

Наукова рада НАН України з проблеми “Аналітична хімія”
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України
Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
НВЛ “Хімотест”



СЕСІЯ
НАУКОВОЇ РАДИ З ПРОБЛЕМИ “АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ”

Наукова конференція
АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕКИ
ПРОДУКЦІЇ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА І
ПРОДОВОЛЬЧОЇ СИРОВИНИ. ПИТАННЯ
ПІДГОТОВКИ ФАХІВЦІВ ДЛЯ ВИПРОБУВАЛЬНИХ
ЛАБОРАТОРІЙ

Програма і матеріали

Одеса
22-26 травня 2006 р.

Шановні колеги!

Одесити раді вітати фахівців України й Молдови в галузі аналітичної хімії, хімічної діагностики, аналітичного контролю, моніторингу, аналітичної служби!

Сьогодні в Одесі працюють учні й наукові “хресники” відомих українських аналітиків: М.С. Полукетова, В.А. Назаренко, М.Ф. Захарії.

У наших спеціалізованих вчених радах захищали кандидатські й докторські дисертації аналітики з Москви й Ленінграда, Іркутська й Омська, Кишинєва й Вільнюса, Києва, Дніпропетровська, Харкова, Ужгорода. На різних наукових конференціях в Одесі виступали з доповідями блискучі хіміки-аналітики: І.П. Алімарин, А.К. Бабко, С.С. Гражулене, П.С. Гофман, Ю.О. Золотов, Ю.О. Карпов, М.П. Комарь, П.П. Кіш, Ю.С. Ляліков, А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький, Б.Я. Співаков, Ю.І. Усатенко, В.Т. Чуйко, І.О. Шевчук та інші. Обговорення доповідей “метрів” були справжньою школою для досвідчених фахівців, аспірантів, аналітиків-практиків.

Ми сподіваємося, що сесія Наукової ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія” буде змістовною, цікавою й корисною для всіх її учасників, – як ветеранів нашого професійного співтовариства, так і молодих вчених.

Від оргкомітету

В.П. Антонович

О.М. Захарія

ПРОГРАМА УСНИХ ДОПОВІДЕЙ

Вівторок, 23 травня 2006 р.

- 10⁰⁰-10¹⁵ *Відкриття сесії*
1. 10¹⁵-10⁴⁵ Некоторые особенности и методологические аспекты аналитической химии
Антонович В.П. (Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины)
2. 10⁵⁰-11¹⁰ Забезпечення арбітражної спроможності результатів вимірювань концентрацій забруднюючих речовин при здійсненні державного контролю за додержанням природоохоронного законодавства
Калініченко О.О., Черба О.В.
(Український науково-дослідний інститут екологічних проблем (УкрНДІЕП))
3. 11¹⁵-11³⁵ Оценка неопределенности результатов химического анализа по руководству EURACHEM/CITAC и традиционная концепция погрешностей
Логинова Л.П., Бойченко А.П.
(Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина)
4. 11⁴⁰-12⁰⁰ Расчет неопределенности при анализе почв методом атомной абсорбции
Измайлова Д.Н., Богdevич О.П. (Институт Геофизики и Геологии АН Молдовы)
- 12¹⁰-12³⁰ **ПЕРЕРВА**
5. 12³⁰-12⁵⁰ Применение фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды
Бланк А.Б., Андриющенко А.Ю., Шевцов Н.И., Штительман З.В., Глушкова Л.В.
(НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины)
6. 12⁵⁵-13¹⁵ Сучасний стан проблеми визначення фенолів в природній та питній водах
Кушевська Н.Ф., Воробйова Т.В., Терлецька Г.В.
(Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України)
7. 13²⁰-13⁴⁰ Контроль продукції харчової технології, біотехнології та об'єктів довкілля на вміст токсичних компонентів
Костенко Є.Є., Ганчук В.Д., Христіансен М.Г.
(Національний університет харчових технологій)
- 14⁰⁰-15⁰⁰ **ОБІД**
8. 15⁰⁰-15²⁰ Разработка и аттестация методики определения платины (0,2-0,8)%, палладия (0,5-2,0)%, рения (0,2-0,8)% в пробах катализаторов на алюминиевой основе атомно-эмиссионным с индукционной плазмой методом
Винокурова Е.К., Маншилин В.И.
(Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов)
9. 15²⁵-15⁴⁵ Про підготовку та професійне тестування персоналу випробувальних і калібрувальних лабораторій відповідно з вимогами міжнародного стандарту ISO 17025
Соломієнко В.П., Захарія О.М., Рожнов М.С., Голомовзий Є.М.
(НВЛ «ХІМТЕСТ», ДП «Одесстандартметрологія», НВІ «Укрметртестстандарт», Одеський національний університет ім. І.І. Мечнікова)
10. 15⁵⁰-16¹⁰ Організація кредитно-модульної системи викладання аналітичної хімії у контексті болонського процесу
Базель Я.Р., Балог Й.С., Воронич О.Г., Студеняк Я.І., Сухарева О.Ю., Шкумбатюк Р.С., Андрух В.А. (Ужгородський національний університет)
11. 16¹⁵-16³⁵ Підготовка фахівців для виробництва якісної й безпечної харчової та косметичної продукції
Васильєв В.П., Панченко Ю.В., Воронов С.А.
(Національний університет "Львівська політехніка")
12. 16⁴⁰-17⁰⁰ ІЧС аналіз в підготовці фахівців-аналітиків
Чагір Т.С. (Донецький національний університет)
- 17¹⁰-18³⁰ *Обговорення доповідей. Круглий стіл з питань викладання аналітичної хімії й підготовки фахівців в галузі аналітичного контролю*

