение в аналитическом контроле объектов окружающей среды, продуктов питания и сельскохозяйственного сырья, медицинских препаратов и др. Для получения ЭХС используют материалы с закрепленными на поверхности органическими или неорганическими модификаторами.

В докладе описано изготовление и аналитическое применение ЭХС, созданных на основе органо-кремнеземных гибридных материалов.

Методом золь-гель синтеза сополиконденсацией тетраэтоксисилана и 3-аминопропилтриэтоксисилана получен материал с привитыми группами *n*-пропиламина (M1). Материал с привитыми на поверхность группами *n*-пропил-1-метилимидазолий хлорида (M2) получен химической модификацией поверхности кремнезема. В докладе представлены структурные и спектральные характеристики материалов.

Каждый из материалов M1 и M2 смешивали с графитовым порошком, получая материалы C/M1 и C/M2. Из C/M1 и C/M2 прессовали диски, которые приклеивали к стеклянной трубке, электрический контакт осуществлялся медным проводом. Измерения методами циклической вольтамперометрии, дифференциальной импульсной вольтамперометрии и хроноамперометрии проводили на оборудовании Autolab PGSTAT-20. Электрохимическая ячейка состояла из рабочего электрода, электрода сравнения (НКЭ) и вспомогательного электрода (платиновая проволока). Измерения проводили при pH 7 в 1 М растворе KCl.

Установлена возможность электрохимического определения нитрит-ионов, аскорбиновой и мочевой кислот, а также дофамина. Пример дифференциальной импульсной вольтамперограммы для определения мочевой кислоты с рабочим электродом на основе C/M2 и соответствующая градуировочная прямая приведены на рисунке.



Дифференциальная импульсная вольтамперограмма для определения мочевой кислоты с рабочим электродом на основе C/M2 и соответствующая градуировочная прямая.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Пикула Л.Ф., Крюк Т.В.

*Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского
83050, Украина, г. Донецк, ул. Щорса, 31; ktvl@telenet.dn.ua*

Тест-системы применяют уже в течение длительного времени в области клинического анализа, обнаружения боевых отравляющих веществ и наркотиков, контроля объектов окружающей среды. В настоящее время все большее значение они приобретают в области оценки безопасности и контроля качества пищевых продуктов и продовольственного сырья.

К тест-системам относят простые в применении технические устройства (материалы, наборы реагентов, биологические объекты и т.п.), позволяющие обнаруживать в контролируемой среде определенные химические, биохимические или биологические компоненты и сделать заключение о возможных границах их содержаний. Тест-системы могут быть использованы для качественного обнаружения компонентов, полуколичественного и количественного их определения. По принципу действия они делятся на: химические, которые основываются на чувствительных и селективных химических реакциях; биохимические, которые обычно основаны на использовании ферментов и иммуноносителей; биологические, которые базируются на использовании микроорганизмов, органов, тканей и даже высокоорганизованных организмов и целых популяций.

В качестве тест-систем могут использоваться портативные приборы, индикаторные трубки, таблетки и порошки, индикаторные бумаги и полоски, аэрозольные упаковки, растворы в ампулах и капельницах, устройства, позволяющие без применения химических реактивов быстро и с высокой долей эффективности проводить как качественный, так и количественный анализ. Так, например, при использовании индикаторных трубок анализируемый раствор или газ пропускается через трубку, заполненную специфическим реагентом. В результате реакции образуется окрашенная зона, интенсивность окраски или длина которой пропорциональна концентрации определяемого компонента.

Во многих странах занимаются разработкой и усовершенствованием тест-систем для обнаружения в пищевых продуктах антибиотиков, радионуклидов, гормонов, стероидов, для идентификации видоспецифичной ДНК биологических объектов животного и растительного происхождения.

В современном мире появились термины «электронный нос» и «электронный язык», которые характеризуют ряд современных тест-систем, основанных на разных методах, но служащих для идентификации и количественного определения различных компонентов. С помощью таких экспресс-методик, например, можно идентифицировать наличие в продуктах (молоко, яйца, арахис, орехи, рыба, моллюски, соя, злаки) таких компонентов, которые являются аллергенами в 90% случаев для отдельных людей.

Таким образом, современные тест-системы являются необходимыми и полезными для решения проблем идентификации, выявления фальсификаций и подтверждения качества пищевых продуктов. Эта область сегодня стремительно развивается и требует от химиков, технологов пищевых производств и метрологов новых подходов и открытий, что обеспечивается их совместными научными исследованиями.

ВИЗУАЛЬНЫЙ ТЕСТОВЫЙ АНАЛИЗ. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Решетняк Е.А.

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

Для решения задач современного качественного и полуколичественного анализа широко используют тестовые методы. Скрининг массовых проб с использованием одного тест-образца направлен на быстрое обнаружение аналита и дает возможность определить, превышает или нет его содержание в пробе нормируемую (опасную) концентрацию. Применение цветowych шкал позволяет установить более точное содержание аналита в пробе. Однако до сих пор не существует единого подхода как к оценке метрологических характеристик методик тестового анализа, так и к терминологии.

В докладе обсуждаются результаты систематических исследований и пути совершенствования метрологического обеспечения визуального тест-анализа. Сформулированы алгоритмы экспериментальной оценки пороговой концентрации в образце сравнения для бинарного тестирования ($C_{\text{сравн}}$), предела определения (C_{lim}) и предела обнаружения (C_{min}) тест-методик. Предложено характеризовать качество тест-системы значением относительной ширины интервала ненадежности, по которой априорно оценивается число наблюдений, необходимое для вычисления $C_{\text{сравн}}$ и C_{min} . Метрологические характеристики C_{min} и $C_{\text{сравн}}$ целесообразно определять по кривым эффективности, выражающим концентрационную зависимость частоты обнаружения аналита (для C_{min}) или частоты обнаружения различий сигналов от нормируемого и исследуемого образцов (для $C_{\text{сравн}}$) в интервале ненадежности. Пределом определения аналита с использованием цветовой шкалы предложено считать утроенное стандартное отклонение результата определения ($3s_c$), экспериментально оцененное вблизи C_{lim} . Установлено, что метрологические характеристики тест-систем зависят от типа материала носителя, от аналитической реакции и от условий наблюдения окраски. Эти заключения были сделаны при изучении более 20 тест-систем на основе реагентных индикаторных бумаг, пенополиуретана, желатиновой пленки, порошкообразной метилкремниевой кислоты и реагентных растворов.

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

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

РЕКЦІЯ УТВОРЕННЯ ТА СОРБЦІЯ НА ЦЕЛЮЛОЗІ ІА 12-МОЛІБДОГЕРМАНАТУ З АСТРАФЛОКСИНОМ, ЇЇ ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІЗІ

Селіванова Т.В.¹, Вишнікін А.Б.², Циганок Л.П.²

¹Криворізький національний університет,

²Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара
vit-ro@mail.ru

Для визначення германію в рудах, концентратах, вугіллі, які є джерелом для його видобування, і дотепер потрібні надійні, прості і відносно швидкі методики. Значну частину їх складають спектрофотометричні (СФ) методики, які використовують відокремлення дистиляцією або екстракцією германій тетрахлориду із сильноокислого середовища і наступне визначення у вигляді комплексу з фенілфлуороном або іншими реагентами. Високочутливі і селективні методики атомно-абсорбційного аналізу з електротермічною атомізацією або гідридний варіант мають той недолік, що для них характерний сильний заважаючий вплив матричних елементів, а після відокремлення закінчення аналізу більш складне і тривале, ніж спектрофотометричне.

Найбільш розповсюджена високочутлива СФ методика визначення Ge(IV), яка ґрунтується на утворенні комплексу з фенілфлуороном, але і їй притаманні недоліки: комплекс утворюється повільно. Тому актуальним залишається розробка високочутливих експресних методик визначення малих вмістів Ge та створення тест-методик для напівкількісного його визначення.

Нами вивчено оптимальні умови утворення забарвленого іонного асоціату (ІА) 12-молібдогерманієвого комплексу (12-МГК) з катіонами барвника поліметинового ряду (ПБ) астрафлоксином (АФ) у розчині та його сорбцію на целюлозному папері. Надлишок молібдат-іонів теж здатен утворювати ІА, тому його маскували оксикислотами. Реакції утворення ІА 12-МГК з астрафлоксином є надзвичайно швидкими, селективними, характеризуються чутливістю за Ge(IV) на рівні найбільш чутливих фотометричних реакцій.

Низька межа визначення Ge(IV) з використанням ІА їх ГПА з АФ визначається особливостями АФ: контрастністю реакції з ГПА, співвідношенням ГПА:АФ = 1 : 4 та високим ϵ . Вибірковість реакції може погіршитися за рахунок утворення забарвлених ІА з великими за розмірами аніонами, але їх розчинність є суттєво більшою, ніж ІА з ГПА. Саме тому не спостерігалось заважаючого впливу таких аніонів, як HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

При визначенні не заважає як мінімум 50-кратний надлишок фосфат-іонів, за рахунок маскування тартратною кислотою. Зменшення заважаючого впливу силікату при визначенні Ge(IV) (не заважає 5-кратний надлишок) пояснюється тим, що реакція утворення 12-МГК протікала у більш кислому середовищі (при рН 1,6), де утворення 12-молібдосилікату (12-МСК) є неповним. Крім цього, 12-МСК утворюється повільно – 15-20 хвилин, а ГПА Ge(IV) – швидко, 1-2 хвилини. Для розробки тест-методики обрали концентрування на целюлозному папері у статичному режимі.

Нами вперше показана можливість високочутливого візуально-тестового визначення Ge(IV) після вибіркового концентрування ІА 12-МГК з ПБ на целюлозному папері в інтервалі $(4-20) \cdot 10^{-8}$ моль/л, що перевищує відомі тест-методики. Розроблена тест шкала апробована при аналізі коксованого вугілля, в якому германію знайдено $(1,66 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}\%$ ($S_r=0,03$).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ СОРБЦИЯ Mo(VI) НА СИЛИКАГЕЛЯХ С ФИКСИРОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ АМИНОГРУППАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И ЕГО ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Сирык Е.А.¹, Цыганович Е.А.², Трофимчук А.К.¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев,

¹Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, г. Киев
aktrof@ernv.biz

Сорбенты на основе силикагеля с фиксированными азотсодержащими соединениями, обладающими комплексообразующими и(или) ионообменными свойствами, хорошо зарекомендовали себя при извлечении и дальнейшем определении ряда ионов цветных металлов. Такие сорбенты отличаются доступностью, экологической безопасностью, простотой получения.

В данной работе были исследованы сорбционные характеристики силикагеля с фиксированными на поверхности молекулами полигексаметиленгуанидина (SiO₂-ПГМГ) по отношению к ионам Mo(VI) в сравнении с характеристиками силикагелей с ковалентно связанными с поверхностью аминопропильными (SiO₂-NH₂) и этилендиаминными группами (SiO₂-en) и его последующее определение в фазе сорбента с использованием красителя трифенилметанового ряда – пирокатехинового фиолетового (ПКФ). Установлено, что SiO₂-ПГМГ, в котором силанольные группы экранированы объемной молекулой полимера, количественно извлекает Mo(VI) в широком интервале pH 2-6, тогда как для других указанных сорбентов диапазон извлечения металла узок (pH 2). Закрепление молекулы ПКФ на поверхности силикагеля, модифицированного ПГМГ, происходит за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными сульфогруппами красителя и аминогруппами ПГМГ. В спектрах диффузного отражения (СДВ) адсорбата SiO₂-ПГМГ-ПКФ имеется максимум при 470 нм, отвечающий, согласно литературным данным, положению полосы реагента. В СДВ адсорбата SiO₂-ПГМГ-ПКФ-Mo максимум расположен при 650-670 нм; его батохромное смещение (комплекс металла с красителем в растворе с $\lambda_{\max}=610$ нм) можно объяснить образованием закрепленного комплекса на поверхности за счет дополнительных ионно-ассоциативных связей между функциональными группами ПКФ и протонированными аминогруппами сорбента.

Следует отметить, что при обработке Mo(VI), сорбированного на SiO₂-ПГМГ, раствором ПКФ на поверхности образуется комплекс с такими же спектральными характеристиками, как и указанные выше. В случае же сорбции комплекса Mo(VI)-ПКФ на SiO₂-ПГМГ в зависимости от соотношения M:L образуются 2 типа комплексов: с $\lambda_{\max}=550$ нм и $\lambda_{\max}=650$ нм, что вполне согласуется с литературными данными.

Образование окрашенных в синий цвет комплексов на поверхности можно использовать в сорбционно-твердофазно-фотометрическом определении Mo(VI): градуировочный график линеен в пределах 1-10 мкг/0,2 г сорбента. Определению Mo(VI) этим методом не мешают 10-ти кратные избытки Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II); окрашивают поверхность сорбента и тем самым оказывают мешающее влияние ионы Cu(II) и Al(III). Методом цветометрии с использованием сканера и компьютерных программ обработки изображений можно определять от 1 мкг Mo(VI) /0,2 г сорбента. Градуировочная зависимость описывается убывающей экспонентой 1-го порядка и построена в координатах одного из параметров цвета $R:C_{Mo(VI)}^k$.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОМІЖНИХ ФАЗ У СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{S-CrS-TiS}_2$

Татарин Н.А., Кормош Ж.О., Парасюк О.В., Піскач Л.В.
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
м. Луцьк, пр. Волі, 13

За останні роки увагу науковців привертають складні халькогенідні сполуки із кристалічною структурою шпінелі. Завдяки відмінним фізико-хімічним властивостям їх можна використовувати як електроактивний матеріал для виготовлення ІСЕ [1-2].

В цій роботі ми представляємо рентгенографічне дослідження системи $\text{Cu}_2\text{S-CrS-TiS}_2$ та електрохімічні властивості фаз, що там утворюються. Зразки для дослідження виготовляли методом двостадійного синтезу та відпалом при температурі 600°C протягом 250 годин. Подальші дослідження проводили методом порошку на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α – випромінювання). На перерізі $\text{Cu}_2\text{S-TiS}_2$ існує сполука Cu_4TiS_4 , що кристалізується в тетрагональній структурі (ПГ I-42m) $a=0,5468(1)$ нм, $c=1,0612(4)$ нм, $V=0,3173(2)$ нм³, а також фаза складу $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_9$, яка добре індексується у структурі шпінелі з параметрами елементарної комірки $a=1,0009(2)$ нм, $V=1,0027(5)$ нм³. В почетвірній системі утворюється сполука складу $\text{Cu}_2\text{CrTi}_3\text{S}_8$ зі структурою шпінелі з параметрами ґратки $a=9,99702(1)$ нм, $V=9,9108(4)$ нм³. Отримані однофазні зразки були апробовані як електроактивна речовина для іон-селективних електродів, які виготовляли, використовуючи очищену полівінілхлоридну трубку (5 мм × 10 см), на робочий кінець якої заливали сплав Вуда, товщина плівки становила 1-2 мм. Сплав Вуда слугував місцем нанесення активної речовини. Із однофазних зразків виготовляли пасти розтиранням їх в порошок та додаванням пластифікатора.

Розроблені сенсори проявляють чутливість по відношенню до катіонів Cu^{2+} та Cr^{3+} . Були досліджені межа виявлення, крутизна електродної функції, час відгуку та селективність. Залежність потенціалу Cu-СЕ від концентрації іонів Cu^{2+} та Cr-СЕ від концентрації Cr^{3+} досліджували в сульфатних та хлоридних розчинах купруму(II) та хрому(III) в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ М при постійному значенні рН. Іонну силу розчину підтримували постійною за рахунок додавання 0,1 М розчину відповідно сульфату та хлориду натрію. Межа виявлення для іонів Cu^{2+} становить 10^{-5} М, та 10^{-4} М для іонів Cr^{3+} . Визначенню не заважають іони Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}

1. Zh. Kormosh, A. Fedorchuk, K. Wojciechowski, N. Tataryn, O. Parasyuk // *Materials Sci. and Engineering C.* – 2011. – Vol. 31, № 3. – P. 540-544.
2. A.V. Laganovsky, Zh.O. Kormosh, V.P. Sachanyuk, O.V. Parasyuk // *Materials Science and Engineering C.* – 2007. – Vol. 28. – P.1112-1116.

ПРИМЕНЕНИЕ СКАНЕР-ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ В ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ТЕСТ-МЕТОДАХ

Терлецкая А.В., Доленко С.А.

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины,
03680, Киев-142, бул. Вернадского, 42, sdolenko@ukr.net*

В настоящее время одной из главных тенденций развития аналитической химии является постепенное перемещение химического анализа из лаборатории в те места, где находится анализируемый объект. Для проведения такого анализа применяются в основном простые, достаточно дешевые и экспрессные сорбционно-спектроскопические и тест-методы анализа. В основе большинства таких определений лежат химические реакции, протекающие в растворе или на сорбенте. В качестве сорбентов используют бумагу, полимерные материалы, волокна, ксерогели, кремнеземы, пленки и др. При этом метод индикации аналитического сигнала может быть как визуальным, так и инструментальным с использованием цветометрии или спектроскопии диффузного отражения. Однако, малая доступность спектрометров диффузного отражения и относительно высокая их стоимость ограничивают их применения в аналитической практике и обуславливают необходимость поиска новых подходов к регистрации окрашенных веществ на твердых поверхностях.

В данной работе в качестве альтернативного способа регистрации аналитического сигнала мы предлагаем использовать сканер и компьютерные программы обработки изображений. Этот подход рассмотрен на примерах сорбционно-фотометрического определения в воде микроколичеств различных веществ – анионных и катионных поверхностно-активных веществ, флокулянтов катионного типа, железа, меди, Cr(VI) и Mo(VI). В качестве сорбентов и носителей использованы нитроцеллюлозные мембранные фильтры и пенополиуретаны. На этих примерах выработаны критерии выбора условий регистрации аналитического сигнала с помощью сканера, обеспечивающие максимальную чувствительность определения выделенных на твердых поверхностях соединений. Отработаны методические вопросы, связанные с измерением аналитического сигнала (яркость цветовых каналов в системе RGB) с помощью офисного сканера. Выявлена взаимосвязь между положением максимума в спектре диффузного отражения и наименее ярким цветовым каналом. Предложен новый способ количественной оценки интенсивности окраски. Способ основан на измерении яркости цветовых каналов (R, G или B), выборе среди них наименее яркого и построении градуировочной зависимости в координатах «яркость выбранного цветового канала – концентрация определяемого компонента». Проведено сравнение метрологических характеристик методик определения различных веществ и показано, что с помощью сканера можно проводить определение с пределами обнаружения, сопоставимыми с пределами обнаружения, достигаемыми с помощью спектроскопии диффузного отражения с использованием лабораторных колориметров Спекротон, Spekol-11 с соответствующей приставкой и спектрофотометра СФ 2450 Shimadzu.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СЕНСОРА ВЛАЖНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ С ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк Т.А.

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
просп. Ленина, 60, г. Харьков, Украина, 61001. khimchenko@isc.kharkov.com

Контроль влажности органических растворителей играет важную роль при разработке, синтезе и производстве функциональных материалов (ФМ), поскольку присутствие воды в исходном сырье и в конечной продукции зачастую определяет их качество и заданные функциональные свойства. Для экспрессного контроля влажности газообразных и жидких ФМ и их полупродуктов в последнее время, в соответствии с мощной тенденцией минимизации аналитического оборудования, находят применение сенсоры. Известны оптические сенсоры, основанные на свойствах некоторых веществ в присутствии следов воды изменять окраску в широком интервале концентраций. Но описанные в литературе цветные (оптические) сенсоры предназначены, в основном, для определения влажности газов. Информация же о способах экспресс-определения влажности жидкостей носит эпизодический характер. Целью работы явилась разработка цветного сенсора влажности для определения воды в неполярных органических растворителях, алифатических спиртах, этилацетате и др. жидких ФМ.

Известны вещества, способные изменять окраску в присутствии воды: галогениды кобальта, соли ванадия, некоторые сольватохромные красители и кислотно-основные индикаторы. В качестве индикаторов влажности можно использовать безводный хлорид кобальта, хлораниловую кислоту, метиленовый синий и кристаллический фиолетовый. Нами для исследований выбраны CoCl_2 и хлораниловая кислота. В качестве носителей для индикаторов опробованы α - и γ -оксид алюминия, силикагель С60, целлюлозная пленка, катионит КУ-2 и анионит АВ-17, которые пропитывали водными или водно-спиртовыми растворами соответствующих индикаторов. Наилучшим носителем для CoCl_2 оказался КУ-2; последний после его пропитки водным раствором хлорида кобальта высушивали при 150°C до темно-синего цвета. В присутствии воды цвет высушенных гранул за счет образования кристаллогидрата изменяется с темно-синего до желтовато-розового. Выяснилось, что анионит АВ-17 является наилучшим для хлораниловой кислоты. Оказалось, что ее можно либо вводить (без анионита) непосредственно в анализируемую жидкость и измерять цветные координаты раствора, либо наносить кислоту на анионит, затем высушивать и далее использовать как элемент сенсора. Желто-оранжевая окраска высушенного анионита в присутствии воды переходит в красную (батохромный сдвиг). На примере этанола, метанола и этилацетата (влажность 0.03–7 мас. %) установлено, что в случае системы CoCl_2 – КУ-2 наибольшее изменение во времени претерпевает цветовой параметр ΔR (система *RGB*), а скорость изменения яркости (тангенс угла α наклона градуировочной прямой) возрастает с увеличением содержания воды в образце. Время такого кинетического определения влажности в диапазоне 0.2–100 мас. % составило 5–20 мин, а при содержаниях воды < 0.2 мас. % оно может быть увеличено до 30 мин. Содержание воды в растворителях определяли по уравнению концентрационной зависимости $\text{tg}\alpha$. Предлагаемая модель сенсора представляет собой цилиндрический стеклянный контейнер с крышкой объемом ~ 2 мл, в который помещают навеску носителя с индикатором. Контейнер совмещен с портативным *RGB*-датчиком, который измеряет цветные координаты и передает их на ПК. Ионит в контейнере легко регенерируется сушкой и может быть использован многократно.