Середа, 24 травня 2006 р.

Доповіді за матеріалами дисертаційних робіт

1. $10^{00}-10^{40}$ Твердофазная экстракция и хромато-масс-спектрометрическое определение ограниченно-летучих органических соединений водных систем
Милюкин М.В.
(Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины)
2. $10^{50}-11^{30}$ Застосування пероксидних похідних карбонових кислот у хімічному аналізі
Блажесівський М.Є. (Національний фармацевтичний університет)
3. $11^{40}-12^{00}$ Іонні асоціати нітрофенолів з основними поліметиноними барвниками у спектрофотометричному аналізі та іонометрії
Шкумбатюк Р.С., Базель Я.Р. (Ужгородський національний університет)
- 12¹⁰-12³⁰ **ПЕРЕРВА**
4. $12^{30}-12^{50}$ Люминесцентные свойства комплексов лантанидов с производными 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты и применение их в биоаналитической химии
Скрипинец Ю.В. (Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины)
5. $13^{00}-13^{20}$ Водорозчинні поліаміни як аналітичні реагенти
Терещенко О.В., Чмиленко Т.С., Жук Л.П., Мікуленко О.В., Чмиленко Ф.О.
(Дніпропетровський національний університет)
6. $13^{30}-13^{50}$ Тіопірондимеркаптиди як нові аналітичні форми осмію
Худякова С.М., Чмиленко Ф.О. (Дніпропетровський національний університет)
- 14⁰⁰-15⁰⁰ **ОБІД**
7. $15^{00}-15^{20}$ Фотометрическое определение йодид-ионов в виде ионного ассоциата йод-йодидных комплексов с катионокрасителем при использовании электрохимического окисления
Белик В.М., Дрозд А.В., Тишакова Т.С.
(Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна)
8. $15^{25}-15^{45}$ Підвищення чутливості, вибірковості та точності атомно-абсорбційних визначень
Юрченко О.І., Шкумат А.А., Титова Н.П.
(Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна)
9. $15^{50}-16^{10}$ Методы контроля содержания остаточных мономеров в сополимерных гидрогелях медицинского назначения
Самченко Ю.М., Косенко О.А., Покровский В.А., Герцюк М.Н., Ульберг З.Р.
(Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины)
10. $16^{15}-16^{35}$ Диференціювання оптичної густини в спектрофотометрії комплексів Cu, Zn, Co, Ni з 4-(2-піридилазо)-резорцином
Вищеревич І.В., Калініченко І.О.
(Институт колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського НАН України)
11. $16^{40}-17^{00}$ Азобарвники - реагенти для вольтамперометричного визначення цирконію та гафнію
Левицька Г.Д., Оршуляк О.О. (Львівський Національний Університет ім. І. Франка)
12. $17^{05}-17^{25}$ Кінетичне визначення аргентуму за реакцією окиснення фероїну пероксимоносульфатною кислотою
Гуменний М.І., Зінчук В.К. (Львівський національний університет ім. І. Франка)
13. $17^{30}-17^{50}$ Экстракционное извлечение, концентрирование и определение разнорядных комплексов некоторых платиновых металлов, цинка, молибдена с органическими основаниями и водорастворимыми экстрагентами
Симонова Т.Н., Гонтарь Е.С. (Донецкий национальный университет)
- 18⁰⁰-18³⁰ Обговорення доповідей

Четвер, 25 травня 2006 р.