ЧУТЛИВИЙ ЕЛЕМЕНТ ОПТИЧНОГО СЕНСОРУ НА ОСНОВІ 3-МЕТИЛ-2,6-ДИМЕРКАПТО-1,4-ТІОПІРОНУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

Худякова С.М., Чмиленко Ф.О.

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

analyticdnu@mail.ru

Розробка простих високочутливих методів аналітичного контролю за вмістом благородних металів в різних об'єктах актуальна. Спектрофотометричне визначення, що засновано на оптичних хімічних речовинах датчиках – відносно простий метод і має такі переваги: швидкість, легкість виготовлення та просте користування інструментом, відносно швидкий відгук, широкий інтервал визначуваних концентрацій, вибірковість, невисока вартість. У розвитку технології оптичних сенсорів суттєва роль належить розробці нових чутливих елементів (ЧЕ) та дослідженню їх властивостей. ЧЕ оптичного сенсору – основна частина всього мініатюрного пристрою.

При розробці сенсорів, що працюють на вимірюванні світлопоглинання, в якості підкладок використовують оптичні прозорі матеріали. Полівінілхлорид (ПВХ) відноситься до полімерів, що володіє рядом властивостей, необхідних для виготовлення оптичних хімічних сенсорів: оптичною прозорістю, гнучкістю, адгезією до спеціальних твердих підкладок, термо- та фотостійкістю, гарною плівкоутворюючою здатністю, а також поєднанням з реагентами-модифікаторами.

В роботі розроблено ЧЕ для спектрофотометричного визначення Pd(II), Rh(III), Ag(I) та Au(III) за допомогою 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірону (H₂M), іммобілізованого в тонких плівках ПВХ. Для отримання індикаторного шару на підкладку (листовий поліетилентерефталат або покривне скло) наносили полівінілхлоридну суміш, що містила ряд необхідних компонентів, включаючи H₂M, за допомогою тонкого скляного капіляру рівномірно розподіляли її по всій площі підкладки, яка знаходилася на спеціальному горизонтальному столику з регульованим рівнем, або застосовували метод центрифужного розтікання шляхом обертання підкладки (spincoating). Після випаровування розчинника отримували забарвлені у жовтий колір прозорі мембрани з різною товщиною світлопоглинального шару та з різною кількістю в ньому хромогенного реагенту. Морфологію та топографічні особливості поверхні ЧЕ аналізували методом атомно-силової мікроскопії, що дозволило отримати дані щодо мікрорельєфу в нанометровому діапазоні. Досліджено вплив різних чинників, оптимізовано умови спектрофотометричного детектування Pd(II), Rh(III), Ag(I), Au(III) та розроблено методики їх визначення методом градувального графіку, для якого встановлено інтервали лінійності (мкг/л): 1–250 (1 М H₂SO₄) и 1–50 (2 М HCl) при визначенні Pd(II); 5–30 (3 М HCl) – Au(III); 1–10 та 30–200 (3 М HCl) – Rh(III); 0,2–5,0 та 10–500 (0,1 М HCl) – Ag(I) в залежності від кількості та способу нанесення ПВХ-суміші на підкладку при оптимальному часі контакту фаз від 5 до 20 хв в об'ємі проби 5 мл. Виготовлені ЧЕ апробовано при визначенні даних металів у реальних зразках: сплавах, медпрепараті (Au(III)), шахтній воді (Pd(II)). Правильність методик перевірено за гравіметричними методиками, що регламентовано технічною нормативною документацією, або методом ААС.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕВЫХ ИОНОВ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА СОРБЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА(VI)

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

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net, guzenkodom@yandex.ua

Большинство тест-методик основано на визуальной регистрации аналитического сигнала, полученного непосредственно на поверхности твёрдого материала (сорбента) после предварительного концентрирования ионов металлов или их комплексов с органическими (неорганическими) реагентами. При разработке алгоритма оценки цвета, применение компьютерной техники даёт возможность наряду с коэффициентом диффузного отражения (метод спектроскопии диффузного отражения (СДО)) рассчитывать цветометрические функции (ЦФ) окрашенных образцов, используя метод химической цветометрии. Для решения конкретных исследовательских и производственных задач, которые требуют строгого контроля над составом вод различных категорий, необходимо учитывать наличие в них солевых ионов. Ионы фонового электролита могут оказывать существенное влияние на избирательное извлечение сорбата за счёт экранирования адсорбционных центров сорбента, а также вносить изменения в ЦФ образца (концентрата).

В настоящей работе в качестве аналитической формы использовали комплекс (КС) дифенилкарбазоната хрома(III) (ДФКАТ-Cr(III)), полученный в результате окислительно-восстановительной реакции хрома(VI) с 1,5-дифенилкарбазидом. Извлечение КС проводили в динамическом режиме путём пропускания водных растворов КС, содержащих солевые ионы природных поверхностных (система I) или сточных вод (система II) через слой слабокислотного ионита КБ-4п-2. Полученные концентраты анализировали с помощью методов СДО и цветометрии.

Сравнительный анализ графических зависимостей ЦФ от начальной концентрации хрома(VI) в исследуемых системах, свидетельствует об идентичности механизмов формирования адсорбционных слоёв ДФКАТ-Cr(III) на поверхности катионообменника. Показано, что наиболее значимой ЦФ для анализируемых концентратов является функция разнооттеночности – ΔE , которую учитывали при разработке тест-шкал для визуально-колориметрического (ВК) определения хрома(VI) с учётом условия $\Delta E \geq 10$. При создании цветометрических шкал использовали подходы системы RGB, основанные на имитации цвета исследуемого образца в графическом редакторе Paint.

При проведении оценки влияния макросостава природных и сточных вод на функцию ΔE установлено, что наличие сопутствующих ионов в системах I и II повышает контрастность окраски концентратов соответственно концентрации извлекаемых КС. Последнее положено в основу разработки ВК тест-методики определения хрома(VI) с помощью индикаторных трубок, а также количественного – с использованием метода СДО.

РАЗДЕЛЬНОЕ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Al(III), Ga(III), In(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛА

Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М., Шаркова В.И.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net

Существующие физико-химические методы определения элементов-аналогов подгруппы алюминия либо имеют сложное аппаратное оформление (атомная абсорбция и эмиссионный спектральный анализ), либо малоселективны (спектрофотометрические методы). Конкурентоспособными оказываются комбинированные методы анализа с предварительным концентрированием и разделением микрокомпонентов и последующим прямым спектроскопическим определением в фазе сорбента, что открывает широкие перспективы не только для улучшения селективности и чувствительности определения, но и для разработки простых и экспрессных визуально-колориметрических тест-методик. Одним из способов такого определения является селективная сорбция определяемых ионов на кремнеземах и последующая обработка полученного концентрата соответствующим органическим реагентом. При этом реагент должен быть доступным, высоко чувствительным, способным образовывать устойчивые комплексы как в растворе, так и на поверхности, и обеспечивать достаточную контрастность реакции. К таким эффективным фотометрическим реагентам на Al, Ga, In относится ксиленоловый оранжевый (КО). Цель работы – разработка сорбционно-спектроскопических методик определения Al, Ga, In, сочетающих их предварительное разделение с использованием организованной системы диметилхлорсиланаэросил – полярный растворитель – ОС(ДМХСА – ПР) и последующее определение на твердой фазе с КО методами СДО и химической цветометрии.

Результаты изучения сорбции Al, Ga, In на поверхности ОС(ДМХСА – ПР) в диапазоне pH 1÷8 при использовании в качестве ПР-гидрофилизатора этанола или ацетона показали, что количественное и избирательное извлечение исследуемых элементов отвечает области образования соответствующих нейтральных гидроксоформ. Сорбционное разделение Al, Ga и In в модельных трехкомпонентных растворах проводили в 2 стадии: отделение микроколичеств Ga ($S = 96-99\%$) от Al и In при pH = 2,7 с использованием ОС (ДМХСА – ацетон); разделение In ($S = 88-99\%$) и Al при pH = 5, используя в качестве гидрофилизатора этанол. При этом Ga и In оказывались сконцентрированными при определенных условиях в отдельных порциях ДМХСА, а Al оставался в растворе, что позволило разработать методики их дальнейшего раздельного определения с использованием КО. При проведения гетерофазной реакции комплексообразования между Ga и In, закрепленными на поверхности ОС (ДМХСА – ПР), и КО, удалось увеличить чувствительность по сравнению с водными растворами и расширить границы определяемых концентраций (0,02÷5 мкг/мл). Такой эффект связан с повышением устойчивости комплексов катионов Ga и In с КО на поверхности ОС по сравнению с водными растворами, что аналогично замене воды органическими растворителями в жидкой фазе. Определению не мешают Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , $Sn(IV)$, Cu^{2+} , Mn^{2+} .

ПОСТРОЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ШКАЛ, ПРОВЕРКА АДДИТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ТЕСТ-СИСТЕМ НА СУММУ МЕТАЛЛОВ

Шевченко В.Н., Решетняк Е.А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

г. Харьков, пл. Свободы, 4, valerashevchenko2008@rambler.ru

Содержание аналита при визуальном тестировании оценивают на основании цветовой шкалы сравнения – набора тест-образцов, отвечающих точно известной концентрации аналита. Цветовую шкалу строят, увеличивая концентрацию аналита в геометрической прогрессии с коэффициентом $q=c_{n+1}/c_n$, который может принимать значения: 1.5; 2; 3, 1.618 и др. Метрологические характеристики методики и результат визуального тест-определения напрямую связаны с выбранной цветовой шкалой. В работе на примере семи тест-систем, приготовленных с использованием сорбентов разной природы, и разного цвета продуктов гетерофазных реакций, проанализированы два подхода к построению цветových шкал: применение инструментального метода цветометрии, позволяющего оценить равноконтрастность шкалы, и визуального метода, позволяющего формировать цветовую шкалу на основе восприятия различия цвета соседних образцов шкалы большим числом наблюдателей. Сделан вывод, что при выборе оптимальной цветовой шкалы предпочтение следует отдать визуальному методу. Для представления результатов определения, полученных с использованием цветовой шкалы, предложено применять статистику интервальных данных; рекомендуется указывать число параллельных определений, средний результат и интервал разброса результатов.

Экспресс-контроль интегральных (обобщенных) показателей химического состава проводят с использованием специальных методик и соответствующих им тест-систем, тестирование основано на неселективных индикаторных реакциях. Аналитический сигнал теста на суммарные показатели должен быть аддитивен по каждому компоненту суммы. Для выявления отклонений от аддитивности аналитического сигнала в твердофазной спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения и цветометрии предложено использовать статистические критерии $3s$ и t , ранее применявшиеся лишь в спектрометрии растворов; для проверки аддитивности общего цветового различия смеси аналитов, иммобилизованных на непрозрачных сорбентах, предложено применять χ^2 -критерий; в визуальной колориметрии предложено проверять аддитивность аналитического сигнала, используя эмпирический критерий, основанный на визуальной оценке пределов определения отдельных аналитов и их суммы. Проверена аддитивность аналитического сигнала при определении суммарного содержания переходных металлов (от 4 до 8 металлов) с использованием шести тест-систем. Установлено, что аналитический сигнал от суммы металлов, находящихся в равных молярных концентрациях, не имеет значимых отклонений от аддитивности.

Двухкомпонентный цветометрический анализ неразделенных смесей применили для определения металлов с использованием реагентных индикаторных бумаг. Возможность отдельного определения двух металлов в смеси оценивали на основании фактора разделения сигналов α . Показано, что данный подход не является универсальным.

СЕЛЕКТИВНІСТЬ ДИФЕНІЛ- ТА N,N,N-ТРИФЕНІЛ-ГУАНІДИНІЙ ЧУТЛИВИХ СЕНСОРІВ

Зубеня Н.В., Кормош Ж.О.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

Nati_26@ukr.net

Основні успіхи потенціометричного методу аналізу за останні 40 років пов'язані із розробкою і практичним використанням іонселективних електродів із рідкими (перш за все із полімерними пластифікованими) мембранами. Завдяки простоті принципу створення цих електродів і доступності техніки їх виготовлення реалізація принципово нових (у порівнянні із скляними та кристалічними мембранами) можливостей керування потенціометричною селективністю завдяки універсальності ICE такого типу зайняли передове місце серед електрохімічних сенсорів для аналізу різних об'єктів. Сфера їх використання постійно розширюється.

В даній роботі описані коефіцієнти селективності, які були отримані методом окремих розчинів (SSM – separate solution method). Цей метод полягає у тому, що вимірюють потенціал електроду, який занурений у розчин, що містить лише головний іон (i),

$$E_i = E^\circ + \frac{RT}{z_i F} \lg a_i \quad (1),$$

а потім вимірюється потенціал розчину, який містить лише іони, що заважають:

$$E_j = E^\circ + \frac{RT}{z_j F} \lg (K_{ij}^{Pot} \cdot a_B^{z_i/z_j}) \quad (2)$$

Різниця рівнянь (1) та (2) дозволяє обрахувати значення потенціометричного коефіцієнта селективності.

$$\lg K_{ij}^{Pot} = (E_j - E_i) \frac{z_i F}{RT} \ln 10 + (1 - z_i/z_j) \ln a_i \quad (3)$$

$$K_{ij}^{Pot} = a_i^{(1 - z_i/z_j)} e^{(E_j - E_i) z_i F / RT}$$

Досліджували вплив іонів на коефіцієнт селективності електродів на основі іонних асоціатів N,N,N-трифенілгуанідинію (ТФГ) із йодоозином та дифенілгуанідинію (ДФГ) із йодоозином. Склад мембрани: 3% ЕАР; 61% ТКФ; розчинник полівінілхлориду – тетрагідрофуран; рН = 4,0. Результати подані у табл..

ICE \ Іони	NH_4^+	Cu^{2+}	K^+	Na^+	Co^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	2,3,5-трифеніл-тетразолій хлористий	N-цетилпіридиній хлорид	Тетраметиламоній бромід	Цетилтриметиламоній бромід	Тетрабутиламоній йодистий	Бензилтриметиламоній хлорид	Бензалконій хлорид	Дифенілгуанідин/ Трифенілгуанідин
ТФГ	1	0,8	>4	>4	2,3	>4	>4	2,9	2,2	3,1	>4	3,4	>4	>4	2,4	1
ДФГ	1,9	2,5	>4	>4	3,9	>4	>4	3,1	2,8	1,4	>4	3,4	>4	2,7	2,7	1,1

**Секція «Методи розділення і
концентрування»**

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В ПРОЦЕССАХ СОРБЦИИ ЛАБИЛИЗИРОВАННЫХ ФОРМ АНАЛИТОВ

Арабова З.М., Дедков Ю.М., Казакова Т.А., Корсакова Н.В., Тютюнник О.А.
Московский государственный областной университет, Россия

Считается, что оптимальным способом концентрирования неорганических аналитов является сорбция. В последнее время внимание исследователей привлекли обладающие развитой поверхностью наноструктурированные сорбенты, в частности углеродные нанотрубки (УНТ). Мы приступили к систематическому исследованию перспектив их применения в аналитической химии. В настоящей работе излагаются результаты изучения сорбции H_3BO_3 и родия (весьма отличных по свойствам аналитов), что представляло особый интерес. Систематических исследований в этом направлении известно мало. Работали с H_3BO_3 , лабильной сорбитом, и карбонилгалогенидом Rh(II). Сорбентом служил углеродный наноматериал «Таунит» (далее УНМ). Для сопоставления изучили его сорбцию на АУ «Карболен». В результате стандартного метода очистки УНТ обработкой кипящими 6 М растворами HCl, HNO₃ или царской водкой имеет место модификация сорбента за счет окисления «фуллереновых» шапочек и образование некоторого количества кислородсодержащих групп, однако надежные исследования нам не известны. Мы изучили строение поверхностного слоя УНТ методом рентгеноспектральной фотоэлектронной спектроскопии. Получены следующие результаты (табл.).

Таблица. Характеристика элементного состава поверхностного слоя образцов УНМ «Таунит» (массовая доля, %).

Образец	C 1s	O 1s	N 1s
УНМ, очищенные HNO ₃	94.63	5.06	0.31
Исходные УНМ	96.22	3.78	–

Найдено, что в сорбенте наблюдаются два сигнала в области 533 и 531 эВ, свидетельствующих о наличии в модифицированном УНМ «Таунит» эпокси- и ароматических групп, и двух сигналов в области 535,8 и 535,0 эВ – предположительно атомов кислорода, каким-то образом связанных с ионом NO₂⁻.

Исследование сорбции Rh(III) и карбонилхлорида Rh(II) показало, что степень извлечения последнего составляет 92±2 %, тогда как сорбция Rh(III) – не более, чем на 30%. Изотерма сорбции носит линейный характер при концентрации сорбата до 425 мкг/25 см³.

Десорбцию карбонилхлорида Rh(III) вели с помощью 4%-ного раствора тиомочевины. Она протекала с достаточной полнотой (84±2 %, при 7-кратной повторяемости). В случае сорбции H_3BO_3 модификация сорбентов полиолами приводит к увеличению сорбционной емкости УНМ «Таунит» по H_3BO_3 в 2 раза. Результаты можно улучшить подбором модификаторов и условий сорбционного концентрирования. Десорбция в этом случае протекает количественно с помощью 0,1 М соляной кислоты.

Разработаны методики сорбционно-фотометрического и сорбционно-спектрометрического определения бора в водопроводной и минеральной водах и микроколичеств родия в шламах производства металлов и природных объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ 08-03-00272 и 12-03-01152-а.

ВИКОРИСТАННЯ ХІНАЛЬДІНОВОГО ЧЕРВОНОГО ДЛЯ МІКРОЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ

^{1,2} Базель Я.Р., ¹ Лавра В.М., ¹ Гнида М.П., ² Шарішова П.

¹Ужгородський національний університет, вул.Підгірна 46, 88000 Ужгород,
Україна

²P.J. Šafárik University, Moyzesova 11, 04001 Košice, Slovak Republic
vasilinalavra@mail.ru

Додецилсульфат натрію (ДДС) – аніонна поверхнево-активна речовина (АПАР), яка складає основу більшості миючих засобів, входить до складу фармацевтичних препаратів, дезінфікуючих засобів, косметики. Дана речовина вважається базовою для встановлення сумарного вмісту АПАР. На даний час існує ряд методів визначення АПАР, серед яких найбільш ефективними вважаються спектрофотометричні. Основною проблемою стандартної методики визначення АПАР з використанням метиленового синього є її неекологічність, обумовлена необхідністю використання великих об'ємів токсичного органічного розчинника хлороформу.

Нами розроблена нова методика визначення ДДС із використанням основного барвника хінальдінового червоного (ХЧ), що ґрунтується на поєднанні мікроекстракційного концентрування і спектрофотометричного детектування мікроекстрактів. Для вибору оптимальних умов було вивчено вплив ряду факторів, серед яких: рН середовища, концентрація барвника, час екстракції та стійкість забарвлення екстрактів, оптимальне співвідношення екстрагентів. Встановлено, що оптимальний інтервал рН дорівнює 2-12,3, тобто визначення можна проводити у широких межах зміни кислотності середовища, навіть в сильно лужному середовищі. Важливо відзначити, що за таких умов екстракція ДДС є високо селективною: визначенню не заважають Cl^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , NO_3^- , IO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} .

Іншою важливою перевагою методики з використанням ХЧ є можливість мікроекстракційного концентрування ДДС за допомогою суміші екстрагентів тетрахлорметану з дихлоретаном (4:1). Для вимірювання оптичної густини мікроекстрактів використовували кювети спеціальної конструкції. Оптимальне співвідношення об'ємів водної та органічної фаз (мл) складає 5:0,5, одноразовою екстракцією вилучається 84% ДДС, молярний коефіцієнт світлопоглинання становить $1,6 \cdot 10^5$. Поєднання мікроекстракційного відділення та концентрування ДДС з наступним спектрофотометричним детектування мікроекстрактів йонних асоціатів ДДС з ХЧ забезпечує високу чутливість та селективність визначення. Методика валідована та апробована на зразках стічних вод.

Acknowledgments.

This work was supported by the Scientific Grant Agency VEGA of the Ministry of Education of the Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences VEGA (Grant No. 1/1096/12).

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫМИ КАЛИКСАРЕНОВ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ Cs⁺ и Eu³⁺ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

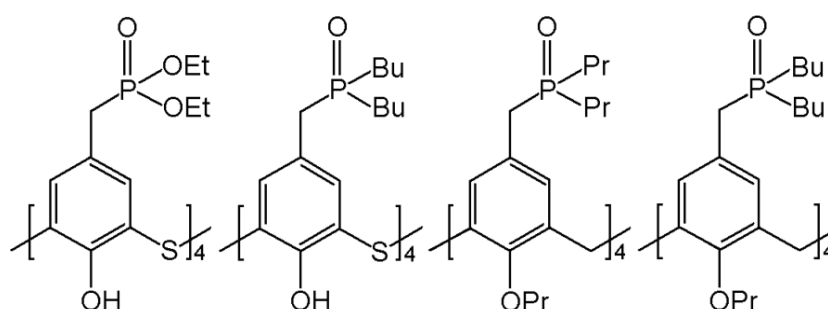
Беликов¹ К.Н., Брылёва¹ Е.Ю., Гребенюк¹ Н.Н., Лукашова¹ М.С.,
Харченко² С.Г., Кальченко² В.И.