1. $10^{00}-10^{20*}$ Метрологические характеристики гибридного электротермического атомно-абсорбционного метода определения следов металлов
Мещанинова Н.В., Алемасова А.С. (Донецкий национальный университет)
2. $10^{25}-10^{45*}$ Тест-оцінка антиоксидантної активності чаїв та червоних вин за допомогою твердофазного реагенту та її кореляція із загальним вмістом поліфенолів
О.А.Запорожець, О.А. Крушинська
(Київський національний університет ім. Т. Шевченка)
3. $10^{50}-11^{10*}$ Визначення фосфоровмісних добрив, інсектицидів та продуктів їх розкладу у водах методами твердофазної спектрофотометрії та ВЕРХ
Запорожець О.А., Качан І.А., Єгоров О.А., Іванько Л.С.
(Київський національний університет ім. Т. Шевченка)
4. $11^{15}-11^{35}$ Силикагель с привитыми 1,3,4-тиодиазол-2-тиольными группами – новый перспективный сорбент для анализа металлов
Трофимчук А.К., Бойченко И.Н., Лосев В.Н.
(Киевский национальный университет им. Т. Шевченко)
5. $11^{40}-12^{00}$ Влияние природы растворенной соли на кристаллизационное определение общей минерализации природной воды
Експериандова Л.П., Щербаков И.Б.
(ГНУ «НТК “Институт монокристаллов”» НАН Украины)
- $12^{10}-12^{30}$ **ПЕРЕРВА**
6. $12^{30}-12^{50}$ Сопоставление результатов определения алюминия в сточных водах с помощью трех методик
Васюков А.Е., Дегтярева Л.Ф., Уberman В.И., Никитина С.В.
(Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем)
7. $12^{55}-13^{15}$ Исследование распределения элементов в слитке сплава Zr1%Nb и годовых кольцах дерева на выпущенном в атмосферу пучке протонов
Левенец В.В., Шур А.А., Омельник А.П., Диордица В.А., Усиков Н.П., Зац А.В.
(Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ)
8. $13^{20}-13^{40}$ Т-2 токсин та його аналоги. Актуальні проблеми якісного та кількісного визначення у сільськогосподарській сировині
Писарева І.В., Писарев Є.О., Темертєй Г.Г.
(Центр контролю якості продукції Українського науково-дослідного інституту спирту та біотехнології харчових продуктів)
- $14^{00}-15^{00}$ **ОБІД**
- $15^{00}-16^{30}$ Виступи членів Ради з короткими звітами
- $16^{30}-17^{30}$ Обговорення стендових доповідей
- $17^{30}-18^{00}$ Загальна дискусія

* - За матеріалами кандидатських дисертацій

ПРОГРАМА СТЕНДОВИХ ДОПОВІДЕЙ

1. Определение консервантов и антиоксидантов с использованием сенсibilизированной люминесценции Tb(III)
Бельтюкова С.В., Теслюк О.И., Ливенцова Е.О.
(Одесская национальная академия пищевых технологий)
2. Ультразвуковая обработка водных проб с целью устранения влияния растворимых органических веществ на тест-определения тяжёлых металлов
Бланк А.Б., Експериандова Л.П., Панталер Р.П., Гудзенко Л.В., Ивкова Т.И.
(ГНУ «НТК “Институт монокристаллов”» НАН Украины)
3. Спектрофотометричне визначення іонів осмію(IV) в складних об'єктах з використанням конго червоного
Бонішко О.С., Врублевська Т.Я., Звір О.Я. (Львівський національний університет ім. І.Франка)

4. Пробірна плавка для вилучення благородних металів із об'єктів, що містять тугоплавкі компоненти
Воропас В.О., Чмиленко Ф.О. (Дніпропетровський національний університет)
5. Индикаторные трубки на основе катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17-8 для твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения хрома(VI) в водах
Гузенко Е.М., Чеботарёв А.Н. (Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова)
6. Аналітичне застосування амперометричного дослідження взаємодії катіонів з діетилдитіокарбамінатом на фоні галогенідів
Демид А.Є., Ахметшин А.Г.
(Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка)
7. Извлечение некоторых медицинских изотопов методом сверхкритической флюидной экстракции
Довбня А.Н., Бочаров В.А., Цымбал В.А., Масалитин Н.Д., Шахов Д.Ю.
(НПК «Ускоритель» Национального научного центра «Харьковский Физико-Технический Институт» НАН Украины)
8. Установка для сверхкритической флюидной экстракции
Довбня А.Н., Масалитин Н.Д., Цымбал В.А., Шахов Д.Ю.
(НПК «Ускоритель» Национального научного центра «Харьковский Физико-Технический Институт» НАН Украины)
9. Ионы лантанидов – реагенты для люминесцентного определения биологически-активных веществ
Егорова А.В. (Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины)
10. Кондуктометричне визначення ступеня гідролізу поліакриламід
Заврина С.В., Коробова І.В., Чмиленко Ф.О. (Дніпропетровський національний університет)
11. Визуально-тестовое определение никеля(II) в питьевой воде
Запорожец О.А., Смык Н.И., Нужная О.В., Калиниченко Е.В.
(Киевский национальный университет им. Т. Шевченко)
12. Визначення Cd(II) та Cu(II) у водах методом твердофазної атомно-абсорбційної спектрометрії з електротермічною атомізацією
Запорожець О.А., Іщенко М.В., Сучова К.О.
(Київський національний університет ім. Т. Шевченка)
13. Прямой атомно-абсорбционный анализ оксидов тугоплавких металлов высокой чистоты
Захария А.Н., Чеботарев А.Н. (Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова)
14. Основные объекты анализа и определяемые компоненты в пищевых продуктах (на примере Харьковской области)
Зверева Л.В., Васюков А.Е. (Харьковская областная СЭС)
15. Спектрофотометрическое определение содержания активирующих добавок европия и церия во фтороалюминате лития – стронция
Ивкова Т.И., Гайдук О.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б.
(НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины)
16. Исследование закономерностей разделения органических соединений на гидроксилпатите кальция методом ВЭЖХ
Исаенко Е.Э. (Украинский государственный химико-технологический университет)
17. Применение флокулянтов при очистке сточных вод городских молокозаводов
Кельина С.Ю. (Национальный университет кораблестроения им. адм. Макарова)
18. Люминесцентное определение празеодима с использованием новых аналитических форм
Кирияк А.В., Мешкова С.Б. (Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины)
19. Определение ртути в почвах, донных отложениях и осадках сточных вод методом атомно-флуоресцентной спектроскопии
Коваленко М.С., Калиниченко Е.А., Кулак С.А.
(Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем)
20. Проблеми визначення мікроелементного складу нафти та нафтопродуктів
Колодяжний А.В., Ковальчук Т.Н., Антонович В.П.
(ОАО «Лукойл – Одесский нефтеперерабатывающий завод»)
21. Нові аналітичні форми на основі іонних асоціатів для визначення диклофенаку та аспірину
Кормош Ж.О., Гунька І.П., Лагановський А.В., Базель Я.Р.
(Волинський державний університет ім. Лесі Українки)
22. Екстракційно-фотометричне визначення осмію та рутенію з основних барвників
Кормош Ж.О., Корольчук С.І., Базель Я.Р.
(Волинський державний університет ім. Лесі Українки)
23. Синтез і застосування в візуальному тестовому аналізі гібридного матеріалу на основі кремнезема і ксиленолового оранжевого з підвищеною гідролітичною стійкістю
Корнеев С.В., Холин Ю.В. (Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина)
24. Роль аналітичної хімії у підготовці фахівців з контролю якості харчової продукції
Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М. (Національний університет харчових технологій)