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, пр. Ленина, 60, г. Харьков,
²Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, г. Киев,
belikov@isc.kharkov.com

Производные каликсаренов представляют большой интерес как эффективные экстрагенты металлов, в т.ч. радионуклидов, являющихся продуктами деления ядерного топлива. В то же время относительно небольшое число работ посвящено получению и исследованию сорбционных материалов на основе каликсаренов, что связано, прежде всего, с трудностью их ковалентного закрепления на поверхности. В то же время анализ имеющихся публикаций показывает перспективность этого направления получения селективных сорбционных материалов. В данной работе приводятся результаты исследований свойств ряда сорбентов, полученных при ковалентном и нековалентном закреплении ряда производных каликсаренов на различных носителях.

Для селективного извлечения Cs⁺ был предложен материал на основе гидролизного лигнина, импрегнированного производным каликс[4]-краун-6-арена. По данным радиометрических измерений сорбент позволяет извлекать > 99% ¹³⁷Cs из природных вод средней минерализации при pH 6-7. Установлено, что иммобилизованный каликс[4]-краун-6-арен прочно удерживается на поверхности лигнина и данный материал может быть использован в колоночном варианте очистки водных сред.

Исследована адсорбция ионов Eu³⁺ на материалах, полученных в результате ковалентного (на смоле Меррифилда) и нековалентного (на силикагеле) закрепления следующих каликсаренов:



Проведен сравнительный анализ влияния строения каликсаренов на сорбционные свойства полученных материалов. Отмечено, что наибольшие значения сорбционной емкости и коэффициентов распределения ионов Eu³⁺ наблюдаются для материалов, содержащих производные тиакаликсаренов с фосфорильными группировками в верхнем ободе.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФРУКТОЗЫ И ТИРОЗИНА

Бычкова А.А.¹, Булатников А.С.¹, Мокшина Н.Я.², Коренман Я.И.¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, пр-т Революции, 19; rusalka_anna@mail.ru

²Военно-воздушная академия имени профессора
Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина,

Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54А; moksnad@mail.ru

Аминокислоты и углеводы широко применяются в качестве добавок при производстве пищевых продуктов, активных компонентов фармацевтических препаратов для парентерального и спортивного питания, лечения и профилактики ряда заболеваний. Содержание аминокислот и углеводов в продуктах питания и лекарственных средствах строго регламентируется, поскольку терапевтический эффект достигается при определенной концентрации биологически активного компонента. К приоритетным технологическим задачам относится разработка новых способов разделения биологически активных веществ и их селективного определения. Решение задачи возможно с применением жидкостной экстракции и анализа концентрата методами спектрофотометрии и неводного потенциометрического титрования.

Цель исследования состоит в разработке способа экстракционного разделения фруктозы и тирозина и их последующего селективного определения.

Для экстракционного разделения фруктозы и тирозина нами применены системы на основе этилацетата и изопропилового спирта в присутствии высаливателя (сульфат аммония). Установлены некоторые закономерности экстракции при различном соотношении компонентов смеси и высаливателя в водном растворе.

Содержание тирозина в водной фазе определяли спектрофотометрически. Оптическую плотность равновесного водно-солевого раствора измеряли на УФ-спектрофотометре (SHIMADZU UV MINI-1240, кварцевая кювета, $l = 1$ см, $\lambda = 275$ нм).

Органическую фазу анализировали на содержание фруктозы методом неводного потенциометрического титрования. Экстракт разбавляли в 10 раз изопропиловым спиртом и помещали в потенциометрическую ячейку. Титрант – 0,1 моль/дм³ раствор борной кислоты в изопропиловом спирте. Потенциометрические измерения проводили в стандартной ячейке с Pt- и AgCl-электродами.

На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты распределения и степень извлечения фруктозы и тирозина в системе фруктоза – тирозин – этилацетат – изопропиловый спирт – сульфат аммония. Установлено, что фактор разделения фруктозы и тирозина при однократной экстракции смесью этилацетат – изопропиловый спирт составляет 720. При этом степень извлечения фруктозы достигает 83%, тирозин в тех же условиях извлекается не более, чем на 1%.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (з/к № П2264 от 13.11.2009).

ЭКСТРАКЦИЯ КАК МЕТОД ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛАКТОЗЫ В ЙОГУРТАХ

Бычкова А.А.¹, Булатников А.С.¹, Мокшина Н.Я.², Коренман Я.И.¹

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, пр-т Революции, 19; rusalka_anna@mail.ru*

²*Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и
Ю.А.Гагарина, Воронеж, ул. Ст. Большевиков, 54А; moksнад@mail.ru*

Лактоза относится к распространенным в природе углеводам. Широко применяется как добавка в производстве пищевых продуктов – детского питания, молочных, диабетических и кондитерских продуктов. Контроль качества и подлинности продуктов питания и напитков связан с разработкой надежных способов определения лактозы. Решение задачи возможно с применением жидкостной экстракции как метода пробоподготовки и последующего потенциометрического анализа концентрата.

Цель исследования состоит в разработке эффективной экстракционной системы для извлечения лактозы с целью последующего ее определения в йогуртах методом потенциометрического титрования в неводной среде.

Лактоза – гидрофильное соединение, содержащее альдегидную и спиртовые группы, поэтому для ее экстракции наиболее эффективны полностью смешивающиеся с водой растворители (алифатические спирты C₃–C₄, этилацетат, ацетон). Вследствие неполярности лактозы степень ее извлечения гидрофильными растворителями не превышает 85%. Для повышения количественных характеристик экстракции нами применены бинарные смеси растворителей. Изучено распределение лактозы в системе этилацетат (ацетон) – алифатический спирт – сульфат аммония – вода. Наиболее эффективна экстракция лактозы смесью этилацетат – изопропиловый спирт в соотношении 1 : 4.

Оптимизированы условия извлечения лактозы из водно-солевого раствора: концентрация сульфата аммония (38 мас.%), экстрагент – смесь этилацетат – изопропиловый спирт (1 : 4), исходное соотношение объемов водной и органической фаз (15 : 1), продолжительность экстракции (5-10 мин), рН (4,5-5,5). В разработанных условиях достигается практически полное извлечение лактозы (96,3%).

Органический экстракт анализировали методом потенциометрического титрования. Титрант – 0,1 моль/дм³ раствор борной кислоты в изопропиловом спирте. Потенциометрические измерения проводили в стандартной ячейке с платиновым и хлоридсеребряным электродами. Установлено, что присутствие в экстракте белков, жиров и других компонентов йогурта оказывает незначительное влияние на точность определения лактозы.

Проанализированы 8 йогуртов. Во всех продуктах содержание лактозы на 100 см³ превышает уровень, характерный для натурального йогурта (~3,5 г/100 см³), что позволяет сделать вывод о применении сухого молока при производстве этих напитков.

Продолжительность анализа 40 мин, предел обнаружения 1 мкг/см³, относительная погрешность не превышает 5%. Жидкостная экстракция позволяет значительно сократить стадию пробоподготовки образца йогурта по сравнению с традиционным методом осаждения белков с последующим центрифугированием.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (з/к № П2264 от 13.11.2009).

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ АЛЮМІНІЮ(III) ТА ВІСМУТУ(III) ФАЗАМИ НЕІОННОЇ ПАР TRITON X-114 ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Грицик Н.О., Капралова О.С., Дорощук В.О.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 64, gritsyk_natasha@bigmir.net*

Низький вміст іонів алюмінію та вісмуту в об'єктах довкілля практично унеможлиблює їх визначення фізико-хімічними методами без попереднього концентрування. Міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) відноситься до найбільш перспективних методів концентрування, забезпечує високі коефіцієнти абсолютного концентрування при використанні невеликих об'ємів проби, легко поєднується з основними методами визначення. Додатковими перевагами методу є екобезпечність аналізу, простота та зручність виконання експерименту. Тому у роботі дослідили можливість використання міцелярної екстракції для концентрування іонів алюмінію та вісмуту.

Трикомпонентні комплексні сполуки метал – органічних реагент – катіонна ПАР (КПАР) є зручними аналітичними формами для міцелярно-екстракційного вилучення іонів металів. При використанні для екстракції таких комплексів вдається досягати прийнятних параметрів вилучення металів у фазу НПАР за рахунок керованої зміни природи та гідрофобності КПАР. Тому міцелярно-екстракційне вилучення алюмінію проводили з хромазуолом S (ХАЗ-S), а вісмуту з бромпірогалоловим червоним (БПЧ).

У роботі було досліджено вплив основних експериментальних факторів: кислотності розчинів, концентраційних умов, природи та гідрофобності КПАР на міцелярно-екстракційне вилучення алюмінію з ХАЗ-S та вісмуту з БПЧ. Встановлено, що в оптимальних умовах у вигляді двохкомпонентних комплексів Al-ХАЗ-S та Bi-БПЧ іони металів вилучаються у фазу НПАР лише на ~70%. Низький ступінь вилучення алюмінію та вісмуту в таких системах пояснюється гідрофільністю утворюваних двохкомпонентних комплексів через наявність незадіяних на комплексоутворення дисоційованих карбокси- та сульфогрупи реагентів, відповідно. Введення у досліджені системи довголанцюгових катіонних ПАР призводить до повного вилучення іонів металів (>99%) у міцелярну фазу за рахунок утворення гідрофобних трикомпонентних комплексних сполук Al-(ХАЗ-S)₂·(КПАР)₂ та Bi-(БПЧ)₂·(КПАР)₄. Примітно, що при використанні для модифікації комплексів солей алкіламонію, повне міцелярно-екстракційне вилучення іонів металів у фазу НПАР спостерігається при $n \geq 14$ (n - кількість атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі КПАР). На противагу до цього, галогеніди алкілпіридинію забезпечують кількісне вилучення металів вже при $n \geq 12$. Слід зазначити, що в літературі не вдалося знайти дані про різний вплив катіонів алкіламонію та алкілпіридинію на умови утворення, склад та властивості трикомпонентних комплексів метал – реагент - КПАР. З нашої точки зору, диференційований вплив катіонів алкіламонію та алкілпіридинію на міцелярно-екстракційне вилучення іонів металів можна пояснити більшою гідрофобністю саме алкілпіридиніїв.

На основі отриманих даних у роботі запропоновані умови атомно-абсорбційного визначення іонів алюмінію та вісмуту у природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

ТВЕРДОФАЗНИЙ АНАЛІТИЧНИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ СТИБІЮ ТА ТЕЛУРУ У ФОРМІ ЙОДИДНИХ КОМПЛЕКСІВ

Запорожець О.А., Сухан В.В., Верба В.В., Кухаренко І.П., Кульбака Є.В.

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

Створення комбінованих методів аналізу на основі твердофазних аналітичних реагентів стало перспективним напрямком сучасної аналітичної хімії. Переваги таких методів загальновідомі.

Стибій та його сполуки широко використовуються у промисловості, що робить його одним з пріоритетних забруднювачів повітря та водних об'єктів. Оскільки Стибій і його сполуки є отруйними, ВООЗ нормує вміст даного елемента у питних водах на рівні 5 мкг/л. В деяких країнах також встановлено гранично допустимі норми Стибію в продуктах харчування. В медичній практиці ліки, що містять Стибій, використовують як протипротозойні засоби. Телур є біологічно активним елементом, концентрації якого у доквіллі є суворо регламентованими. Так, у питній воді його ГДК складає 0,01 мг/л.

Одним з найбільш поширених методів визначення Стибію та Телуру залишається простий у виконанні фотометричний йодидний метод. Головною його вадою є недостатня чутливість. Інші фотометричні методи визначення Стибію, що ґрунтуються на екстракції іонних асоціатів з основними барвниками чи утворенні відновлених ГПК є більш чутливими та вибірковими. Водночас вони є трудомісткими та мають низьку відтворюваність результатів аналізу.

В даній роботі було вивчено взаємодію стибію(III) та телуру(IV) у формі йодидних комплексів з іммобілізованою на силікагелі четвертинною амонієвою сіллю (ЧАС) – хлоридом тринілоктадециламонію (ТНОДА), з метою розробки методик сорбційно-спектроскопічного і візуального тест-визначення вказаних елементів у фармпрепаратах.

За оптимальних умов сорбції стибію(III) ($V=25$ мл, $m=0,02$ г, $\tau=15$ хв.) ступінь вилучення сягає 98%, а коефіцієнт концентрування – 1,25 л/г. Для телуру(IV) при $V=25$ мл, $m=0,05$ г, $\tau=15$ хв. ступінь вилучення сягає 80%, а коефіцієнт концентрування – 0,40 л/г. Ізотерми сорбції можуть бути віднесені до Н-типу та L-типу відповідно, що свідчить про вилучення іонного асоціату ТНОДА-йодидний комплекс металу.

Поглинання концентрату в оптимальних умовах вилучення прямо пропорційно залежить від концентрації Стибію або Телуру, що покладено в основу розробленої методики визначення Стибію твердофазною спектрофотометрією та методом дифузного відбиття з межею виявлення 6 мкг в пробі.

Для визначення стибію(III) в межах 6—60 мкг/пробі розроблено стандартну кольорову шкалу. Розроблені методики було апробовано при аналізі гомеопатичного препарату „Antimonium tartaricum”.

РІДИННА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ПЛАСТИФІКАТОРІВ

Захарків І.Б., Зуй М.Ф., Зайцев В.М.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 60
igorokos@ukr.net*

Фталати відносять до широко розповсюджених продуктів хімічної промисловості. Вони використовуються як пластифікатори в полімерних матеріалах, при виробництві косметичних засобів, резинових виробів, в тому числі дитячих іграшок. Фталати не утворюють хімічних зв'язків з полімером, тому здатні поступово мігрувати з пластичних матеріалів у довкілля. При використанні та утилізації полімерних та інших виробів фталати можуть потрапляти у воду, ґрунт, повітря, харчові продукти та організм людини. А внаслідок високої термо- та фотостабільності, стійкості до гідролізу в нейтральних середовищах ці сполуки можуть бути присутніми в різних об'єктах в значних кількостях.

Фталати є токсичними речовинами, які здатні акумулюватися в живих організмах і при дії на протязі тривалого часу проявляють мутагенну, канцерогенну та тератогенну дію. Для найбільш токсичних фталатів рівень ГДК для питної води становить декілька мкг/л. Для визначення таких кількостей аналізу необхідно застосовувати сучасні високоефективні методи концентрування. Одним з таких методів пробопідготовки є рідинна мікроекстракція.

В роботі показана можливість застосування капілярної (КРМЕ) та дисперсійної рідинної мікроекстракції (ДРМЕ) для суміші фталатів: ди-*n*-метилфталату, ди-*n*-етилфталату, ди-*n*-бутилфталату та 2-діетилгексилфталату як методу пробопідготовки з подальшим їх ГХ/ПІД визначенням. Були оптимізовані умови рідинної мікроекстракції для суміші 4-х фталатів. Досліджено органічні розчинники різної природи. Показано, що в КРМЕ фталати найкраще вилучаються толуолом, а в ДРМЕ найефективнішою є система з дисперсійного розчинника ацетонітрилу та екстракційного тетрахлоретану. Іншими оптимальними умовами мікроекстракції фталатів є: для КРМЕ час 20 хв, швидкість перемішування – 850 об/хв; для ДРМЕ час 5 хв, швидкість центрифугування – 4000 об/хв. Для ДРМЕ також досліджено вплив NaCl та рН водного середовища на ефективність мікроекстракції фталатів. Додавання сильного електроліту дещо покращує аналітичний сигнал, найбільшою мірою для менш гідрофобних фталатів. Оптимальним для проведення ДРМЕ є інтервал рН 2-8.

На основі побудованих градувальних графіків для визначення фталатів після мікроекстракції пороховані межі виявлення за 3 σ -критерієм, які у КРМЕ становлять 10-45 мкг/л, а для ДРМЕ 2-7 мкг/л. Тому ДРМЕ є більш ефективною для концентрування фталатів, ніж КРМЕ, про що свідчать також отримані значення коефіцієнта концентрування, що складає 40-80 для КРМЕ і 200-700 для ДРМЕ, і ступеня вилучення – 20-50% та 25-96% відповідно. ДРМЕ дозволяє визначати фталати у водних зразках у межах 10-100 мкг/л. Розроблена методика була застосована для аналізу мінеральних, річкових та озерних вод.

ДИСПЕРСІЙНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ ТОКСИКАНТІВ

Зуй М.Ф., Захарків І.Б., Левчик В.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64

mzuy@univ.kiev.ua

Консерванти та пластифікатори широко використовуються в фармацевтичній, косметичній, хімічній, харчовій промисловості, при виробництві полімерних матеріалів, пестицидів, фарб, лаків, пакувальної плівки тощо. Прикладами консервантів, що застосовуються в лікарських препаратах та засобах особистої гігієни, є парабени та бензофенони. Фталати – найбільш поширені в світі пластифікатори для ПВХ та інших полімерів. Внаслідок широкого вживання продукції, що містить парабени, бензофенони та фталати, ці речовини можуть потрапляти в людський організм та в довкілля. Оскільки дані сполуки в більшості є ліпофільними, вони здатні до біоакмулювання в живих організмах. Фталати, бензофенони та парабени є токсичними речовинами, вони здатні руйнувати ендокринну систему, викликати алергічні реакції, деякі з них проявляють мутагенну та канцерогенну дію. Тому важливим є контроль вмісту даних органічних токсикантів в різних зразках.

Одним з основних методів визначення бензофенонів, парабенів та фталатів є газова хроматографія. Для детектування цільових аналітів в об'єктах довкілля та в біозразках, де вони знаходяться в мікро- та нанокількостях, необхідно їх попереднє відділення від складної матриці та концентрування. Для цього може бути використаний сучасний метод пробопідготовки – рідинна дисперсійна мікроекстракція.

В роботі показана можливість застосування дисперсійної рідинної мікроекстракції (ДРМЕ) парабенів, бензофенонів, фталатів з водних розчинів з подальшим їх ГХ/ПІД визначенням. Були досліджені наступні органічні токсиканти: 2-гідроксибензофенон, 2-гідрокси-4-метоксибензофенон, 2,4-дигідрокси-бензофенон, бензгідроль, метил-, етил-, пропіл-парабени, диметил-, діетил- та ди-н-бутилфталати. Оптимізовані умови дисперсійної мікроекстракції. Найкращими виявилися наступні системи: метанол-хлороформ для бензофенонів; ацетонітрил-тетрахлорметан для фталатів; ацетон-метиленхлорид для парабенів. Оптимальним часом дисперсійної мікроекстракції аналітів було обрано 15-20 хв., оптимальний інтервал рН 4-6 для бензофенонів та парабенів, 3-8 для фталатів. Додавання сильного електроліту NaCl покращує ефективність ДРМЕ для найбільш полярних сполук – парабенів.

При застосуванні дисперсійної мікроекстракції діапазон визначуваних концентрацій становить від 0,05 до 5,0 мкг/мл для фталатів, бензофенонів та парабенів. Визначені межі виявлення за 3s-критерієм та інші характеристики кількісного визначення. Запропонований метод ДРМЕ був застосований при аналізі природних поверхневих та питних вод на вміст фталатів та бензофенонів.

КРЕМНЕЗЕМ, МОДИФІКОВАНИЙ π -ДОНОРНИМИ ГРУПАМИ ДЛЯ СОРБЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ МОНО- ТА ПОЛІНІТРОФЕНОЛІВ

Іванова О.М., Зайцев В.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

м. Київ, вул. Володимирська 62 А, 01601

Ivanova_O_M@chem.univ.kiev.ua

Для розробки аналітичної процедури виявлення, ідентифікації та кількісної оцінки вмісту токсичних моно- та полінітрофенолів (НФ) використали утворення π - π комплексів між донорними групами на поверхні кремнезему та акцепторними НФ. Утворення π - π комплексів, як правило, призводить до появи забарвлення, що дозволяє проводити як візуальний контроль по наявності НФ, так і інструментальне визначення. В даній роботі в якості селективного адсорбенту відносно НФ запропоновано адсорбент на основі кремнезему, модифікованого π -донорними молекулами N-епоксипропілкарбазолу (ЕПК). Адсорбент SiO₂-ЕПК використали для попереднього концентрування перед визначенням методом рідинної хроматографії високого тиску (ВЕРХ).

Досліджено, що адсорбент стійкий при рН 1-5. Максимальний ступінь вилучення 2,4,6-тринітрофенолу (ТНФ) на SiO₂-ЕПК (95%) отримано в діапазоні рН 1,5-2,0 при встановленні адсорбційної рівноваги близько 60 хв. Сорбційна ємність SiO₂-ЕПК за ТНФ складає 23 мкмоль/г. Максимальний коефіцієнт розподілу D_g ($8 \cdot 10^4$ мл/г) досягається при об'ємі розчину 0,1 л та масі адсорбенту 0,1 г. ТНФ у діапазоні мас 0.023-0.51 мг може кількісно адсорбуватися на поверхні кремнезему з подальшим елююванням 4-5 мл диметилсульфоксиду с 92% вилученням. Запропонований адсорбент придатний для сорбційного концентрування НФ перед ВЕРХ визначенням з використанням діодно-матричного детектора, що дозволяє виявити ТНФ в водному розчині на рівні 50 мкг/л.