25. Об опыте предоставления последипломных образовательных услуг для персонала аналитических лабораторий
Логинова Л.П., Решетняк Е.А., Спирина С.В.
(Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина)
26. Методологія аналітичної хімії гідрофільних органічних сполук у вигляді дериватів фізико-хімічними методами
Мага І.М. (Ужгородська прикордонна державна контрольно-токсикологічна лабораторія)
27. Блок-схема, як структурно-інформаційний елемент кредитно-модульної системи викладання дисципліни “Аналітична хімія”
Малахова Н.М., Чеботарьов О.М., Зайцев В.М.
(Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова)
28. Определение ципрофлоксацина в сточных водах фармпредприятий
Малинка Е.В., Бельтюкова С.В., Бойченко В.Д.
(Одесская национальная академия пищевых технологий)
29. Поведінка трикомпонентних систем на основі полівінілпіролідону в середовищі електролітів
Маторіна К.В., Чмиленко Т.С., Мікуленко О.В., Чмиленко Ф.О.
(Дніпропетровський національний університет)
30. Протонування метилен-біс-тіогліколят-іона в розчинах KCl
Мельник В.В., Бочаров В.О., Корнус І.В.
(Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна)
31. Розробка та атестація атомно-абсорбційного визначення цинку в глинах, які застосовують в гуманній та ветеринарній медицині
Мельник В.В., Корнус І.В. (Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна)
32. Контроль якості та вмісту полімеру медичного призначення – полівінілпірролідона і його лікарських препаратів
Мікуленко О.В., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О.
(Дніпропетровський національний університет)
33. Диметилхлорсиланаэросил как полифункциональный сорбент для разделения микроколичеств элементов подгруппы алюминия
Рахлицкая Е.М., Чеботарев А.Н. (Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова)
34. Атомно-абсорбційне та фотометричне визначення металів, що входять до складу антидетонаційних присадок, в бензинах
Рокун А.М. (Донецький національний університет)
35. Дослідження редокс-реакцій купруму (III) з основними барвниками
Рушак М.М., Балог Й.С. (Ужгородський національний університет)
36. Пробопідготовка з комбінованою дією ультразвукового та мікрохвильового випромінювання в аналізі харчових продуктів
Сидорова Л.П., Бохан Ю.В., Бакланов О.М., Чмиленко Ф.О.
(Дніпропетровський національний університет)
37. Снижение опасности экстрагентов при извлечении и определении германия в продуктах переработки природных и промышленных объектов
Симонова Т.Н., Федотов А.Н. (Донецкий национальный университет)
38. Идентификация и определение хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов в мышечных тканях рыб методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии
Скринник М.М., Милукин М.В.
(ЗАО “Трудовой коллектив Киевского предприятия по производству бактериальных препаратов “Биофарма”)
39. Оптичні газові сенсори летких аміносполук
Студеняк Я.І., Ляшин Я.Є. (Ужгородський національний університет)
40. Комплексні сполуки металів з органічними похідними гідразину в моніторингу довкілля
Сухарев С.М., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю. (Ужгородський національний університет)
41. Сорбция металлов на поверхности силикагелей с дитиокарбаминатной группой, закрепленной различными способами
Трофимчук А.К., Лещенко В.Н., Андрианова Е.Б., Легенчук А.В.
(Киевский национальный университет им. Т. Шевченко)
42. Деякі аспекти екологічного виховання при вивченні аналітичної хімії
Федорченко Ю.М. (Запорізький національний технічний університет)
43. Создание стандартных образцов состава современных препаратов пестицидов
Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н. (СКТБ с ОП ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины)
44. Диспропорціонування йоду трийодиду калію в присутності деяких благородних металів і використання цього явища в електротитриметрії
Ярошенко М.В., Новохатько О.В., Федорова Н.Г., Супрунович В.І.
(Український державний хіміко-технологічний університет)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Антонович В.П.

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

Аналитическая химия - один из классических разделов химии. Во многих вузах есть кафедры аналитической химии, по этой специальности защищают докторские и кандидатские диссертации. Во всем мире издаются химико-аналитические журналы, число которых постоянно увеличивается, проводят общенаучные и специализированные конференции. Аналитики востребованы в разных областях науки (от биологии до археологии), обеспечивают мониторинг окружающей среды, контроль качества промышленной, пищевой, фармацевтической продукции, биомедицинскую диагностику и др.

Тем не менее, уже давно в международном химико-аналитическом сообществе выражают тревогу “в связи с тем, что химики-аналитики чувствуют себя обиженными на всех химических факультетах” (Г. ден Буфф); неопределенностью того, “кто в будущем будет развивать аналитическую химию и будет ли она развиваться на химических факультетах или даже вообще химиками” (Т. Айзенхауэр). На административно-руководящем уровне прикладную аналитику (аналитический контроль, аналитическую службу) рассматривают, как правило, в качестве вспомогательно-обслуживающей сферы. Перечень неадекватных оценок аналитической химии в современном обществе можно продолжить. Если отказаться от поиска “внешних врагов”, то следует признать одной из основных причин такой ситуации недостаточное внимание аналитиков к методологическим вопросам своей науки. Знание и постоянное руководство методологией аналитической химии, основными принципами химико-аналитического исследования должно позволить аналитику (зав. кафедрой вуза или отдела аналитической химии НИИ, начальника ЦЗЛ или инженеру) постоянно осознавать себя испытателем, создающим или реализующим средства получения достоверной информации о химическом составе и природе веществ, что, в конечном итоге, можно охарактеризовать получением нового знания.

На необходимость обсуждения методологических вопросов аналитической химии давно обращал внимание Ю.А. Золотов (1992 г.). В дефинициях нашей науки, рекомендованных в 1993 г. Федерацией европейских химических обществ и сформулированных Ю.А. Золотовым (ЖАХ, 2005, т. 60, №10, с. 1013), акцентировано внимание на общую методологию определения химического состава вещества.