Сорбент може використовуватись для моніторингу забруднення водних об'єктів НФ. Встановлено, що в присутності 2-нітрофенолу, 2,4-динітрофенолу та ТНФ спектри дифузного відбиття SiO₂-ЕПК характеризуються появою максимумів поглинання при $\lambda = 466, 482, 496$ нм.

Досліджено заважаючий вплив сольових компонентів природних водних об'єктів та органічних сполук на ступінь вилучення ТНФ. Встановлено, що кількісному вилученню не заважають 1000-кратний надлишок йонів Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ та 100-кратний надлишок фенолу та 2-аміно-4нітрофенолу.

Запропоноване тест-визначення ТНФ за рахунок утворення комплексу із переносом заряду дозволяє спостерігати зміну забарвлення адсорбенту при вмісті ТНФ у водній фазі на рівні від 2 мкг/л до 75 мкг/л.

КОНЦЕНТРУВАННЯ ЛІКАРСЬКИХ РЕЧОВИН ФАЗАМИ НА ОСНОВІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Куліченко С.А.

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

Екстракція органічних речовин мицелярними фазами на основі поверхнево-активних речовин (ПАР) вбачається ефективним методом концентрування, який зручно сполучається з багатьма методами визначення. Така комбінація часто призводить до створення нових гібридних методик з суттєво покращеними метрологічними характеристиками. Найбільш доцільним є застосування мицелярної екстракції до біологічно-активних сполук, зокрема лікарських речовин (ЛР), при їх вилученні із фізіологічних середовищ. Додатковою перевагою тут виступає можливість оперування з малими за об'ємом пробами при одночасному досягненні високих коефіцієнтів концентрування. Раціональне використання мицелярно-екстракційного концентрування ЛР в аналізі пов'язано із з'ясуванням основних чинників впливу на кількісні параметри їх вилучення.

У роботі дослідили закономірності екстракції ЛР різних класів в індивідуальні мицелярні фази аніонної ПАР додецилсульфату натрію, катіонної ПАР цетилпіридиній хлориду та неіонної Triton X-100. Температуру утворення, об'єм та агрегатний стан (тверді, рідкі) мицелярних фаз регулювали введенням електролітів та гідротропних добавок фенолу або саліцилової кислоти. Використані у роботі ЛР були аніонної, катіонної, цвітер-іонної природи; досліджували також вилучення неіонізованих молекулярних форм ЛР. Контроль міжфазового розподілу ЛР здійснювали методами хроматографії, молекулярної спектроскопії і, в деяких випадках, рН-метрії. Досліджені ЛР характеризувались різною будовою та розгалуженістю молекул (характеризували через коефіцієнт молекулярного зв'язування першого порядку), охоплювали широкий інтервал гідрофобності (оцінювали через коефіцієнт розподілу в системі вода-октанол). Як значимі чинники екстракції розглядалися також константи протолітичних рівноваг у розчинах, заряди на атомах водню гідроксильних груп кислотних ЛР та геометричні розміри молекул (розрахунки методами молекулярної механіки). Значимість факторів впливу на мицелярну екстракцію ЛР оцінювали методами математичної статистики.

У роботі сформульовано ряд значимих чинників та запропоновано множинні лінійні регресії для передбачення кількісних показників мицелярної екстракції ЛР. Зростання ступеня вилучення ЛР із збільшенням їх гідрофобності і, навпаки, зменшення показників концентрування із зростанням розгалуженості молекул субстратів об'єднує моделі екстракції ЛР різних типів у іонні та неіонні мицелярні фази ПАР. З іншого боку, різноспрямований вплив гідрофобності та розгалуженості молекул ЛР пояснив та дав передбачення прояву у досліджених системах ефектів типу «гість – хазяїн», екстремального підсилення параметрів вилучення субстрату при «гідрофобній» його відповідності з властивостями мицелярної фази-колектора. На основі отриманих даних розроблено ряд високочутливих гібридних методик ВЕРХ-визначення мікрокількостей лікарських речовин різних класів у пробах сечі та сироватки крові після попереднього концентрування модифікованими мицелярними фазами модифікованих іонних та неіонних ПАР.

КАЛЬЦИНИРОВАННАЯ ФОРМА ГИДРОТАЛЬКИТА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ Cr(VI) ПРИ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

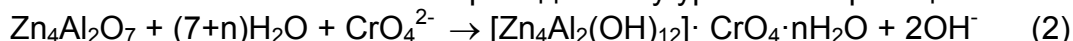
Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Яцик Б.П.

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, бульв. Вернадского, 42, pshinko@ukr.net

Хром (III) встречается в природе и является важным элементом для живых организмов, рекомендуемая его норма в день для взрослых составляет 50-200 мг. Хром(VI) – токсичный компонент для живых организмов и максимально допустимая концентрация его в питьевой воде на порядок ниже по сравнению с Cr(III). Согласно нормативным документам [1] содержание Cr(VI) для источников водоснабжения не должно превышать 10-50 мг/дм³ в зависимости от класса качества воды. Методы ICP-MS, атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией позволяют определять общее содержание хрома на уровне 1 мкг/дм³ и ниже, а содержание Cr(VI) можно надежно определять спектрофотометрически на уровне ≥ 15 мкг/дм³. Поэтому одной из главных проблем аналитической химии объектов окружающей среды все еще остается определение низких содержаний токсичных компонентов. Одним из путей решения таких задач является предварительное сорбционное концентрирование хромат-ионов из водных сред с использованием слоистых двойных гидроксидов (СДГ), в частности, карбонатной формы цинк-алюминиевого гидроталькита, термообработанной при 450°C:



При введении в водный раствор кальцинированная форма СДГ $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ может включать анионы согласно приведенному уравнению реакции:



Как видно (2), термообработанная форма СДГ может сорбировать анионы из водных сред для восстановления своей первоначальной структуры, что подтверждено нами рентгенографически [2].

Установлено, что оптимальные условия pH_0 сорбции 3÷4; однозарядные анионы в меньшей степени влияют на степень извлечения хромат-ионов: практически не снижают сорбцию HCO_3^- до 7 мг-экв/дм³, NO_3^- до 0,2 М. Влияние SO_4^{2-} более существенное – 30 мг/дм³ снижают степень извлечения хромат-ионов на 20%. Влияния мешающих ионов можно избежать увеличением навески сорбента: практически полное извлечение хромат-ионов из 1 дм³ воды с содержанием 50 мг/дм³ SO_4^{2-} -ионов достигается при навеске сорбента 2 г. При содержании сульфат-ионов меньше 20 мг/дм³ доза сорбента может быть уменьшена до 1 г/дм³. Полная десорбция хромат-ионов достигается при использовании 10 см³ 0,1 М азотной кислоты и дополнительного промывания сорбента такой же порцией дистиллированной воды. Коэффициент концентрирования при этом повышается до 50, что позволяет определять спектрофотометрическим методом содержание Cr(VI) на уровне значительно ниже ПДК.

1. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання.К.: 2007.

2. Пшинко Г.Н., Косоруков А.А., Пузырная Л.Н., Гончарук В.В. Слоистые двойные гидроксиды, интеркалированные ЭДТА – эффективные сорбенты для извлечения U(VI) из сточных вод // Радиохимия. – 2011. – Т. 53, № 3. – С. 257–261.

РАЗДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) ЖИДКИМИ МЕМБРАНАМИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Садырбаева Т.Ж.

Институт неорганической химии Рижского технического университета

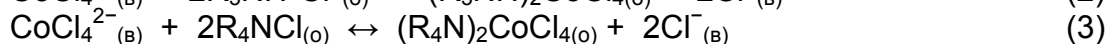
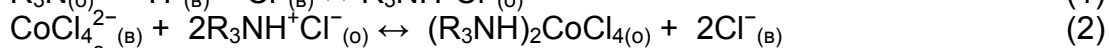
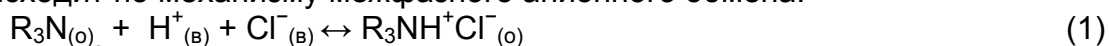
LV-2169, Латвия, Саласпилс, ул. Муера 34, sadyrbaeva@hotmail.com

Кобальт и никель часто сопутствуют друг другу в природе и обладают близкими физико-химическими свойствами, поэтому их разделение имеет большое практическое значение. Разделение кобальта и никеля с помощью анионообменных экстрагентов основано на различной устойчивости анионных хлоридных комплексов этих металлов в растворах HCl. Наложение постоянного электрического поля на систему с жидкой мембраной интенсифицирует перенос ионов и облегчает рекстракцию. В экспериментах использовали пятикамерную ячейку с жидкой мембраной, заключенной между целлофановыми пленками:

(-) Pt	0,15 M H ₂ SO ₄	CoCl ₂ + NiCl ₂ HCl	Жидкая мембрана	HCl	0,15 M H ₂ SO ₄	Pt (+)
		МА				МК

Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме. Объем жидкой мембраны составлял 4 или 5,5 см³, её толщина – 0,5 или 0,8 см. Жидкими мембранами служили растворы три-н-октиламина (R₃N) или хлорида триалкилбензиламмония (R₄NCl) (алкил C₇ – C₉) в 1,2-дихлорэтане. Как правило, использовали растворы 0,1 M R₃N или 0,01 M растворы R₄NCl. Отдающий раствор обычно содержал 0,01 M CoCl₂ и 0,01 M NiCl₂ в 3 или 4 M HCl.

Экстракция Co(II) из сильноокислых растворов HCl в жидкие мембраны происходит по механизму межфазного анионного обмена:



Было установлено, что при наложении электрического поля происходит перенос Co(II) из растворов 3–6 M HCl через жидкие мембраны в растворы 0,1–0,5 M HCl, и осуществляется эффективное отделение Co(II) от Ni(II). Скорость трансмембранного переноса ионов Co(II), как правило, возрастает при повышении плотности тока (4,2 – 9,9 мА/см²), кислотности исходного раствора (1–6 M HCl), концентрации кобальта(II) в исходной смеси (5·10⁻³ – 0,1 M) и слабо зависит от изменения концентрации никеля(II) в исходном растворе (5·10⁻³ – 0,1 M) и содержания переносчика R₃N в жидкой мембране (0,1–0,3 M). В системах с 6 M HCl и R₄NCl в органической фазе возможен выход переносчика из жидкой мембраны в исходный раствор и образование эмульсии. Наиболее высокая степень извлечения Co(II) в жидкую мембрану 34% и в принимающий раствор – 17% получена в системе с R₃N при извлечении из раствора 4 M HCl.

Перенос анионов CoCl₄²⁻ и отделение от Ni(II) осуществляется в разбавленные растворы H₂SO₄, HCl, HNO₃ и HClO₄, скорость и селективность извлечения Co(II) слабо зависят от природы кислоты. Селективность разделения Co(II) и Ni(II) возрастает при повышении концентрации одного из металлов в исходной смеси. При извлечении из раствора с равным содержанием металлов получен максимальный коэффициент разделения β_{Co/Ni} = 147, в условиях 10-кратного избытка Ni(II) β_{Co/Ni} = 330, при 10-кратном избытке Co(II) β_{Co/Ni} > 400.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ХРОМА И ВАНАДИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Симонова Т.Н., Дубровина В.А.

Донецкий национальный университет

Донецк, 83001, ул. Университетская, 24. simonovatn@yandex.ru

Разработка новых альтернативных доступных, экономичных методик анализа перспективна при распознавании форм хрома и ванадия в экологических и технологических объектах, что обусловлено различной токсичностью V(V), V(IV) и Cr(VI), Cr(III), их широким распространением. Для отдельного определения ванадия(IV, V), хрома(III, VI) чаще всего применяют жидкостную экстракцию с последующим спектрофотометрическим, атомно-абсорбционным и др. определением. Отдельные методики разделения недостаточно избирательны, требуют использования токсичных и малодоступных реагентов. Для извлечения, разделения и концентрирования элементов используют двухфазные водные системы (ДВС), отвечающие принципам «зеленой» химии.

Для концентрирования и разделения форм ванадия(IV, V), хрома(III, VI) при их совместном присутствии предложены новые ДВС: $Kt_2[VO(SCN)_4] - (NH_4)_2SO_4 - ПЭГ-1500 (C_2H_5OH, C_3H_7OH) - H_2O$, $Kt[VO_2R] - (NH_4)_2SO_4 - ПЭГ-1500 (C_2H_5OH, C_3H_7OH) - H_2O$, $NH_4[CrR_2] - (NH_4)_2SO_4 - H_2O - ПЭГ (C_2H_5OH, C_3H_7OH)$, $(CrR')_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O - ПЭГ (C_2H_5OH, C_3H_7OH)$, где $Kt - NH_4^+$, H^+ , $R, R' -$ двухзарядный анион 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) и дифенилкарбазона соответственно. По экстракционной способности предложенные экстрагенты не уступают традиционным ($R=90-98\%$). Установлены оптимальные условия экстракции аналитов: кислотность среды, концентрация лиганда, экстрагента, соотношение и время контакта фаз и др.

Механизм экстракции и состав экстрагируемых соединений аналитов установлены методами спектрофотометрии в видимой и ИК-областях, сдвига равновесий, химического анализа, ЭПР. В органическую фазу извлекаются одно- и двухзарядные комплексы $[CrR_2]^-$, $[VO_2R]^-$, $[CrR']^+$, $[VO(SCN)_4]^{2-}$, для которых рассчитаны константы экстракции.

Разработаны ускоренные методики экстракционного разделения разновалентных форм хрома и ванадия с коэффициентами разделения > 100 на основе регулирования кислотности среды и введения маскирующих веществ. Установлены факторы, влияющие на селективность извлечения аналитов в присутствии сопутствующих металлов в ДВС.

На основе проведенных исследований разработаны комбинированные и гибридные методики экстракционно-фотометрического и экстракционно-атомно-абсорбционного определения форм хрома и ванадия разной степени окисления. Правильность разработанных методик оценена методами «введено-найденно» и сравнением с другим методом. Методики апробированы на шахтных, сточных, поверхностных водах Донецкого региона, модельных растворах, отработанных ванадиевых катализаторах и отличаются экспрессностью, сходимостью ($S_r < 0,06$), применением малоопасных, доступных экстрагентов. Продолжительность определения составляет 20 мин.

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Симонова Т.Н., Мусаева М.В.

Донецкий национальный университет

Донецк, 83001, ул. Университетская, 24. simonovatn@yandex.ru

Спектрофотометрические методы с предварительным экстракционным отделением широко применяют для определения висмута в различных по составу природных, промышленных объектах и др. В качестве экстрагентов применяют кислородсодержащие органические основания, спирты, кетоны, недостатком которых является высокая стоимость, токсичность, в ряде случаев – многостадийность процесса. Этих недостатков лишены водорастворимые экстрагенты, удовлетворяющие требованиям «зеленой» экстракции.

Нами осуществлена и исследована экстракция в двухфазных водных системах с применением водорастворимых спиртов и полиэтиленгликоля (ПЭГ) комплексных соединений висмута с неорганическими и органическими лигандами на примере тиоцианат-иона и 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР), которые используются для определения аналита в водных растворах. Показано, что исследуемые экстрагенты извлекают комплекс с ПАР на 96-100%, а тиоцианатный комплекс ПЭГ извлекает на 98%, водорастворимые спирты – на 40%. Оптимизированы условия расслаивания фаз и извлечения висмута: концентрация лиганда, обусловленная различной устойчивостью комплексных соединений, составила для тиоцианат-иона – 2, для ПАР – $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Кислотность среды для комплексов, образованных анионами сильных и слабых кислот, составила: для тиоцианат-иона $C(H_2SO_4) = 1$ моль/дм³, и pH=4-8 для ПАР.

Состав экстрагируемых соединений изучен методами молекулярной абсорбционной спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, сдвига равновесий, химического анализа. Установлено, что в зависимости от концентрации SCN⁻-иона в органическую фазу извлекаются различные по составу комплексы висмута, включая одно-, двух- и трехзарядные. Предложен механизм экстракции и рассчитаны константы экстракции. Обсуждены вопросы влияния анионов на извлечение и спектрофотометрическое определение висмута в высокоминерализованных растворах с SCN-ионами, ПАР и другими реагентами. Установлено повышение селективности определения висмута в экстракционном варианте по отношению к Ni(II), Al(III), Ce(III), Sc(III), Zr(IV), Fe(III), обусловленное влиянием природы высаливателя.

На основании проведенных исследований разработаны ускоренные альтернативные методики экстракционно-фотометрического определения висмута в виде тиоцианатных комплексов и комплекса висмута с ПАР с применением ПЭГ. Методики отличаются селективностью, чувствительностью, хорошей сходимостью ($S_r < 0,03$), экспрессностью (время определения 20 минут) и применением малоопасных экстрагентов.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ В ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Симонова Т.Н.¹, Федотов А.Н.²

¹Донецкий национальный университет, г. Донецк,
ул. Университетская, 24
simonovatn@yandex.ru

²ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАНУ, г. Донецк,
ул. Бакинских комиссаров 17а
f-a-n@i.ua

Поиск новых экстракционных систем для селективного извлечения скандия является актуальной научной и практической задачей, обусловленной необходимостью применения методов предварительного концентрирования и разделения при разработке методик анализа большинства природных и промышленных объектов.

Нами предложены новые экстракционные водные системы ПЭГ – NaNO₃ (NH₄NO₃) – H₂O и изопропиловый спирт – NaNO₃ (NH₄NO₃) – KSCN – H₂O для экстракции скандия. Установлены оптимальные условия извлечения скандия (время контакта и соотношение фаз, концентрации экстрагентов и высаливателей, кислотность водной фазы, время контакта фаз и др.). Определены механизм экстракции, состав извлекаемых соединений, константы экстракции, коэффициенты разделения скандия с РЗЭ и другими металлами. По экстракционной способности предложенные экстракционные системы не уступают традиционным на основе метилизобутилкетона, трибутилфосфата, диэтилового эфира и др. (R=92-99%).

С целью повышения селективности извлечения скандия и регенерации экстрагента осуществлена реэкстракция скандия в двухфазных водных системах за счет образования высокозарядных анионных комплексов типа [Sc(SO₄)₃]³⁻, [Sc(CO₃)₃]³⁻. Определены оптимальные условия реэкстракции и коэффициенты разделения скандия с сопутствующими металлами. Высокая селективность извлечения скандия на стадиях экстракции и реэкстракции обусловлена различной устойчивостью и зарядом образующихся комплексов металлов с неорганическими лигандами.

На основании проведенных исследований разработаны новые методики экстракционно-комплексометрического и спектрофотометрического определения скандия с предварительным экстракционным концентрированием в объектах сложного состава (почвах, промышленных отходах и концентратах, оксидах редкоземельных элементов, и др.)

Методики выгодно отличаются простым аппаратным оформлением, высокой чувствительностью (предел обнаружения скандия от 0.004 мкг/см³) и хорошей воспроизводимостью результатов (S_r=0.006-0.07), применением малоопасных и доступных экстрагентов, использованием разбавленных растворов кислот.

«ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЕРОСИЛ – ПОЛЯРНИЙ РОЗЧИННИК» – ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНА СИСТЕМА ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА РОЗДІЛЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ТИТАНУ

Чеботарьов О.М., Лаврека О.О., Рахлицька О.М.

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,

кафедра аналітичної хімії, вул. Дворянська 2, Одеса 65082; alexch@ukr.net

Теоретичний аналіз закономірностей кінетики сорбції, крім інформації, що використовується для розділення, концентрування і подальшого визначення речовин, дає можливість уточнити уявлення про природу і механізм процесів масопереносу. Одним з актуальних питань сорбції катіонів металів з водних розчинів залишаються дослідження впливу природи приповерхневого шару сорбенту на іонно-молекулярні рівноваги в гетерогенних системах. Раніше на кафедрі при вивченні сорбції Al(III), Ga(III), In(III) аеросилом А-300 було показано, що на його гідратованій поверхні протікає додатковий приповерхневий гідроліз легкогідролізуємих катіонів (ЛГК). За допомогою організованої системи «диметилхлорсиланаеросил – полярний розчинник» (ОС «ДМХСА – ПР») стало можливим сорбційне розділення елементів-аналогів підгрупи алюмінію з урахуванням їх здатності до гідролізу та відмінностями кислотно-основних характеристик гідролізованих форм.

В даній роботі по аналогії з Al(III), Ga(III), In(III) актуальним стало питання застосування ОС «ДМХСА – ПР» для селективного вилучення та розділення мікрокількостей Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) при їх сумісній присутності. Адже пара цирконій – гафній є найбільш важкою в аналітичному відношенні, що пов'язано з унікальною близькістю хімічних властивостей їх іонів у водних розчинах і так званою «втратою індивідуальності» одним із елементів пари в присутності іншого.

Проведено дослідження сорбційних властивостей та оптимізовані умови сорбції аеросилом А-300 та його гідрофобним аналогом ДМХСА, попередньо імпрегнованим ПР, по відношенню до Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV). Встановлено, що кінетика масопереносу елементів підгрупи титану як на поверхню А-300, так і ОС «ДМХСА – ПР» лімітується процесами утворення сорбційно активної нейтральної гідроксоформи катіону в результаті гідролізу. Аналіз ізотерм сорбції для ОС показав, що закріплений тонкий шар ПР на ДМХСА (так звана псевдорідинна фаза) активно екстрагує з водного розчину при pH_{opt} лише нейтральні гідроксоформи Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), які є сорбційно активними.

Встановлено, що розділення Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) у вигляді їх гідроксокомплексів за допомогою ОС «ДМХСА – ПР» не можливе. Для дослідження селективного вилучення ОС «ДМХСА – ПР» мікрокількостей Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) використані їх нейтральні ацидокомплекси $[MeL_n]$ (де L – Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻). Дослідження показали, що ступінь вилучення ацидокомплексів для Hf(IV) більший у порівнянні з Zr(IV), що узгоджується з рядом стійкості галогенідних комплексів Hf(IV) > Zr(IV) > Ti(IV). Для Hf(IV) pH_{opt} сорбції не залежить від природи ліганду. У випадку Zr(IV) спостерігається більший вплив лігандів на ступінь вилучення і значення pH_{opt} сорбції відповідає ряду стійкості утворюваних комплексів: SCN⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻.

Показано, що ОС «ДМХСА – ПР» може бути використана для розділення мікрокількостей Zr(IV) і Hf(IV) при варіюванні природи ліганду, pH сорбції та природи ПР-гідрофілізатора.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) В СИСТЕМАХ С ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ВОДНЫМИ ФАЗАМИ

Юхно Г.Д., Красноперова А.П., Жорник А.А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua

Жидкостная экстракция является перспективным направлением создания процессов извлечения и разделения металлов. Развитие этого направления связано с применением принципиально новых экстракционных систем.

В настоящее время интенсивно разрабатывается метод экстракции металлов в системах с двумя несмешивающимися водными фазами («зеленая экстракция»). Гетерогенность достигается благодаря тому, что в систему вводится водорастворимый полимер. Наиболее часто используются полиэтиленгликоли (ПЭГ) различных молекулярных масс и неорганическая соль – фазообразователь.

Эти жидкость-жидкостные экстракционные системы обладают целым рядом уникальных преимуществ перед традиционными: ПЭГи сравнительно недороги; коммерчески выгодны; легко разлагаются биологическими микроорганизмами; при формировании экстракционной системы не требуется добавления органического растворителя; в двухфазных водных системах при экстракции уменьшается эффект дегидратации экстрагируемого вещества.

Возможности экстракционных методов значительно расширяются при использовании водорастворимых реагентов, обладающих высокой комплексообразующей способностью и избирательностью к ионам металлов.

В настоящей работе исследована экстракция ионов меди(II) и никеля(II) в системе ПЭГ-3000 – сульфат аммония – вода при температуре 293,15К. В качестве реагентов были использованы: тиоцианат аммония, тиомочевина, фосфорилированный каликсарен С-45 и Naf – производное пиридиндикарбоновой кислоты-2,6.

Концентрацию меди(II) и никеля(II) определяли методом атомной абсорбции. На основании определения суммарных концентраций ионов металла рассчитывали коэффициенты распределения (D) и степень экстракции (R)

Рассмотрено влияние природы и концентрации реагента на коэффициенты распределения и степень экстракции исследуемых ионов. Переход в фазу ПЭГ для изученных ионов металлов существенно зависит от концентрации реагента и его природы. Установлено, что с ростом концентрации реагента количественные характеристики экстракции увеличиваются. Наиболее эффективно связывают в комплексы и переводят в фазу ПЭГ медь(II) тиоцианат аммония (R = 98%) и тиомочевина (R = 95%) при концентрации 1 М. Значительно ниже степень извлечения в органическую фазу иона никеля(II): при добавках тиоцианата аммония (R = 12,9%) и тиомочевины (R = 7,5%).

Следовательно, тиоцианат аммония и тиомочевина могут быть использованы как высокоэффективные и селективные лиганды для экстракции меди(II) в системах с двумя несмешивающимися водными фазами.

Степень извлечения изученных ионов в фазу ПЭГ реагентами С-45 и Naf, взятых в очень низких концентрациях (10^{-4} – 10^{-5} М), составляла от 5 до 20%.

КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ З ПОПЕРЕДНІМ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНИМ КОНЦЕНТРУВАННЯМ У КАТІОННІ МІЦЕЛЯРНІ ФАЗИ

Мандзюк М.Г.

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; shcherbina@univ.kiev.ua*

Міцелярна екстракція фазами на основі неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР) при температурі помутніння є зручним та ефективним методом концентрування, що забезпечує досягнення високих коефіцієнтів концентрування при використанні невеликих об'ємів проби. Однак необхідність нагрівання розчинів до високих температур обмежує застосування методу при аналізі лабільних органічних субстратів та легкогідролізуючих іонів металів.

Альтернативою високотемпературній екстракції фазами неіонних ПАР виступають низькотемпературні фазові переходи у розчинах іонних ПАР. Фазове розшарування у розчинах іонних ПАР відбувається при охолодженні нижче температури Крафта, введенні електролітів, органічних модифікуючих добавок. Добавки модифікаторів у розчини іонних ПАР сприяють формуванню технологічно зручних рідких компактних фаз, які забезпечують високі параметри концентрування мікрокомпонентів. Модифіковані міцелярні фази на основі аніонних ПАР знайшли застосування для вилучення білків, лікарських речовин, органічних барвників тощо. Разом з цим, катіонні міцелярні фази почали використовувати для цілей концентрування лише нещодавно. Перспективність застосування таких фаз пояснюється можливістю сумісного прояву модифікуючих та екстракційних властивостей КПАР, що забезпечує додаткове покращення метрологічних характеристик методик та потенційно дозволить розширити коло об'єктів аналізу.

Останнім часом для кількісного кольориметричного визначення мікрокомпонентів використовують цифрову техніку та комп'ютерні програми обробки зображень. У роботі дослідили можливість поєднання катіонних фаз з сучасним варіантом кольориметричного визначення. Знайдено оптимальні умови сканування міцелярних екстрактів. Показано, що інтенсивність аналітичного сигналу є стабільною в часі і не залежить від зміни роздільної здатності сканування. Встановлено, що яскравість каналів кольору забарвленого екстракту залежить від товщини його шару. На основі отриманих даних були розроблені методики кольориметричного визначення молібдену(VI), купруму(II) та алюмінію(III) з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням у катіонні фази. Вилучення молібдену у міцелярні екстракти проводили у вигляді комплексу з фенілфлуороном, купруму з діетилдитіокарбаматом, а алюмінію з хромазуолом S. Розроблені гібридні методики були випробувані при аналізі вод різних категорій, сечі, залишкових кількостей фунгіциду та плазми крові. Встановлено, що поєднання фазоутворюючих, сольобілізаційних, стабілізуючих та модифікуючих властивостей катіонних ПАР сприяє покращенню метрологічних характеристик методик, що дозволяє проводити визначення мікроелементів у складних об'єктах, зокрема фізіологічних рідинах на рівні їх природного вмісту. У порівнянні з іншими екстракційними оптичними методами визначення мікрокомпонентів розроблені методики характеризуються високою чутливістю, а також є експресними, простими та доступними.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ГЛИНЫ. СИЛИЦИУМИН – ПРИРОДНЫЙ БИОСОВМЕСТИМЫЙ ПОЛИМЕР

Буряченко С.В.¹, Пуляев С.А.², Мельник В.В.².

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, биологический факультет, кафедра биохимии¹, химический факультет, кафедра химической метрологии², Украина,
г. Харьков, 61077, пл. Свободы 4, semenb837@gmail.com

Нами создан природный экологически чистый биосовместимый с клетками организма нанополимер на основе многофункциональных наночастиц глины – силициумин. Получена молекулярно-ионно-дисперсная система с частицами дисперсной фазы размером 10^{-7} – 10^{-9} м (от 0,064 нм), которые обладают положительным зарядом. Поглотительная способность составляет $25 \cdot 10^{-2}$ г/моль катионов и $12 \cdot 10^{-2}$ г/моль анионов. Наличие изоморфных замещений, огромная удельная поверхность (до 600-800 м²/г) и лёгкость проникновения ионов в межпакетное пространство обуславливает значительную ёмкость катионного обмена (80-150 ммоль экв/100 г). Важным моментом при взаимодействии частиц глинистых минералов с водой является формирование вокруг их поверхности двойного электрического слоя (ДЭС) [1-3].

Внутренняя часть ДЭС образована отрицательно заряженной поверхностью глинистой частицы, а внешняя состоит из адсорбционного и диффузного слоев гидратированных катионов. Структура ДЭС во многом зависит от рН и концентрации солей раствора, в котором он формируется. Из-за кристаллохимических особенностей строения глинистых минералов при изменении рН раствора наблюдается перезарядка торцевых участков глинистых частиц. Подобный эффект связан с амфотерными свойствами бокового скола октаэдрической сетки, который ведет себя подобно гидроксиду алюминия. В кислой среде скол диссоциирует по щелочному типу; в щелочной среде – по кислому типу: $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}(\text{OH})_2\text{O}^- + \text{H}^+$. В результате этого процесса боковой скол глинистой частицы в кислой и нейтральной средах заряжается положительно, а в щелочной – отрицательно. Изменение заряда на торцевых участках глинистых частиц приводит к формированию в щелочных условиях одноименно заряженных, а в кислых и нейтральных – знакопеременных ДЭС. Толщина диффузного слоя зависит от состава и концентрации солей в водном растворе, окружающем частицы глинистых минералов. Она максимальна при отсутствии солей и резко сокращается по мере увеличения их концентрации. Подобное поведение ДЭС в различных физико-химических условиях является одним из главных факторов, регулирующих процессы структурообразования в глинистых осадках. За счет получения мембранно-проницаемых частиц с ионными свойствами силициумин обладает высокой адсорбцией микотоксинов, биосовместимостью, поглотительной способностью, гидрофильностью, легко функционализируется антителами, протенами.

1. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. *Кинетика электродных процессов* – М., 1952.
2. Парсонс Р. *Равновесные свойства заряженных межфазных границ // Некоторые проблемы современной электрохимии. Пер. с англ.* – М., 1958.
3. Делахе и П. *Двойной слой и кинетика электродных процессов. Пер. с англ.* – М., 1967.

Секція «Електрохімічні методи аналізу»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВИНПОЦЕТИНА НА УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАВАНАДАТОМ АММОНИЯ И п-ТРЕТ-БУТИЛКАЛИКС[6]АРЕНОМ

Варченко В.В., Беликов К.Н.

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
пр. Ленина, 60, Харьков, Украина
varchenko@isc.kharkov.com

Угольно-пастовые электроды находят широкое применение в современном вольтамперометрическом анализе благодаря присущим им полезным особенностям. К ним относятся: простота изготовления и регенерации рабочей поверхности, возможность введения модификаторов, невысокая стоимость. Многие органические вещества проявляют окислительно-восстановительные свойства на немодифицированных угольно-пастовых электродах, кроме того, введение разнообразных модификаторов дает возможность увеличивать чувствительность и селективность определения.

Цель настоящей работы – на примере вольтамперометрического определения винпоцетина изучить влияние состава угольно-пастовых электродов на аналитический сигнал.

Были исследованы следующие приемы преобразования состава угольно-пастовых электродов: использование окисленного пероксидом водорода угольного порошка, введение вещества-медиатора – метаванадата аммония, модифицирование пасты комплексообразователем – п-трет-бутилкаликс[6]ареном.

На немодифицированном угольно-пастовом электроде винпоцетин окисляется при потенциале 1,2 В (дифференциально-импульсный режим, универсальный буферный раствор с рН 4), при увеличении рН потенциал пика сдвигается к более низким значениям. Использование окисленного угольного порошка приводит к увеличению интенсивности сигнала, в то же время увеличивается фоновый ток и искажается форма пика. Добавление к пасте электрода метаванадата аммония вызывает уменьшение потенциала окисления винпоцетина до 1,0 В (рН 4), интенсивность сигнала при этом увеличивается в 3-4 раза. Была исследована зависимость интенсивности сигнала от потенциала и времени накопления. Оптимальными выбраны значения: $E_n = -0,6$ В, $t_n = 30$ с. При введении в состав такого электрода п-трет-бутилкаликс[6]арена наблюдалось значительное снижение фонового тока. Наилучшие соотношения интенсивность сигнала - фоновый ток были получены при содержаниях метаванадата аммония – 4% масс. и каликсарена – 6% масс. Предел обнаружения винпоцетина (3σ критерий) на таком электроде составляет $5 \cdot 10^{-9}$ моль/л, а на модифицированном только метаванадатом аммония – $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

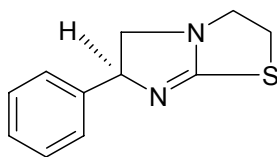
С помощью метода циклической вольтамперометрии было установлено, что на немодифицированных электродах лимитирующей стадией процесса окисления винпоцетина является диффузия (значение углового коэффициента зависимости $\lg I - \lg v$ приблизительно равно 0,5), тогда как для электродов, модифицированных метаванадатом аммония, угловой коэффициент составляет около 0,7, что свидетельствует о вкладе адсорбционных процессов.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЛЕВАМІЗОЛУ

Зубеня Н.В., Кормош Ж.О., Базель Я.Р., Корольчук С.І.
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки
Проспект Волі 13, Луцьк, Nati_26@ukr.net

Левамізол – антигельмінтний засіб. Завдяки ряду переваг над іншими препаратами цієї групи широко застосовується у медичній практиці. На його основі розроблені препарати різної форми випуску, такі як: ін'єкції, пігулки, порошки.

Синоніми: Askaridil, Levasole, Adiafor, Cosydrol, Dekaris, Ketrax, Levoripercol, Levotetramisol, Nilbutan, Sitrax, Tenisol і ін.



Аналіз літературних даних дозволяє зробити висновок, що більшість відомих методик визначення левамізолу трудомісткі, тому розробка нових експресних, простих у виконанні методик є актуальною.

Хімічні сенсори є зручним аналітичним інструментом завдяки своїй дешевизні, невеликих розмірів, можливістю в спеціальних умовах селективно визначати різні сполуки. Робота була присвячена вивченню електроаналітичних характеристик ICE, оборотніх до катіона левамізолу на основі його іонних асоціатів (IA) з SbI_4^- . Як відомо, чутливість, селективність, робочий діапазон і стабільність ICE залежить від багатьох факторів: природи ЕАР, природи та кількості пластифікатора та ін.. Для оптимізації складу мембран було виготовлено однакові за відсотковим вмістом усіх компонентів мембрани, лише з тією відмінністю, що використовували різні пластифікатори, а саме ДОФ, ДНФ, ДБФ, ДБС, ДЕФ, ТКФ. Кращі результати отримали із ТКФ. Виготовлений ICE, селективний до левамізолу, характеризується крутизною електродної функції $47 \pm 1,0$ mV/pC та нижньою межею визначення $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Встановлено, що чутливість досліджених мембран на основі IA левамізолу із SbI_4^- зростає в ряду ТКФ < ДЕФ < ДБС < ДНФ < ДОФ < ДБФ. Експлуатаційні характеристики мембран залежать також від зовнішніх чинників, зокрема, від кислотності середовища досліджуваних аналітів. Кислотність впливає на стан ЕАР та інші властивості компонентів у мембрані, а також на форму існування цільового іона в аналіті. Встановлено, що оптимальний робочий діапазон рН 3-5,2. Досліджено вплив внутрішнього розчину порівняння на електродні характеристики ICE. При цьому використовували $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчини левамізолу. Встановили, що концентрація внутрішнього розчину істотно не впливає на хіміко-аналітичні характеристики електродів.

Запропонований мембранний сенсор та нова аналітична методика, яка була успішно апробована при визначенні левамізолу із реальними зразками. Методика проста у виконанні та характеризується задовільними хіміко-аналітичними параметрами.

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ

Кублановский В.С., Берсирова О.Л.

Институт общей и неорганической химии имени В.И. Вернадского

Национальной академии наук Украины,

просп. Академика Палладина 32/34, Киев-142, 03680, Украина

kublan@ukr.net

Электрохимические методы делятся на две большие группы, различающиеся в первую очередь целью выполнения: электрохимические методы анализа и электроаналитические методы исследования.

Электрохимические методы анализа представляют собой основанные на законах классической электрохимии методы получения аналитической информации о концентрациях веществ, ионов, составах и свойствах соединений, константах образования и диссоциации, и др. Это отдельное направление классической аналитической химии.

Электроаналитические методы анализа (методы изучения электрохимических процессов и явлений на электроде и в объеме электролита) относятся к теоретической и прикладной электрохимии для исследования механизмов электрохимических реакций, образования электрохимически активных комплексов на электроде, состояния поверхности и электрокаталитических свойств электродов, фазовых состояний и превращений, редокс-переходов, адсорбции ионов и веществ, изменения электрохимических свойств для наноразмерных систем, и др. Электроаналитические методы анализа предназначены для создания устройств для электрохимического преобразования информации и энергии.

Оба этих метода тесно взаимосвязаны, так как основаны на одних и тех же законах электрохимии. В некоторых случаях одинаковые названия методов обозначают разные цели, разную технику эксперимента и оборудование, и не всегда можно точно указать на принадлежность метода к определенной группе.

В данном сообщении на примере различных систем рассматриваются основные современные электроаналитические методы определения концентрации ионов на поверхности электрода и в приэлектродных слоях, образование электрохимически активных комплексов, непосредственно реагирующих на электроде.

МЕТОД ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ БИОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЦИАНОБАКТЕРИЙ ПОСЛЕ КОНТАКТА С ИОНАМИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Лялина Е.И., Потапов С.В., Черезова К.О., Кузнецова Е.О., Ашихмина Т.Я.
Вятский государственный гуманитарный университет
г. Киров, Красноармейская, 26, lyalina.ekaterina@inbox.ru

Для создания надежного препарата для реабилитации природных объектов, загрязнённых тяжелыми металлами, перспективны цианобактерии. Необходимым этапом при создании биопрепаратов является изучение особенностей распределения и трансформации поллютантов в клетках организмов и веществ, отвечающих за систему защиты. Применяемый при этом метод анализа должен быть чувствительным, а так как приходится проводить достаточно большое количество определений – простым и экспрессным. Всем этим требованиям отвечает инверсионный электрохимический анализ (ИЭА). Кроме того, он экономичен. Однако еще не до конца разработан его методологический аппарат.

Поэтому целью работы было исследование возможности применения метода ИЭА для определения глутатиона, ионов меди(II) и никеля(II) в клетках цианобактерий после контакта с сульфатами этих металлов.

Культуру ЦБ *Nostoc linckia* 273 вносили в раствор токсикантов с концентрацией ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} 2 и 20 мг/дм³ в индивидуальных растворах и в смесях солей с аналогичными концентрациями (в 1 дм³ раствора находилось 29,2 г ЦБ). Культуру выдерживали в растворах токсикантов в течение часа, суток и 15 суток. Для выделения сорбированных на поверхности клетки ионов металлов суспензию обрабатывали раствором ЭДТА. Оставшуюся после промывания биомассу растирали, лиофобную и лиофильную фракцию разделяли смесью четыреххлористого углерода со спиртом. В полученных экстрактах определяли содержание ионов никеля(II) и меди(II).

Методика определения глутатиона, разработанная для приборов марки ТА (Томск) с ртутным пленочным электродом, адаптирована для определения глутатиона в культуре цианобактерий на приборе марки «Экотест-ВА» с углеситалловым электродом. Специфика заключается в том, что ртутная пленка на электроде образуется в присутствии глутатиона в результате электрохимического восстановления из раствора соли двухзарядного иона. Максимум катодных пиков регистрировали в диапазоне потенциалов от -150 мВ до -300 мВ. Так как в исследуемых растворах много органических соединений, которые могут мешать определению глутатиона, в методику включен этап нахождения концентрации по градуировочному уравнению, для которого снимают вольтамперограммы «проба», «проба+добавка» и «проба+добавка, разбавленные в два раза». Установлено, что с увеличением концентрации токсиканта количество глутатиона в суспензии уменьшается (например, без Cu^{2+} – 57,9±6,9 мкг/дм³, в присутствии меди в концентрации 20 мг/дм³ – 17,94±2,15 мкг/дм³). Оработана методика определения ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} . Выявлено, что оба иона поступают внутрь клеток, связываются лиофильными и лиофобными компонентами. На 15 сутки количество меди и никеля во внутриклеточном пространстве заметно уменьшается.

МОДИФІКАЦІЯ БУДОВИ МЕМБРАННИХ ІОНСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ЇХ ХАРАКТЕРИСТИК

Матвійчук О.Ю., Кормош Ж.О.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
Луцьк, просп. Волі 13. Oksana_M@ukr.net

Пластифіковані іонселективні електроди (ІСЕ) класичної будови, запропоновані Муді, Оке і Томасом у 70-х роках минулого століття, знайшли широке застосування у якісному та кількісному аналізі неорганічних та органічних іонів протягом останніх десятиліть. За класичною будовою іонселективний електрод складається із трубки, до одного кінця якої приклеєна іон-чутлива ПВХ-мембрана на основі ІА досліджуваної речовини (ДС) із основним барвником (ОБ). Трубка заповнена стандартним розчином, що містить визначуваний іон – внутрішній розчин (рис.). У трубку занурена мідна дротина, котра під'єднується до потенціометра.