Здесь рассмотрены лишь некоторые методологические вопросы аналитической химии, по которым продолжают дискуссии в сообществе аналитиков. Общеизвестно понимание аналитики как междисциплинарной науки, в которой разные специалисты (химики, физики, прибористы, программисты, метрологи, экологи, технологи, токсикологи) озабочены главной целью - получением знания о химическом составе и природе веществ, обеспечением достоверности и надежности результатов соответствующих анализов. Не вызывает возражений тезис о том, что аналитическая химия выступает теоретической основой химического анализа, аналитического контроля, аналитической службы. Но по ряду вопросов “консенсус” так и не достигнут:

- можно ли считать синонимами термины “аналитическая химия”, “аналитика”, “аналитические науки”?
- корректно ли методику определения называть методикой измерения?
- правильно ли считать аналитическую службу частью науки аналитической химии?
- фундаментальная или прикладная наука аналитическая химия?

Ключевым представляется ответ на последний вопрос. Если без оговорок и эвфемизмов признать аналитику прикладной наукой, то многие вопросы перестанут казаться принципиально важными.

Для развития аналитической химии определяющую роль играли и продолжают играть практические задачи, которые ставят естественные и технические науки, промышленность, геология, экология, фармация, медицина и т.д. Арсенал методов аналитической химии, включая их теоретические основы и аппаратное оформление, создавали (за редким исключением) не аналитики, а представители других наук.

Признание прикладного характера аналитической химии не только не исключает, а скорее стимулирует развитие общих теоретических основ нашей науки, в том числе химико-метрологических, отдельных ее методов, поиск принципиально новых подходов и способов решения как традиционных, так и

нових задач установлення хімічного складу.

Міждисциплінарний характер аналітичної хімії, її постійна опікуність рішенням нових задач всіх сфер суспільства дозволяють вважати цю науку не просто розділом хімії, а багатограним самостійним соціальним інститутом. Тут доречно аналогія з медициною, яка включає не тільки лікувальну практику, але й такі фундаментальні науки, як фізіологія, генетика, біохімія.

При такому розумінні аналітичної хімії не викликає заперечень включення в неї аналітичної служби, яка, вирішуючи рутинні задачі, тим не менше отримує нові знання про відповідності (або невідповідності) складу контролюваних об'єктів вимогам технологів, екологів, матеріалознавців. В лабораторії Водоканалу г. Одеси щодня аналізують як би одну й ту ж дністровську воду, не знаючи кожного разу, відповідає вона вимогам СанПіна. Чому результати таких аналізів не можна вважати новим знанням?

Принципальним наслідком визнання прикладного характеру аналітичної хімії потрібно вважати обов'язкове керівництво загальними методологічними принципами цієї науки всіма аналітиками, як створюючими нові методи аналізу, так і реалізуючими їх на практиці. Для аналітика важливо розуміння необхідності постійного оновлення знань не тільки університетського курсу аналітичної хімії, але й принципів роботи використовуваних приладів, особливостей технології виробництва аналізованих їм матеріалів, фізико-хімічних властивостей визначуваних компонентів.

Аналітик повинен бути постійно опікуним внутрішнім і зовнішнім контролем якості результатів своїх вимірювань, обґрунтуванням достовірності отримуваних даних. Обов'язковим елементом багажу знань аналітика повинна стати хімічна метрологія, що необхідно для предметного обговорення результатів аналізу з колегами, адміністраторами, чиновниками контролюючих органів.

Знання специфіки і методології аналітичної хімії обов'язково для кожного аналітика, як отримавшого базове хіміко-аналітичне формування, так і не маючого його. Останнє особливо важливо, так як для аналітика в цілому, особливо для аналітичної служби, характерно масштабне залучення різнопрофільних спеціалістів (органіків, фізиків, лікарів і т.д.).

Аналітик, як теоретик, так і практик, повинен бути готовим до рішення нових нестандартних задач, виникаючих в суспільстві. Методологія аналітичної хімії передбачає обов'язкове творчесть аналітика, постійну актуалізацію знань в своїй і суміжних областях, усвідомлення особистої відповідальності за якість результатів аналізу. Тільки тоді аналітиків перестануть вважати обслуговуючим персоналом, а до аналітичної хімії на адміністративно-керівному рівні будуть відноситися адекватно її ролі в сучасному суспільстві.