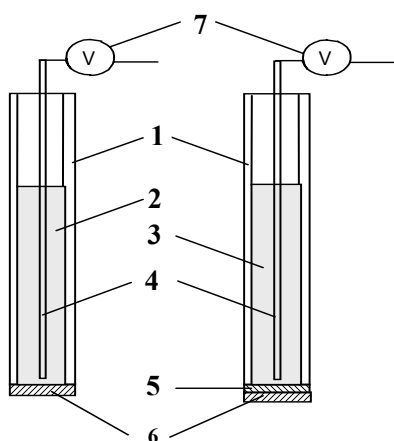


Рис. Схема будови одно- та двошарових мембранних ІСЕ:

- 1 – ПВХ корпус електрода;
- 2 – внутрішній розчин ДС;
- 3 – внутрішній розчин NaClO_4 ;
- 4 – мідна дротина;
- 5 – мембрана із ІА $(\text{ОБ}^+)(\text{ClO}_4^-)$;
- 6 – мембрана із ІА $(\text{ОБ}^+)(\text{ДС}^-)$;
- 7 – іонімір.

показує підвищення чутливості та межі визначення ДС у розчинах, інколи зростає і селективність.

Оскільки розчини багатьох органічних речовин мають низьку стабільність, то, використовуючи їх в якості внутрішнього розчину електродів, виникає потреба його частої зміни. Це створює певні незручності під час використання таких ІСЕ. Для подолання таких незручностей пропонується застосовувати двошарові ПВХ-мембрани. Як електроактивні речовини у даному випадку використовують іонні асоціати основного барвника із досліджуваними органічними сполуками ІА $(\text{ОБ}^+ \cdot \text{ДС}^-)$ та перхлорат аніоном ІА $(\text{ОБ}^+ \cdot \text{ClO}_4^-)$. Виготовляють двошарові ПВХ плівки послідовно заливаючи розчини мембран одна поверх іншої (з інтервалом у 20-30 хв). Готова мембрана використовується при виготовленні ІСЕ з урахуванням шарів: сторона, що містить ІА $(\text{ОБ}^+ \cdot \text{ДС}^-)$ приклеюється назовні. Готовий електрод заповнюють розчином натрієвої солі перхлорату (рис.), який є стійким у часі.

За таким принципом були виготовлені одно- та двошарові ІСЕ для визначення мефенамінової та фенілантранілової кислот з використанням основних барвників – кристалічного фіолетового та метилового фіолетового. Встановлено, що у більшості випадків використання двошарових мембран

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕЛЕНА (IV) С L-ЦИСТЕИНОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Панов Д.А., Османова А.А.

*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского
пр. Вернадского, 4, Симферополь, 95007, panovda@crimea.edu*

Селен обладает очень сильным антиканцерогенным действием, причем не только предотвращает, но и приостанавливает развитие злокачественных опухолей. В связи с быстрым развитием современных технологий было выявлено, что элементный селен менее активен по сравнению с комплексом «селен-цистеин». Нынешняя фармакология отдает предпочтение препаратам, в которых данный микроэлемент находится в виде соединений с органическими веществами.

Одним из методов получения селена служит восстановление селенита натрия или селенистой кислоты аскорбиновой кислотой при pH 3,3 в водной среде. В ряде работ в качестве восстановителя использовали цистеин (Cys). В 2,5 М растворе серной кислоты при взаимодействии селенита натрия с цистеином образуется растворимый прозрачный комплекс Cys–Se–Cys. При взаимодействии малых количеств селенита натрия с цистеином образуются наночастицы селена со средним размером 100 нм. Однако спустя двое суток эти частицы агрегируют друг с другом и быстро теряют активность. Таким образом, на характер взаимодействия селенита натрия с цистеином существенное влияние оказывает pH среды.

Целью данной работы явилось изучение взаимодействия селенита натрия с цистеином при разных значениях pH. Так как в данной реакции происходит восстановление селена(IV) до Se^0 и окисление цистеина до цистина, то для работы был выбран потенциометрический метод анализа. Исследование проводили на иономере ЭВ-74 с платиновым индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. При pH < 2 в растворе образуется растворимый комплекс Cys–Se–Cys. При увеличении pH наблюдается образование нуль-валентного Se^0 (в виде красно-оранжевого раствора). Полное восстановление селена из селенита натрия происходит в области существования цистеина в виде циттериона (pH 5–6). При pH > 6 вновь происходит неполное восстановление селена. Полученные данные согласуются с диаграммой распределения ионных форм цистеина при различных значениях pH.

Одной из важнейших проблем в настоящее время является синтез достаточно стабильных наночастиц селена (20–70 нм), сохраняющих в течение длительного времени высокую химическую и биологическую активность. В качестве восстановителя-стабилизатора наночастиц селена был выбран альгинат натрия, обладающий широким спектром биологической активности. Полученные наночастицы селена в матрице альгината натрия были исследованы методом просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что частицы обладают узким интервалом распределения по размерам (20–50 нм). Исследовано формирование наночастиц методом оптической спектроскопии. В спектрах поглощения присутствуют индивидуальные полосы с максимумом поглощения 250 нм. Форма наноструктур близка к сферической. Разработанный способ получения водорастворимых нанокомпозитов селена в матрице биологически активного альгината натрия может быть положен в основу создания лекарственных препаратов широкого спектра действия.

ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ III ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ У НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

Писаревська С.В.¹, Дубенська Л.О.²

Львівський національний університет ім. І. Франка

¹Кафедра безпеки життєдіяльності, вул. Дорошенка, 41, м. Львів, 79000,

Україна, pysarevska_s@mail.ru

²Кафедра аналітичної хімії, вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, 79005, Україна

Метали III групи входять до складу різних неорганічних матеріалів, які успішно використовуються в мікро- і оптоелектроніці (інтегральні схеми, світлодіоди для автомобільного ринку, вивісок, реклами, сонячні батареї, інфрачервоні детектори), техніці, ювелірному виробництві і медицині (радіоізотоп Ga – для виявлення ліфом і ділянок інфекції) [1, 2]. Властивості цих матеріалів сильно залежать від чистоти і вмісту металів. З метою контролю концентрації елементів в об'єктах використовують різні аналітичні методи. Їхній розвиток визначився особливостями об'єктів і завданнями досліджень. У процесі перероблення вихідної сировини, виробництва матеріалів висувуються вимоги широких концентраційних інтервалів, експресності аналізу і визначення металів за наявності різних домішок. Інтенсивно розвиваються фізичні методи [1], але вони досить дорогі і тривалі. Доступнішими є фізико-хімічні методи.

Для визначення металів у широких концентраційних межах конкурентно-здатними є вольтамперометричні (ВА) методи, зокрема ВА з лінійною розгорткою потенціалу. Перспективним напрямом у ВА аналізі є використання електроактивних комплексоутворюючих органічних реагентів, що особливо розширює можливості методу при визначенні металів, які не відновлюються на робочому електроді, таких як Sc та Ga. Тому нами використані електроактивні органічні реагенти – о,о'-дигідроксизаміщені азобарвники еріохром червоний В (ЕЧВ), еріохром чорний Т (ЕЧТ), еріохром синій SE (ЕСЕ), еріохром синьо-чорний R (ЕСЧР) і кальцес (КЛС) для розроблення методик ВА визначення Sc, Ga та In.

При взаємодії M(III) з азобарвниками утворюються комплексні сполуки (КС), які відновлюються на ртутному краплинному електроді (р.к.е.). Отриманий аналітичний сигнал (I, мКА) лінійно залежить від $C_{M(III)}$, що лягло в основу нових чутливих методик ВА визначення Sc, Ga та In. Нижня межа визначення M(III) є у межах 10^{-7} – 10^{-6} М. Визначення M(III) є можливим за наявності відносно великих надлишків супутніх іонів металів (Al(III), PЗМ(III), Fe(III), Zn(II), Pb(II), Cd(II)) і деяких аніонів (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), які є головними сторонніми компонентами і заважають визначенню M(III) у багатьох об'єктах.

На підставі проведених досліджень виявлено можливість підвищення чутливості і селективності визначення шляхом введення третього компонента. Так, особливості відновлення потрібних систем Sc(III)–КЛС–сульфосаліцилова кислота сприяють підвищенню чутливості визначення Sc(III) на 1 порядок, а Sc(III)–КЛС– F^- – селективності щодо Al(III).

Особливими перевагами методик з використанням КЛС й ЕСЕ є можливість одночасного визначення Sc і Ga з однієї проби без відокремлення.

Методики ВА визначення Sc, Ga та In апробовані в аналізі інтерметалічних сплавів різних систем та монокристалів складних оксидів зі структурою гранату.

1. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.

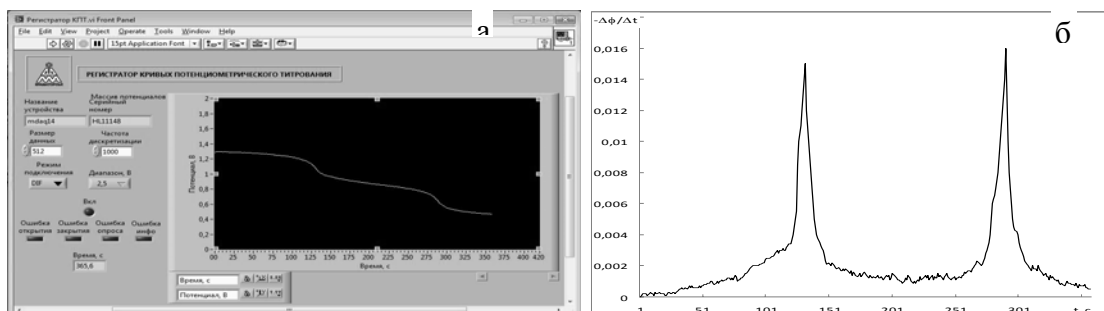
2. www.npp-kvant.ru/pdf-files/ae/sbornik.pdf

ВИРТУАЛЬНЫЙ РЕГИСТРАТОР КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Полищук М.В., Холмовой Ю.П., Авдеенко А.П.

Донбасская государственная машиностроительная академия,
Краматорск, chimist@digma.donetsk.ua

Обилие и разнообразие анализируемых объектов привело к появлению и развитию многочисленных и разнообразных методов анализа. Однако, инструментальное обеспечение лабораторий, позволяющее использовать на практике хотя бы наиболее распространенные из этих методов – задача нереальная или, по крайней мере, трудно выполнимая. Проблема может быть решена путем внедрения в лабораторную практику виртуальных приборов, каждый из которых представляет собой компьютерную программу, выполняющую функции сбора данных, а при необходимости – управления внешними устройствами (например, дозатором). Для этого, кроме компьютера, нужен также модуль аналого-цифрового и цифро-аналогового преобразователей (АЦП – ЦАП). В отечественных лабораториях виртуальные приборы химического назначения – большая редкость. Предлагаемая вниманию читателей работа – первый опыт авторов. Виртуальный регистратор составлен в пакете LabVIEW 8.2. В качестве АЦП-ЦАП использовался модуль m-DAC14 отечественного производства «ХОЛИТ™ Дэйта Системс». Потенциометрическое титрование проводили в хронометрическом варианте (фиксируется не объем титранта, а время), для подачи титранта с постоянной скоростью использовали сосуд Мариотта. Было проведено титрование: кислотное (Na₂CO₃ – HCl) со стеклянным электродом, осадительное (PbAc₂ – Na₂SO₄) с Pb-СЭ и KNO₃-солевым мостиком, окислительно-восстановительное (Fe²⁺ – Cr₂O₇²⁻) с Pt- и стеклоуглеродным (марки СУ-2000) электродами (концентрации растворов и титрантов 0,1 н и 0,01 н), а также комплексометрическое (Mg²⁺ – трилон Б) с Cu-СЭ и следами Cu²⁺ в растворе титранта (концентрации раствора и титранта 0,1 н и 0,05 н). Так как входное сопротивление m-DAC14 невелико (особенно для стеклянного электрода и ИСЭ), то в качестве усилителя использовали рН-метр рН-340 или специально собранный усилитель. В итоге получается кривая титрования с отчетливым скачком потенциала. Из обработанных в Excel 2003 данных получается первая производная с отчетливыми пиками. На рисунке в качестве примера приведена лицевая панель виртуального регистратора с кривой титрования Na₂CO₃ – HCl 0,01 н (а) и ее первая производная по времени (б).



КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ АЛКИЛСУЛЬФАТ- И АЛКИЛСУЛЬФОНАТ- ИОНОВ В ДОМИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ИХ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ

Решетняк Е.А., Чернышёва О.С., Никитина Н.А.,
Мчедлов-Петросян Н.О., Логинова Л.П.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
Украина, 61022, Харьков, пл. Свободы, 4.
reshetnyak@karazin.ua

В современной аналитической химии поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используют при создании новых реакционных сред, модификации аналитического сигнала и свойств аналитических реагентов, селективного и эффективного извлечения веществ в процессе поверхностного разделения или ионной флотации. В качестве анионных ПАВ чаще применяют натриевые соли алкилсульфат- и алкилсульфонат-ионов. Присутствие в растворах неорганических солей оказывает влияние на поверхностные и объемные свойства ПАВ, приводит к изменению активности и, следовательно, коэффициентов активности длинноцепочечных ионов ПАВ. Сведения о коэффициентах активности ионов ПАВ в присутствии неорганических солей необходимы для описания изотермы адсорбции Гиббса и предмицеллярной ассоциации, для описания химических равновесий с участием ионов ПАВ.

В данной работе методом потенциометрии получены коэффициенты активности (γ) двух алкилсульфат(C_{10} , C_{12})- и шести алкилсульфонат(C_5 – C_{10})-анионов на фоне солей $NaCl$ и Na_2SO_4 . Выявлена зависимость значений γ от природы функциональной группы и длины углеводородного радикала иона ПАВ.

Электроды с откликом на анионы ПАВ были получены модификацией коммерческих NO_3^- -селективных электродов с поливинилхлоридной мембраной. По методу смешанных растворов определили коэффициенты селективности АПАВ-СЭ и установили, что с увеличением числа углеродных атомов от C_5 до C_{10} в радикале алкилсульфонат-ионов селективность мембраны в присутствии хлоридов увеличивается в 500 раз, коэффициенты селективности при этом уменьшаются; влияние двухзарядных ионов SO_4^{2-} проявляется намного слабее, чем однозарядных Cl^- -ионов.

Влияние ионной силы (I) на электродную функцию АПАВ-СЭ исследовали в растворах с постоянной концентрацией соли ПАВ и переменной концентрацией фонового электролита (0,001-1,0 моль/л). На основании решетчатой модели для 7 ионов ПАВ получили уравнения регрессии, описывающие зависимость $\lg \gamma_{\text{АПАВ}}$ от ионной силы раствора ($\lg \gamma_{\text{АПАВ}} = b_1 I^{1/3} + b_2 I$). Вычисленные значения коэффициентов активности децилсульфат- и додецилсульфат-анионов практически совпали между собой, но оказались значительно выше коэффициентов активности алкилсульфонат-ионов, что подтвердило известные представления о различной гидрофобности этих анионов — алкилсульфонат-ионы менее гидрофобны по сравнению с алкилсульфат-ионами с одинаковым углеводородным радикалом.

В ряду алкилсульфонат-ионов по мере роста углеводородного радикала наблюдали снижение значений $\lg \gamma_{\text{АПАВ}}$.

ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ ЙОДАТУ ТА ПЕРІОДАТУ В РОЗЧИНІ МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОСТАТИЧНОЇ КУЛОНОМЕТРІЇ

Тішакова Т.С.

Харківський національний медичний університет

61022 м. Харків, просп. Леніна 4

ttishakova@yahoo.com

Оксоаніони, що містять йод у вищих ступенях окиснення – періодат IO_4^- та йодат IO_3^- – є достатньо сильними окисниками та близькі за своїми хімічними властивостями, що ускладнює їх визначення при сумісній присутності. Відома спроба [1] використати залежність взаємодії аніонів IO_4^- і IO_3^- з надлишком іодиду від кислотності середовища.

У запропонованій нами методиці електрохімічне відновлення IO_3^- і IO_4^- на платиновому електроді проходить кількісно при використанні робочого потенціалу $U=0.25\text{В}$ відносно НХСЄП.

При насиченні розчину азотом ступінь перетворення аніонів до іодиду збільшується. Швидкість електрохімічного відновлення зростає в присутності в розчині хлориду калію.

Кулонометричне визначення IO_3^- і IO_4^- при сумісній присутності базується на послідовності відновлення іонів, що пов'язано з рухомістю іонів в розчині та з кінетикою реакції відновлення кожного з них.

Проаналізували модельні розчини сумішей іодату та періодату калію. Щоб проявити зміни нахилів інтегральної кривої, одержали похідні по часу за допомогою цифрового фільтру Савицького-Голея. Результати дослідження наведено в таблиці. Задовільні результати визначення двох аніонів при сумісній присутності спостерігаються тільки при близьких концентраціях іодату та періодату.

Результати аналізу модельних розчинів KIO_3 та KIO_4

№ п/п	Введено, $c, 10^{-5}$ моль/дм ³		Знайдено $c, s_c, 10^{-5}$ моль/дм ³									
	KIO_3	KIO_4	KIO_3			KIO_4						
			c	\bar{c}	s_c	c			\bar{c}	s_c		
1	2.00	2.00	1.9	2.02	2.1	2.01	0.01	1.99	1.98	1.96	1.98	0.02
2	2.00	0.40	2.02	1.94	1.99	1.98	0.04	0.41	0.40	0.43	0.41	0.02
3	0.80	4.00	0.79	0.83	0.83	0.81	0.02	4.30	4.00	3.98	4.09	0.17

Збіжність вимірювання іодату та періодату складає 0.01-0.04 для іодату та 0.02-0.2 для періодату.

1. Afkhami A. Spectrophotometric determination of periodate, iodate and bromate mixtures based on their reaction with iodide /Abbas Afkhami, Tayyebeh Madrakian, Ali Reza Zarei // Analytical sciences. – 2001. – Vol. 17. – P. 1199-1202.

Секція «Аналіз природних об'єктів»

НЕКОТОРЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА ПРИ ИНДЕНТИФИКАЦИИ ПИТЬЕВЫХ ВОД

**Васюков А.Е., Лобойченко В.М., Карлюк А.А.,
Зарвигорова Т.И, Довжикова Я.М.**

*Национальный университет гражданской защиты Украины
61023, Харьков, ул. Чернышевского, д. 94 alex.vasyukov@gmail.com*

Идентификация – установление тождества неизвестного объекта химического анализа с другим известным – все шире входит в аналитическую практику. Ее следует рассматривать как качественный и/или количественный анализ объекта аналитического контроля на основе его химических или физических свойств с последующим сравнением их соответствия свойствам стандартного образца. Если объектом аналитического контроля является питьевая вода, то в общем случае методы ее идентификации включают:

- органолептические (запах, привкус, цветность, внешний вид);
- микробиологические (E.coli, колиформные бактерии, общее микробное число, споры сульфитредуцирующих клостридий, колифаги, *Pseudomonas aeruginosa*);
- паразитологические (цисты лямблий и ооцисты криптоспоридий);
- химико-аналитические (рН, цветность, жесткость общую, общую минерализацию, общий органический углерод, содержание химических веществ);
- радиационного контроля (удельную суммарную α и β -активность воды).

Во многом идентификация созвучна аналитическому контролю – определение химического состава и, в отдельных случаях, структуры и свойств вещества и материала объекта аналитического контроля с последующим оцениванием соответствия объекта установленным требованиям при их наличии. Как видно, целью проведения аналитического контроля является оценка качества исследуемого объекта по установленным нормативам содержания, как правило, отдельных компонентов этого объекта. Например, по экологическим нормативам в виде ПДК. Поэтому для проведения аналитического контроля желательно наличие стандартного образца с близкой по составу матрицей и с известным содержанием аналита на уровне ПДК.

В случае проведения идентификации питьевых вод вначале также необходимо провести их химический анализ. Далее полученные данные необходимо сопоставить не с ПДК, а с предварительно установленными качественными и количественными характеристиками питьевых вод и, с определенной вероятностью, сделать вывод о соответствии исследуемой воды одной из известных.

Очевидно, что ГОСТ 27384-2002 «ВОДА. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств», который говорит в случае аналитического контроля – «...для принятия решений по оценке превышения установленных нормативов качества вод (например ПДК) к рассмотрению принимают результаты измерений без учета значений приписанных характеристик погрешности измерений», не может быть применен при проведении идентификации питьевых вод. В этом случае погрешность определений аналита или какого-то общего показателя качества воды выходит на первое место и она должна учитываться на заключительной стадии идентификации.

NEW APPROACHES TO THE POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF ANTIOXIDANTS

Kravets I.A., Gerasimova E.L., Ivanova A.V., Matern A.I.

*Ural Federal University named after the first President of Russia Boris Yeltsin
The Russian Federation, Ekaterinburg, Mira, 19, e.l.gerasimova@ustu.ru*

Free radicals are both a necessary component of many biochemical processes and at the same time the main pathogenetic mechanism of a huge number of diseases. Protection of free radical oxidation is the antioxidant system of the body. Therefore, one of their actual problems of modern analytical chemistry is the creation of simple and informative methods of research of antioxidant activity of various objects, and also individual antioxidants, both natural and synthetic origin.

In this work, a potentiometric method of investigation of antioxidants, based on the use of one of the oxidized form of the metal in the complex compound. Thus, extends the range of the reagents and of the objects in terms of different solvents. Potential measurement is carried out after the chemical reaction between antioxidant of sample and reagent used, and the subsequent addition of reagent or sample. Because the initial concentrations of the oxidized form of the much greater concentrations of antioxidants in the test solution after the chemical reaction rapidly equilibrate between excess oxidized form of the metal complex comprising the compound and the resulting reduced form of the metal complex. Analysis is carried out by introducing two successive additions of the object in the first reagent solution, and then the test object as additives or reagent used. Thus, it allows to consider influence of the matrix of complex objects on the change in potential. Also in the case of the second additive of reagent, and the test object is not much volume of the object saved in those cases where it is necessary.