ОРГАНІЗАЦІЯ КРЕДИТНО-МОДУЛЬНОЇ СИСТЕМИ ВИКЛАДАННЯ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ У КОНТЕКСТІ БОЛОНСЬКОГО ПРОЦЕСУ

Базель Я.Р.^{1,2}, Балог Й.С.^{1,3}, Воронич О.Г.¹, Студеняк Я.І.¹, Сухарева О.Ю.¹, Шкумбатюк Р.С.¹, Андрух В.А.²

¹Ужгородський національний університет, 88000 м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; bazel1956@mail.ru;

²Університет Павла Йозефа Шафарика, Кошице, Словаччина;

³Вища школа в Ніредьгазі, Угорщина

Підписання Україною положень Болонської конвенції та входження до числа країн учасників Болонського процесу робить необхідними суттєві зміни в організації навчального процесу у вищій школі. Таке реформування вищої школи передбачає проведення цілого ряду організаційних заходів, серед яких відзначимо найголовніші:

- створення єдиного європейського освітнього та наукового простору;
- введення тристадійної системи вищої освіти (бакалавр BSc – магістр MSc – доктор філософії PhD) у всіх галузях знань;
- запровадження системи акредитації підготовки фахівців вказаних рівнів;
- встановлення адекватності номенклатури спеціальностей та спеціалізацій;
- усунення перепон щодо мобільності всіх учасників освітнього та наукового простору;

- використання єдиної системи кредитних одиниць ECTS (European Community Course Credit Transfer System) як уніфікованого стандарту.

Безумовно, вирішення всіх вказаних завдань є для вітчизняної вищої школи справою новою, непростою, тривалою. Але й зараз можна говорити про реальність впровадження кредитно-модульних навчальних технологій вже в найближчий час. Це обумовлено широким використанням в багатьох вузах модульно-рейтингових технологій [1-3]. Проте система ECTS передбачає більш глибоке реформування змісту навчального процесу. Так, при підготовці фахівців у галузі хімії навчальні програми мають містити як “основні” (обов’язкові для студентів), так і “допоміжні” курси (за вибором студентів). Останні домінують при підготовці фахівців 2 та 3 ступенів (MSc, PhD).

Важливим завданням кафедр українських вузів, які опікуються викладанням аналітичної хімії, вже в найближчий час стане обґрунтування кількості кредитів базового курсу “Аналітична хімія” та підготовка привабливих для студентів спеціальних курсів. Кількість кредитів, що отримуються за вивчення певного курсу, є важливим моментом для обох учасників навчального процесу. Для кафедри – це доказ важливості її дисциплін, кількість годин щотижневого навантаження (лекції, семінари, лабораторні тощо). Для студентів – це, окрім розуміння важливості даного предмету та здобутих знань чи навичок, ще й необхідність формування потрібного числа кредитів (переважно 60 кредитів за семестр) для успішного здобуття вибраної у вузі спеціальності.

Автори вбачають тут певну проблему, яка випливає з наступного. В класичних університетах, що займаються підготовкою хіміків та викладачів хімії, аналітична хімія, безумовно, є самодостатньою фундаментальною дисципліною. Проте в останні роки все частішими є питання та проблеми відносно змісту основного та спеціальних курсів аналітичної хімії, а також підходів щодо підготовки хіміків-аналітиків. В багатьох спеціалістів (фізики, біологи, екологи, навіть хіміки!) сформувались уявлення, що завдання реальних аналізів можна вирішити і без участі спеціалістів-аналітиків. Деякі з них навіть вважають, що аналітична хімія як фундаментальна наука вичерпала себе, не є самодостатньою і мало потрібна для становлення спеціалістів, що працюють в сфері контролю чи моніторингу. При обговоренні цих проблем необхідно враховувати зміни та тенденції розвитку науки і технологій. Втрачають свою роль в аналітичному контролі методи кількісного хімічного аналізу (гравіметрія, титриметрія, газовий аналіз). За різними оцінками вони не перевищують 5-10% в частці важливіших методів аналітичного контролю. Більшість сучасних методів аналізу (ААС, АЕС, ЯМР-, оже-, мас-спектроскопія, радіоаналітичні методи тощо) базуються на зовсім інших (“нехімічних”) теоретичних уявленнях. Тому в багатьох вузах важливіші методи аналітичної хімії можуть вивчатись на інших кафедрах (хроматографія – органічної хімії, спектроскопічні методи аналізу – неорганічної чи фізичної хімії), або навіть на інших факультетах. В той же час вважаємо за неприпустиме перетворення теоретичної основи аналітичної хімії в “суху” схему описових методик. В методологічному плані важливо знайти оптимальне співвідношення хімічних, фізико-хімічних і фізичних методів аналізу в курсі аналітичної хімії. Йдеться перш за все про зменшення частки класичних хімічних методів аналізу і збільшення фізико-хімічних і фізичних методів. В той же час чимало викладачів цілком справедливо вважають, що вивчення основ класичного хімічного аналізу є надзвичайно важливим для формування хімічної грамотності студентів і, як наслідок, висококваліфікованого фахівця – аналітика, еколога, експерта тощо.