The most perspective from the point of view of solubility in protic and aprotic solvents is the thiocyanate complex of iron (III). Voltammetric method investigated its electrochemical properties and the choice of this reagent as an oxidizing model in the investigation of antioxidant properties. Criteria of a choice of operating conditions for the investigation of antioxidant activity of objects in different concentration intervals.

Also, the selection of this reagent is confirmed by the "add-found" at research of various antioxidants that are part of biological objects in the water environment, acetonitrile and chloroform.

Thus, the developed method is quite simple and express, and allows the analysis of a variety of environments and is promising for further studies of antioxidant properties of biological objects in the hydrophilic and lipophilic phases.

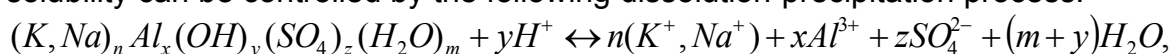
The research was carried out in terms of Ural Federal University development program with the financial support of young scientists

ALUMINUM SPECIATION RESULTING FROM CHEMICAL PRECIPITATION- DISSOLUTION OF AL-BEARING MINERALS

Povar Igor and Spinu Oxana

*Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, 3 Academiei str., MD 2028
Chisinau, Republic of Moldova, ipovar.ca*

The high concentrations of aluminum may affect the buffer capacity and transport of elements in aquatic ecosystems, this element being toxic for aquatic organisms [1]. The soluble aluminium in soil solutions is found as Al^{3+} ions along with chemical combinations with OH^- , F^- , SO_4^- , PO_4^{3+} and organic compounds. The concentration of inorganic aluminum species increases exponentially with decreasing the pH of solution. As insoluble species of aluminium a series of minerals with general composition $(K, Na)_n Al_x (OH)_y (SO_4)_z (H_2O)_m$ has been investigated. Their solubility can be controlled by the following dissolution-precipitation process:



$$K_s = [K, Na]^n [Al]^x [SO_4]^z / [H]^y, \quad (1)$$

where K_s is the equilibrium constant of the reaction (1). The species charges as well as the influence of ionic strength are omitted for simplicity. The Al^{3+} concentration can be calculated from the K_s expression (1):

$$[Al] = K_s^{1/x} [K, Na]^{-n/x} [SO_4]^{-z/x} [H]^{y/x}. \quad (2)$$

The mass balance (MB) conditions in the examined systems have been formulated within the method of residual concentrations (RC) [2]:

$$C_{Al}^0 = C_{Al}^r + \Delta C_{Al} = \sum_{i=1} \sum_{j=0} i [Al_i (OH)_j]^{3i-j} + \sum_{k=1} [AlF_k^{3-k}] + [AlSO_4^+] + [Al(SO_4)_2^-] \quad (3)$$

$$+ [AlOrg^0] + [AlHOrg^+] + [AlH_2PO_4^{2+}] + \Delta C_{Al}$$

The quantities C_i^0 and C_i^r (mol/L) in equation (3) signify respectively the analytical and residual concentrations of component "i" in the heterogeneous system, while ΔC_i symbolizes its quantity in the precipitate in one liter of solution [2]. The thermodynamic stability areas of different aluminium sulfate-containing minerals have been determined for a large range of pH variation and different values of aluminium and sulfate analytical concentrations in examined natural systems. Our calculated data fitted well with the previously obtained experimental data. The thermodynamic method developed and used in this paper, based on calculations of the Gibbs energy variation for multicomponent heterogeneous processes under non-standard, real conditions, contributes to elucidate the mechanism of controlling aluminum concentration in dilute acid sulfate soil solutions.

1. Povar I., Rusu V., 2012 - *Buffer capacity of heterogeneous chemical equilibria in natural waters*. Can. J. Chem., V. 90, p. 395 - 4022.
2. Povar I., 1997 - *Method for graphic representation of heterogeneous chemical equilibria in systems sparingly soluble compound-complexing agent-aqueous solution*. Russ. J. Inorg. Chem., V. 42, p. 607-612 (Engl. Transl.).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВ ЗАПАДНОЙ ГРУЗИИ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ОЧИСТКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ

Ахалбедашвили Л.Г., Лория Н.В., Тодрадзе Г.А.,
Джанашвили Н.Е., Джалагания С.М.

*Тбилисский Государственный Университет, Кавказский Институт
Минерального Сырья. Тбилиси, 0186, ул. Миндели, 11. alkali@yahoo.com*

Проблема очистки среды от соединений мышьяка (М) остро стоит перед грузинскими экологами, так как в высокогорной Раче и Лечхуми в советское время (с 1932г.) разрабатывались богатые мышьякосодержащие сульфидные месторождения, и последствия сказываются до сих пор. Для удаления анионов М из вод наиболее эффективным методом очистки является ионный обмен, а в качестве адсорбентов-ионообменников природные материалы, в частности, цеолиты, богатые месторождения которых имеются в Грузии.

Целью работы было уточнить степень загрязненности М и изучить возможность использования клиноптилолита (Кл) для ионообменной очистки водных вытяжек из образцов почв, содержащих арсенат (AsO_4^{3-}) ионы.

Обычно содержание М в почвах колеблется в широком интервале (0.1-48 мг/кг) и в среднем составляет 1.0-5.0 мг/кг. Было установлено, что по Грузии эти показатели в течение 25-30 лет уменьшились (6-8 мг/кг), но все же в регионах, где значительное место занимали черная и цветная металлургия, содержание М более чем на порядок превышает фоновые концентрации (гг. Рустави, Зестафони). Рачинский и Цанский ГХЗ по добыче и переработке соединений М полностью прекратили свое существование, но на местах его фоновое содержание в 4-5 раз, а максимальное в 30-50 раз превышают ПДК. Источником М являются до 120 тыс. тонн сульфидных огарков.

Нами изучена адсорбция М в виде арсенат-иона на исходном, декатионированных (ДКл), водородных (НКл) и железных (FeКл) формах Кл. Исследовано влияние модифицирования Кл, концентрации арсената, времени контакта, температуры и значения рН. Адсорбция As(V) в форме H_2AsO_4^- на Кл протекает с достаточно высокой скоростью и достигает 85% после 2 ч перемешивания при рН 4-5, а после 30 ч максимальная адсорбция 98,5%, что в общем составляет для необработанного Кл 96 мгAs/г, для FeКл – 193,8 мгAs/г. Равновесное состояние медленнее всего достигалось для FeКл; по-видимому, имеет место специфическая сорбция с образованием FeAsO_4 .

рН раствора, как известно, играет важную роль в адсорбции, поэтому сорбция М изучалась в диапазоне рН от 3 до 12. Найдено, что с увеличением рН и концентрации модельного раствора адсорбция арсената уменьшается, и чем выше рН, тем резче падает количество сорбированного М.

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОБЕРЕЖЬЯ ЧЁРНОГО МОРЯ (ГРУЗИНСКИЙ СЕГМЕНТ)

**Квиникадзе М.С., Патаридзе Д.В., Тодрадзе Т.Г., Купарадзе Д.М.,
Киракосян В.А.**

*Тбилисский Государственный Университет им. И.Джавахишвили.
Кавказский институт минерального сырья им. А.Твалчрелидзе
0186 Тбилиси, ул. Миндели №11. m_kvnikadze@mail.ru*

Экологическое состояние нашей планеты – это одна из наиболее важных обсуждаемых тем современного мира. Среди многочисленных проблем этого характера особое внимание заслуживают вопросы глобального потепления, проблемы техногенных отходов, и что особенно волнует человечество — радиационное загрязнение окружающей среды. Из перечисленных вопросов в последние годы особую актуальность приобрёл вопрос техногенного радиационного загрязнения, что подтвердилось катастрофами Чернобыльской АЭС в 1986 году и Фукусимской АЭС в 2011 году.

В 2008-2012 г.г. нами были проведены комплексные геоэкологические исследования территории Западной Грузии. Целью нашей работы являлось определение степени природного и техногенного загрязнения. Исследованию подлежали почвенный и растительный покровы, прибрежная морская вода, а также реки впадающие в Чёрное море. В отобранных образцах определялись тяжелые и токсичные элементы (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd, As, Mn). Одновременно с этим измерялся и радиационный фон.

На основе полученных данных выделены наиболее экологически загрязнённые участки. Это территории Уравского мышьякового горно-промышленного предприятия (где содержание мышьяка в почве во много раз превышает предельно допустимые концентрации – ПДК), Чиатурского марганцевого месторождения и Зестафонского металлургического завода (содержание марганца в почвах достигает аномальных содержаний).

Многочисленные измерения почвенного слоя территории Черноморского побережья Грузии и бассейна реки Риони показали, что радиационные аномальные значения имеют техногенное происхождение, носят избирательный характер и зависят от литологического состава почвы. На побережье Чёрного моря выделяются отдельные небольшие участки с высокой радиацией (15-20 мкр/ч), что характерно в основном для глинистых пород. По нашему мнению, это остатки Чернобыльской катастрофы. В пределах территории г. Кутаиси в почвенных слоях реки Риони зафиксирована повышенная радиация. Кроме этого на исследуемой территории отмечается высокий радиационный фон (20-25 мкр/ч) природного характера, связанный с Дзирульскими высококалийными красными гранитоидами. Эти аномалии в большинстве случаев удалены от населённых пунктов. С экологической точки зрения природные радиационные аномалии не имеют интенсивного воздействия на местное население. В некоторых местах Западной Грузии отмечается повышенная радиация, связанная по нашему мнению с антропогенной деятельностью человека.

Особо нужно отметить мусорные свалки, расположенные в бассейне р. Риони, вблизи городов Поти и Кутаиси, оказывающие большое влияние на экологию данного региона.

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПОДІЛУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ҐРУНТАХ В РАЙОНІ ВПЛИВУ СОКАЛЬСЬКОГО ЗАВОДУ ХІМВОЛОКНА

**Кость М.В., Паньків Р.П., Сахнюк І.І., Козак Р.П.,
Гарасимчук В.Ю., Майкут О.М., Мандзя О.Б.**
*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
79060, м. Львів, вул. Наукова, 3а
M_Kost_2007@ukr.net*

Ґрунтовий покрив відноситься до найважливіших компонентів довкілля, що відчуває на собі помітний антропогенний вплив у зоні великих урбоєкосистем та автошляхів. Одним із пріоритетних показників екологічного стану Ґрунтів є забруднення важкими металами (ВМ). Підвищені вмісти забруднювальних елементів формують своєрідні локальні геохімічні аномалії.

За великих концентрацій ВМ токсичні для Ґрунтової фауни і рослин, оскільки змінюють хід метаболічних процесів, впливають на проникність клітинних мембран, заміщують життєво важливі іони. По трофічних ланцюгах вони можуть потрапити в організм людини і становити загрозу її здоров'ю. У зв'язку з цим постає необхідність організації і проведення постійних спостережень, оцінки і прогнозування екологічного стану Ґрунтів.

Мета роботи – оцінити еколого-геохімічний стан Ґрунтів території, прилеглої до Сокальського заводу хімволокна. Слід зазначити, що підприємство засноване у 1963 р., однак з 2005 р. припинило своє функціонування.

Аналітичні роботи проведено в лабораторії проблем геоєкології нашого інституту. В Ґрунтових зразках визначено рухомі форми Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Sr в буферній амонійно-ацетатній (рН 4,8) та кислоторозчинні в солянокислотній (1 н HCl) витяжках методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії на спектрофотометрі С-115 М1 при відповідних довжинах хвиль, які відповідали максимуму поглинання кожного з досліджуваних металів. Визначення валового вмісту металів виконано атомно-емісійним спектральним методом аналізу (спектрографи СТЭ-1 та ИСП-51).

На основі даних польового обстеження та лабораторних аналізів встановлено, що територія представлена здебільшого сірими опідзоленими Ґрунтами. Реакція Ґрунтового розчину – 6,40-7,46 од. рН. Ґрунт характеризується вмістом гігроскопічної вологості – 1,96-2,39%; карбонатів – не виявлено до 5,69%; втратами маси при прожарюванні – 0,90-5,52 %.

Встановлено максимальні кількості валових і міграційних форм металів у Ґрунтах на відстані 50 м від заводу; із зростанням інтервалу відбору спостерігається зменшення їхніх концентрацій. Валовий вміст Pb в Ґрунтах на відстані 50, 100 м від заводу перевищує ГДК у 1,5-1,8 разів. Виявлено, що вміст рухомих форм хімічних елементів в Ґрунті не перевищував норм ГДК. Однак, за вмістом рухомих форм Co, Ni, Mn, Cu, Cr Ґрунти відносяться до слабого рівня забруднення, Pb – високого, Zn – підвищеного; кислоторозчинних форм Co, Ni, Mn, Cr – слабого, Cu, Zn – помірного, Pb – дуже високого.

Найбільше з відстанню зменшується концентрація міграційних форм Sr (2,2 рази), Ni (2,1), Cu (2,0) і менше всього Mn, Co, Cr, Pb (1,2-1,3). Можна зробити припущення, що Cu, Sr, Ni відносяться до більш низькодисперсних часток, що не переносяться на велику відстань. Інші метали переносяться з частками різного ступеня дисперсності. Інтенсивне підлучнення середовища призводить до зменшення рухомості важких металів і їх фіксації Ґрунтами.

ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЇ АЗОСПОЛУЧЕННЯ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОФІЛЬНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мага І.М.

Ужгородська прикордонна державна контрольно-токсикологічна лабораторія,
88000, м. Ужгород, вул. Станційна, 56, ivan-maga@mail.ru

До методик, що призначені для оцінки безпеки харчових продуктів і моніторингу об'єктів навколишнього середовища, існують жорсткі вимоги по чутливості (токсичні сполуки потрібно визначати на рівні ГДК і нижче), селективності і експресності. Залишки пестицидів та їх метаболітів є найбільш значимою групою забруднювачів, що накоплюються в об'єктах оточуючого середовища і харчових продуктах із-за порушення правил застосування, зберігання і транспортування. Тому велику актуальність здобуває проблема контролю їх залишкових кількостей та метаболітів в харчових продуктах і об'єктах навколишнього середовища. В результаті деструкції пестицидів утворюються хлораміни, одноатомні феноли, заміщені індоли та інші. Безпосереднє визначення цих сполук має ряд проблем.

Пропонується використовувати ряд реакцій дериватизації для покращення метрології аналізу метаболітів. В якості реагенту використовували *l*-нітродіазофенілдіазоній у вигляді тетрафлуороборатної солі. При взаємодії реагенту з первинними амінами утворюються триазени; з індолом та його похідними проходить реакція азосполучення в положенні 1 з утворенням діазосполук. З фенолами та їх похідними також утворюються діазосполуки, причому приєднання проходить переважно в пара-положення до ОН-групи.

Дослідження показують, що якщо зміна концентрації гідроген-іонів в широкому інтервалі (рН 6,5 ÷ 8,8) в незначній мірі впливає на вихід азосполук амінів, то природа органічного розчинника значно впливає на співвідношення між *l*-амінофенілазосполукою, триазеном і продуктом його передіазотування. Так, в середовищі апротонних (ацетонітрил, диметилформамід) розчинників, рівновага зміщується в бік утворення форми продукту передіазотування триазену. В середовищі протонних розчинників (формамід, спирти) домінують триазени амінів, а також незначна кількість *l*-амінофенілазосполуки і продукту передіазотування триазену. Співвідношення між останніми залежить як від електродонорних властивостей замісника R в азоскладовій, так і від положення R (у випадку пара-заміщених амінів *l*-амінофенілазосполука і продукт передіазотування триазенів відсутні). Досліджено кінетику виходу продукту передіазотування триазенів в присутності надлишку 4-нітрофенілдіазоній-катиону, встановлено, що найбільша стабілізація триазену має місце у випадку етанолу, а найменша у ацетонітрилі. Ці результати корелюють із величинами акцепторних чисел розчинників по Гутману (етанол – 37,1; ацетонітрил – 18,9).

Встановлено, що утворення азопохідних фенолів краще проходить в слабко лужному середовищі, а амінів – в кислому. Найбільший вихід дериватів спостерігається при 10-20 кратному надлишку діазоній-катиону. Аналітичні дослідження проводили за допомогою ВЕРХ з спектрофотометричним детектором в режимі ізократичного елювання. 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.

ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ УКРАИНЫ

Милюкин М.В.

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины,
03680, Киев-142, бульв. Вернадского, 42, m_milyukin@mail.ru*

В последние годы для оценки экологических рисков от поступления в поверхностные воды токсических стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ) используются результаты изучения их распространенности, путей перемещения, степени аккумуляции и биодоступности в объектах водной среды. В Украине систематические работы в этом направлении не проводятся, главным образом из-за отсутствия соответствующей методологии исследования, включающей химический анализ, – единой для всех объектов водной системы – воды, донных отложений, биоты, позволяющей получить достоверные и воспроизводимые результаты.

С целью оценки экологического состояния водных систем разработана аналитическая методология исследования – выделение, концентрирование, идентификация и определение СОЗ, таких как хлорорганические пестициды (ХОП), полихлорированные бифенилы (ПХБ), полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) в этих объектах с применением адекватных методов пробоподготовки и современных хроматографических и хромато-масс-спектрометрических методов анализа – газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием (ГХ/ЭЗД), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с UV/Vis/Flu/Ref-детектированием, хромато-масс-спектрометрии (газовой хроматографии/масс-спектрометрии) (ГХ/МС) с масс-селективным детектированием (режимы SCAN и SIM), позволяющих получить достоверные и воспроизводимые результаты.

Для решения задач мониторинга ХОП, ПХБ и ПАУ разработаны, апробированы и применены схемы анализа природных и питьевых вод, донных отложений и биоты бассейнов Днепра, Буга, Дуная, донных отложений и биоты Черного моря (бухты Севастопольская и Балаклава) и донных отложений рек Крыма (Бельбек, Черная, залив Инкерман). Проведен мониторинг и определены уровни содержания ХОП, ПХБ и ПАУ в природной, питьевой водах, донных отложениях и биоте из различных водных систем Украины (2006–2013 гг.).

Для оценки надежности и правильности разработанных схем анализа, методик пробоподготовки и определения ХОП и ПХБ в воде, донных отложениях и биоте методами ГХ/МС и ГХ/ЭЗД и ПАУ методами ГХ/МС и ВЭЖХ использовали результаты сравнительных раундов и межлабораторных проверок и анализа стандартных аттестованных материалов – донных отложений и тканей 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), BS-1/OC (Украина, Монако) (Organic contaminants in Black Sea bottom sediments).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что токсические загрязняющие вещества в значительных количествах аккумулируются в донных отложениях, а их содержание в биоте характеризует биодоступность СОЗ.

Проведена оценка биодоступности СОЗ: получены результаты превышения их критического уровня, фактора биоконцентрирования для ХОП и ПХБ для мышечной ткани рыб и диоксинового эквивалента ПХБ для биоты.

МОНІТОРИНГ ЗАПОВІДНИХ ТЕРИТОРІЙ ЗАХІДНИХ КАРПАТ

Сухарев С.М., Симканич О.І., Сухарева О.Ю.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; ssukharev@ukr.net; depchem@unuv.uzhgorod.ua

Карпатські гори є молодими, тому їх тектонічна активність призводить до зміни геохімічних умов територій. Крім того, в межах невеликих за площею територій можливий значний перепад висот (до 1500 м), що значно ускладнює реалізацію екологічного менеджменту та забезпечення екологічної безпеки. В цьому контексті важливу роль відіграє фоновий моніторинг стану довкілля, який здійснюють в межах заповідних територій, що дозволяє врахувати особливості геохімічних умов середовища в системі нормування якості об'єктів довкілля.

Як модельні заповідні території досліджувалися національні природні парки (НПП), які розташовані в Закарпатській області, зокрема «Ужанський», «Синевир» та «Зачарований край». Вибір саме цих об'єктів для дослідження обумовлений кількома причинами. По-перше, в їх межах знаходяться праліси (букові та смерекові), які можна розглядати як еталонні лісові екосистеми. По-друге, вони розташовані в різних геохімічних зонах області з різним ступенем антропогенного навантаження. По-третє, НПП «Ужанський» є транскордонним і складовою трilaterального (польсько-словацько-українського) Міжнародного біосферного резервату «Східні Карпати». Критерієм проведення моніторингу заповідних територій був розподіл гама-активних радіонуклідів та сполук важких металів. Дослідження проводили спектроскопічними методами, зокрема низькофоновою гама-спектроскопією та атомно-абсорбційною спектроскопією.

В процесі дослідження були встановлені закономірності розподілу, міграції та акумуляції сполук важких металів (Cu, Zn, Cd, Pb, Hg) в ґрунтових горизонтах, воді малих річок та їх седиментах, системі «ґрунт-рослина», тощо. Використання як критерію міграції важких металів у ґрунтових горизонтах співвідношення вмісту їх кислоторозчинної форми до валового вмісту дозволило пояснити вплив різноманітних факторів на розподіл, міграцію та акумуляцію сполук важких металів у довкіллі, що використано для паспортизації заповідних територій та встановлення нормативів стану об'єктів довкілля. Показано, що тектонічна активність окремих ділянок Карпатських гір впливає на міграцію сполук важких металів, а геохімічний знос сприяє їх накопиченню в низинних районах. Проведено кластерний та факторний аналіз розподілу важких металів у межах заповідних територій, обґрунтовано найбільш значимі фактори цих процесів. Для урахування геохімічних особливостей досліджуваних заповідних територій та міграційних процесів проводили визначення сполук деяких інших металів, зокрема Cr, Ga, Au, тощо.

Визначення питомої активності природних (^{40}K та нуклідів рядів ^{238}U і ^{232}Th) радіонуклідів та штучного ^{137}Cs в об'єктах заповідних територій показало, що геохімічні умови територій та їх тектонічна активність значно впливають на розподіл цих компонентів у довкіллі. Крім того, навіть при близьких значеннях загальної гама-активності досліджуваних зразків для одного заповідного об'єкту, активність окремих нуклідів (радіологічних міток для ряду ^{238}U – ^{214}Pb , ^{214}Bi , для ряду ^{232}Th – ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{228}Ac , ^{208}Tl) суттєво відрізняється, що запропоновано як критерій ідентифікації досліджуваних ділянок. Загальні тенденції розподілу гама-активних нуклідів були використані при паспортизації заповідних територій.

К АНАЛИЗУ СУЛЬФИДНЫХ РУД ПРИ ЭКСПРЕССНОМ ОДНОВРЕМЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА, МЕДИ, ЦИНКА И СВИНЦА

**Тодрадзе Г.А., Кваташидзе Р.Ю., Чхетиани Н.А.,
Джанашвили Н.Е., Уклеба М.Н.**

*Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили,
Кавказский институт минерального сырья им. А. Твалчрелидзе
0186 Тбилиси, ул. Миндели №11 xatuna050@mail.ru*

В сульфидных рудах для определения золота, серебра, цинка, свинца и меди широко применяются атомно-абсорбционные методы анализа. С целью изучения одновременного экспрессного определения этих элементов из одной навески нами были проанализированы более 200 проб сульфидных руд. В этих пробах содержание определяемых элементов менялось от 10^{-5} до 20-30%.

В зависимости от содержания определяемых компонентов меняли как навеску анализируемого образца, так и методы анализа. Для определения содержания золота и серебра использовали атомно-абсорбционный метод анализа, а для меди, цинка и свинца в зависимости от состава применяли как атомно-абсорбционный, так и комплексонометрический (для цинка и свинца) и иодометрический (для меди) методы.

Сопоставление результатов этих анализов показывает, что свинец, медь и цинк можно определить из одной навески, если содержание каждого из них $\leq 10\%$; при этом относительная ошибка не превышает допустимое расхождение для анализа III категории. Наши исследования показывают, что если содержание этих элементов не превышает $\leq 1.0\%$, их можно определить прямо в аликвотах раствора, полученного при разложении навески для определения золота. Этот же раствор можно применять и для определения серебра только в тех случаях, если его содержание не превышает 20 г/т. Но если в анализируемом образце серебра больше 20 г/т, его необходимо определить из отдельной навески, так как результаты анализа сильно отличаются от истинного содержания серебра, иногда в 2-3 раза. Если содержание свинца, цинка и меди превышает 10%, тогда удовлетворительный результат получается для свинца и цинка при их комплексонометрическом титровании, а для меди – с использованием иодометрического метода анализа.

Исходя из полученных результатов (часть их приведена в таблице) из одной навески (10.00-20.00 г) после предварительного обжига можно определить золото и серебро от 0.20 до 20.00 г/т; медь, цинк и свинец от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$. Для определения более высоких содержаний этих элементов необходимо минимум три навески: отдельно для золота, отдельно для серебра (≤ 20.00 г/т) и отдельно для меди, цинка и свинца ($1 \cdot 10^{-4} - 10.0\%$). Полученные результаты были подтверждены анализами стандартных образцов состава.

Найдено Ag, г/т		Найдено Cu, $10^{-4}\%$		Найдено Zn, $10^{-4}\%$		Найдено Pb, $10^{-4}\%$	
1,0	1,1	1,0	0,9	2,0	1,8	1,5	1,8
13,0	12,9	10,0	9,5	13,0	12,0	10,0	9,6
22,0	25,0	50,0	47,0	70,0	65,0	30,0	28,0
50,0	70,0	100,0	103,0	120,0	125,0	140,0	160,0
100,0	200,0	200,0	250,0	300,0	400,0	220,0	270,0

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ, СЕЛЕНА, МАРГАНЦА И ХРОМА В ИХ ВЫСШИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ

Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net*

В настоящей работе представлены результаты спектрофотометрического определения микроколичеств ряда биометаллов (М) – ванадия, селена, марганца, хрома – при совместном присутствии в растительных объектах (фасоль, овес, пшеница). Несмотря на биологическую ценность, при повышенных концентрациях указанные М могут негативно влиять на живые организмы в различной степени, поэтому контроль за их содержанием в продуктах растительного происхождения является актуальной задачей. В качестве чувствительного и селективного редокс-реагента использовали представитель класса азокрасителей – кармоазин (КАН). Ранее нами в качестве аналитических форм предложены соответствующие комплексные соединения, для которых установлены и рассчитаны основные физико-химические и химико-аналитические характеристики. Исходные пробы анализируемых объектов подвергали мокрой минерализации и в полученном аналитическом образце определяли ванадий, селен, марганец и хром с учетом оптимальных условий комплексообразования с КАН без предварительного их разделения и отделения элементов макроосновы. Результаты спектрофотометрического определения приведены в таблице.

Результаты определения металлов с кармоaziном (n=3; P=0.95)

М	Объект	Найдено x±Δx, мкг/мл	S _r , %	М	Объект	Найдено x±Δx, мкг/мл	S _r , %
V(V)	Фасоль	202.6 ± 0.3	6.1	Mn(VII)	Фасоль	3058.2 ± 0.4	3.9
		202.1 ± 0.2*	3.9			3055.4 ± 0.3*	3.5
	Овес	212.4 ± 0.3	5.9		Овес	703.1 ± 0.3	3.9
		210.2 ± 0.2*	3.2			702.4 ± 0.2*	3.6
	Пшеница	152.0 ± 0.3	6.0		Пшеница	3950.2 ± 0.2	2.8
		151.8 ± 0.2*	4.4			3947.0 ± 0.1*	2.6
Se(VI)	Фасоль	–	–	Cr(VI)	Фасоль	10.3 ± 0.4	5.9
		–	–			9.8 ± 0.3*	3.9
	Овес	21.6 ± 0.3	6.7		Овес	11.0 ± 0.3	4.0
		20.8 ± 0.2*	3.5			10.6 ± 0.2*	3.7
	Пшеница	10.9 ± 0.2	6.3		Пшеница	8.8 ± 0.3	5.4
		10.7 ± 0.1*	4.0			8.2 ± 0.2*	3.3

* - найдено по методу добавок

Результаты таблицы свидетельствуют, что присутствие ионов K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, Al, B, Fe, Co, Cu, Mo, Ni, Ti, Zn, F, I, а также V, Se, Mn, Cr, которые входят в состав указанных объектов, не мешают определению целевого иона металла с КАН и не влияют на правильность полученных результатов. В целом, следует отметить, что кармоазин является достаточно чувствительным и селективным редокс-реагентом при определении V(V), Se(VI), Mn(VII), Cr(VI) в сложных по составу объектах природного происхождения.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПРОВЕДЕНИЮ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПОЧВ

Чмиленко Ф.А., Смитюк Н.М.

*Днепропетровский национальный университет им. Олесь Гончара,
49010, Украина, Днепропетровск, пр. Гагарина, 72.
nmtsh@ukr.net*

Одна из основных и сложных задач современной аналитической химии – ускорение стадии пробоподготовки, которая является лимитирующей при проведении химического анализа образцов различной природы. Особо актуальной эта задача является для анализа почв.

Комплексный подход включает единую пробоподготовку почв при определении физических и морфологических параметров; интегральных показателей, например, суммы тяжелых металлов, валового содержания и концентрации подвижных форм определенных элементов; концентрации фульво- и гуминовых кислот, а также их соотношения в почвенных вытяжках; содержания обменных, водо- и кислоторастворимых подвижных форм тяжелых металлов.

Предложено использование ультразвукового, микроволнового и их совместного воздействия на стадии разложения почв различных типов при проведении валового анализа и для получения почвенных вытяжек. Исследовано влияние параметров ультразвуковой (частота, интенсивность, продолжительность) и микроволновой (мощность, масса балласта) обработки на изменение различных показателей почвы: содержание тяжелых металлов в почвенных вытяжках и в минерализатах при проведении валового анализа, морфологические показатели (удельная поверхность, плотность почвы и твердой фазы, общая пористость, аэрация, гранулометрический состав). Подобраны оптимальные параметры ультразвукового и микроволнового воздействия на стадии пробоподготовки почв при проведении многоэлементного анализа.

Установлено, что эффекты, возникающие в жидкости при воздействии ультразвука, способствуют повышению степени вскрытия образцов при проведении валового анализа почв и в несколько раз ускоряют получение почвенных вытяжек по сравнению с агрохимическими методиками. В результате разрушение минерально-органического комплекса почвы наблюдаются значительные изменения количества свободных гуминовых и фульвокислот в щелочных экстрактах, извлекаемых после получения почвенных вытяжек.

Проведен корреляционный анализ между содержанием тяжелых металлов в почвенных вытяжках и различными параметрами ультразвука, содержанием гуминовых кислот, фульвокислот. Установлено, что повышение степени извлечения металлов в вытяжках связано с увеличением содержания свободных гуминовых и фульвокислот в почвах, при этом эти результаты коррелируют с изменением интенсивности и продолжительности обработки. Максимальные эффекты выявлены при ультразвуковом воздействии с частотой 22-25 кГц.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

А		Б	
Авдеенко А.П.	182	Буряченко С.В.	173
Акопова И.В.	129	Бутенко Е.Н.	13, 128
Александрова Д.И.	24	Бутенко О.М.	46, 123
Алемасова А.С.	6, 23, 28, 29, 50, 54, 63	Бычкова А.А.	157, 158
Алемасова Н.В.	23, 24, 29	В	
Анельчик А.В.	68	Варченко В.В.	175
Антал І.П.	26	Васюк С.О.	51
Антонова Т.В.	12, 94	Васюков А.Е.	186
Антонович В.П.	8, 68, 93, 97	Верба В.В.	160
Арабаджи М.В.	39	Вербова Ю.М.	86
Арабова З.М.	154	Вершинин В.И.	9, 12
Ардинцев С.А.	102	Винокурова Е.К.	95
Артюшенко Е.А.	107	Витюкова Е.О.	24
Асмолова Н.Н.	107	Вишникін А.Б.	72, 83, 112, 143
Ахалбедашвили Л.Г.	189	Власова А.Ю.	101
Ашихмина Т.Я.	178	Власова И.В.	12
Б		Воловенко О.Б.	30
Бабенко Н.В.	29	Волошинець В.А.	108
Базель Я.Р.	25, 26, 37, 155, 176	Врублевська К.	31
Бакланов О.М.	118	Врублевська Т.Я.	31, 75
Бакланова Л.В.	118	Г	
Басенкова В.Л.	28	Гайдук О.В.	32
Бевзюк Е.В.	58, 125	Ганчук В.Д.	46, 123, 128
Беликов К.Н.	133, 156, 175	Gerasimova E.L.	187
Белицкий П.	26	Гарасимчук В.Ю.	191
Бельтюкова С.В.	105, 117	Георгиевский В.П.	65, 66
Берсирова О.Л.	177	Гетьманенко Т.А.	63
Білоіван О.А.	139	Гладій А.І.	89
Блажесєвський М.Є.	67, 70	Glazygina Y.A.	134
Бланк Т.А.	133, 147	Глушкова О.М.	19
Бойко М.Я.	71, 75	Гнида М.П.	155
Боркова С.	137	Горбунова М.О.,	101, 102, 119, 129
Брылёва Е.Ю.	156	Горайнова Ю.А.	14
Бугай О.М.	50	Гребенюк Н.Н.	156
Булатников А.С.	157, 158	Грицик Н.О.	159
		Гудзенко Л.В.	33
		Гудыма Н.В.	104
		Гузенко Е.М.	149

Гузій Н.Є.	120	Зинченко А.А.	66
Гургула Л.І.	108	Зинченко В.Ф.	97
Гуртова О.В.	135	Зінько Л.С.	52
Д		Зубеня Н.В.	152, 176
Дедков Ю.М.	154	Зуй М.Ф.	113, 161, 162
Денисенко Н.В.	21	Зуй О.В.	40
Денисенко Т.А.	72, 83	Зупанец І.А.	107
Джалагания С.М.	189	Зыков А.В.	73,74
Джанашвили Н.Е.	189, 195	И	
Дідух І.Р.	109	Іванова О.М.	163
Дмитрук Н.П.	35	Іванов В.К.	93
Добридін О.В.	90	Іванова А.У.	187
Добриян М.А.	27	Іваниця Л.О.	42
Довжикова Я.М.	186	Івкова Т.І.	43
Дога П.Г.	34	Ігнатенко Е.С.	107
Доленко С.А.	146	Ільяшенко В.Ю.	41
Дорошенко А.И.	95	Исаченко Н.А.	12
Дорощук В.О.	159	К	
Дорунда И.М.	21	Казакова Т.А.	154
Дрозд А.В.	36, 45, 47	Калиненко О.С.	45
Дубенська Л.О.	181	Кальченко В.И.	156
Дубровина В.А.	167	Капралова О.С.	159
Е		Карлюк А.А.	186
Егорова А.В.	24, 68	Кваташидзе Р.Ю.	195
Ефимова И.С.	58, 196	Квиникадзе М.С.	190
Ж		Кетова Ю.В.	119
Жорник А.А.	171	Киракосян В.А.	190
Жукова Ю.П.	138	Козак Р.П.	191
Журавлев А.С.	39	Kozitsina A.N.	134
Журба К.С.	37	Коноваленко А.А.	53
З		Кононова А.Ю.	102
Загородний В.В.	91	Константинова К.І.	120
Зайцев В.Н.	7, 161, 163	Коренман Я.И.	73, 74, 77, 78, 85, 121, 122, 127, 157, 158
Запорожець О.А.	30, 52, 53, 120, 131, 160	Корецкий А.В.	63
Зарвигорова Т.И.	186	Коркуна О.Я.	71, 75
Зарума Д.Э.	38	Кормош Ж.О.	37, 136, 137, 145, 152, 176, 179
Захария А.Н.	39	Коробова О.В.	103
Захарків І.Б.	161, 162		

Корольчук С.І.	137, 176	Лозинська Л.В.	48
Корпан Я.І.	139	Лория Н.В.	189
Корсакова Н.В.	154	Лосев С.С.	49
Костенко Є.Є.	13, 46, 123, 128	Луговий К.С.	50
Кость М.В.	191	Лукашова М.С.	156
Котов А.Г.	87	Лялина Е.И.	178
Кравец Н.Н.	107	Ляшенко К.І.	82
Kravets I.A.	187	Ляшин Я.Є.	138
Красноперова А.П.	171		
Кривошеева О.А.	77, 78	М	
Криськів Л.С.	70	Мага І.М.	192
Крюк Т.В.	141	Магунов И.Р.	97
Кублановский В.С.	177	Мазлина М.А.	129
Кузнецова Е.О.	178	Мазур И.А.	66
Кулик А.Н.	41	Мазуренко Є.О.	139
Куликов А.Ю.	79, 106	Майкут О.М.	191
Куліченко С.А.	164	Малинка Е.В.	105, 117
Кульбака Є.В.	160	Malysheva N.N.	134
Купарадзе Д.М.	190	Мамій В.А.	84
Курочкін В.Д.	114	Мандзюк М.Г.	172
Кусельман И.И.	10	Мандзя О.Б.	191
Кухаренко І.П.	160	Маншилин В.И.	95, 98
Кучеренко Л.И.	80	Маслова Н.В.	127
		Матвійчук О.Ю.	179
Л		Matern A.I.	134, 187
Labuzova Yu.Yu.	67	Маурина Т.В.	56
Лавра В.М.	155	Мельник В.В.	173
Лаврека О.О.	170	Мешкова С.Б.	34
Ларук М.М.	89	Милюкин М.В.	193
Левчик В.М.	113, 162	Михалина Г.	31
Легенчук А.В.	104	Мілохов Д.С.	30
Лекомцев А.С.	92	Мокшина Н.Я.	73, 74, 77, 78, 127, 157, 158
Леоненко И.И.	24, 68	Монайкіна Ю.В.	51
Леонова Н.А.	47	Мостовая К.В.	149
Леонтъев Д.А.	21	Мострянська Н.М.	87
Линник Р.П.	30	Мусаева М.В.	168
Линник С.Л.	120	Мчедлов-Петросян Н.О.	183
Лобойченко В.М.	186		
Логинова Л.П.	183		

Н			
Назарова О.С.	86	Ридчук М.В.	103
Никитина Н.А.	183	Рогульский Ю.В.	41
Нужная Т.В.	15	Рокун А.М.	55
Нурисламова Т.В.	111	Романенко О.М.	114
О		Романов С.Н.	16, 56
Осипов А.В.	27	Романова Л.А.	19
Османова А.А.	180	Руднев В.А.	124
П		Рыбьянова Л.П.	107
Панов Д.А.	180	С	
Пантелеймонов А.В.	11, 140	Сабко В.Е.	107
Паньків Р.П.	191	Савчук Т.	137
Парасюк О.В.	145	Садырбаева Т.Ж.	166
Патаридзе Д.В.	190	Санникова Н.Ю.	121, 122
Паустовська А.С.	52	Сахнюк І.І.	81, 191
Петрова Т.В.	96	Селіванова Т.В.	143
Петрушина Г.А.	72, 83	Семенюк І.В.	108
Пикула Л.Ф.	141	Силинь Э.Я.	38
Писаревська С.В.	181	Симканич О.І.	194
Піскач Л.В.	145	Симонова Т.Н.	167, 168, 169
Ровар І.	188	Сиротчук О.А.	109
Подпрудников Ю.В.	107	Сирьк Е.А.	144
Полищук М.В.	182	Ситникова Ю.С.	105
Поліщук К.А.	53	Скринник М.М.	110
Пономаренко О.О.	54	Скрипинец Ю.В.	24, 68
Попова Л.А.	107	Скрябин Д.В.	96
Портна К.П.	51	Скрябина Л.Г.	95, 96, 98
Потапов С.В.	178	Сливка Н.	137
Пузырная Л.Н.	165	Смитюк Н.М.	197
Пуляев С.А.	173	Снигур Д.В.	58, 126
Пшинко Г.Н.	165	Spiru O.	188
Р		Стецик В.В.	17
Рабошвиль Е.В.	196	Стоянов А.О.	93, 97
Рахлицкая Е.М.	150, 170	Стоянова И.В.	93, 97
ReĽo M.	26	Студеняк Я.І.	138
ReņģeviĶov S.	26	Супрунович С.	137
Ренкевич А.Ю.	106	Сухан В.В.	160
Решетняк Е.А.	142, 151, 183	Суханов П.Т.	85, 121, 122, 127
		Сухарева О.Ю.	194

Сухарев С.М.	194	Цюпко Ф.І.	89
Сушко В.С.	52	Ч	
Т		Чеботарев А.Н.	39, 58, 82, 84, 125, 126, 149, 150, 170, 196
Тананайко О.Ю.	132, 139	Чеброва Е.А.	59
Татарин Н.А.	145	Черезова К.О.	178
Терлецкая А.В.	146	Черножук Т.В.	27
Тесляр Г.Ю.	71	Чернышёва О.С.	183
Тимошук О.С.	48	Чернявская А.Ю.	60
Титова Н.Н.	121, 122	Чибисова Т.В.	85, 127
Тішакова Т.С.	184	Чивирева Н.А.	93, 97
Ткаченко О.С.	140	Чмиленко Т.С.	42, 59, 60, 61, 62
Тодрадзе Г.А.	189	Чмиленко Ф.О.	42, 59, 60, 62, 135, 148, 197
Тодрадзе Т.Г.	190, 195	Чорний О.М.	62
Топоров С.В.	82	Чхетиани Н. А.	195
Трофимчук А.К.	100, 104, 144	Ш	
Трохименко А.Ю.	131	Шарішова П.	155
Тютюнник О.А.	154	Шаркова В.И.	150
У		Шевченко В.Н.	151
Уклеба М.Н.	195	Шепа І.Ю.	25, 26
Уланова Т.С.	111	Школьник Л.Д.	126
Ф		Шорманов В.К.	85
Федин А.В.	57	Щ	
Федорова М.А.	12	Щепина Н.Д.	63
Федотов А.Н.	169	Щербаков А.Б.	93
Френцель В.	112	Щербакова Т.М.	84
Х		Щербаченко М.Д.	82
Харченко С.Г.	156	Э	
Хиля О.В.	30	Экспериандова Л.П.	133
Химченко С.В.	147	Ю	
Холин Ю.В.	11, 140	Юрченко В.В.	107
Холмовой Ю.П.	182	Юрченко О.И.	27
Хома Р.Е.	18, 82	Юхно Г.Д.	171
Хромылёва О.В.	80	Якимчук М.В.	113
Худякова С.М.	148	Якубовська Г.Г.	43
Ц		Янович Д.В.	103
Цыганович Е.А.	144	Ятчишин Й.Й.	89
Цыганок Л.П.	72, 83, 143	Яценко Т.П.	52
Цюпко Т.Г.	12		