В доповіді, як приклад, приводиться кредитно-модульна система організації навчального процесу на кафедрах аналітичної хімії Ужгородського національного університету, університетів у Дебрецені, Ниредьгазі (Угорщина) та Павла Йозефа Шафарика в Кошице (Словачія).

1. Базель Я.Р., Балог Й.С., Воронич О.Г., Студеняк Я.И., Сухарева О.Ю. Модульная система преподавания аналитической химии в университете // Всероссийская конф. “Актуальные проблемы аналитической химии”: Тезисы докл.- Т.2.- М.: 2002.- с.119-120.
2. Базель Я.Р., Балог Й.С., Андрух В.А. Стан та особливості викладання аналітичної хімії в університетах країн Карпатського Євросоюзу // Актуальні проблеми аналітичної хімії: Матеріали Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми Аналітична хімія». - Ужгород, 2003. - с. 89.
3. Базель Я.Р. Деякі проблеми викладання аналітичної хімії в університеті // Сесія Наукової Ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія”.- Дніпропетровськ, 2004.- с. 8-9.
4. Базель Я.Р., Балог Й.С., Андрух В.А. Деякі проблеми та особливості викладання аналітичної хімії в університетах країн Карпатського Євросоюзу // Науковий вісник Ужгородського університету, серія хімія, випуск 9. - 2003. - с. 3-12.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДИД-ИОНОВ В ВИДЕ ИОННОГО АССОЦИАТА ЙОД – ЙОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНОКРАСИТЕЛЕМ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Белик В.М., Дрозд А.В., Тишакова Т.С.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
61077, г. Харьков, пл. Свободы, 4; drozd@univer.kharkov.ua*

Задача повышения чувствительности и селективности определения йодид-ионов актуальна при мониторинге содержания йода в объектах окружающей среды, биообъектах и при определении отдельных химических форм йода. Это подтверждается действующими на Украине международными и национальными программами профилактики йододефицитных заболеваний, предметом которых являются проблемы йододефицита и физиологическая роль йода. Также определение соединений йода в грунтах как маркеров углеводных залежей востребовано при поиске месторождений нефти и газа. Однако подавляющее большинство объектов анализа одновременно с йодидами содержит соединения брома, который требует повышения селективности, особенно при определении малых концентраций йодида. Решение такой задачи возможно с привлечением нескольких физико-химических методов. При определении галогенид-ионов такими методами могут быть электрохимические (особенно кулонометрия) и оптические (спектрофотометрия и спектрофлуориметрия).

Обсуждается возможность экстракционно-фотометрического определения йодида в виде ионного ассоциата с катионным красителем бриллиантовым зеленым. Известно, что методикам определения йодида и бромидов в виде ионных ассоциатов характерна очень высокая чувствительность, которая почти на порядок превышает чувствительность определения по реакции галогенирования органических реагентов.

Для одной из таких методик, опубликованной в 90 гг., проверена селективность определения йодид-ионов в присутствии бромид-ионов. Установлено, что при определении йодидов в виде ионного ассоциата с бриллиантовым зеленым при экстракции в смешанный растворитель CCl_4 - CHCl_3 (8:1) предельная концентрация бромидов в растворе составляет $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а коэффициент селективности определения йодида составляет около 40.

Предлагается новая концепция методики определения йодида в виде ионного ассоциата после электрохимического окисления. Экспериментально установлено, что ионный ассоциат йод-йодидных комплексов с бриллиантовым зеленым экстрагируется в неполярные растворители. Методика включает электрохимическое окисление йодидов до йодатов, экстракционное удаление примесей брома, восстановление йодатов в избытке йодидов до йод-йодидных комплексов и экстракцию последних в нейтральный растворитель с бриллиантовым зеленым. Стехиометрическое электрохимическое окисление увеличивает чувствительность определения йодидов в три раза. Ассоциат йод - йодидных комплексов характеризуется более высокой константой экстракции, что расширяет рабочую область методики в сторону меньших концентраций.

Изучено влияние бромид-ионов на электрохимическое окисление йодид-ионов до йодат-ионов при совместном присутствии.

Приводятся результаты определения йодидов в модельных смесях. Погрешность определения составляет 5-7%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСЕРВАНТОВ И АНТИОКСИДАНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЬ(III)

Бельтюкова С.В., Теслюк О.И.*, Ливенцова Е.О.

*Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса, ул. Канатная, 112
*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
г. Одесса, Люстдорская дорога, 86; antonovich@te.net.ua*

В последнее время ионы лантанидов широко используются в качестве люминесцентных маркеров при определении лекарственных препаратов, как в различных биологических жидкостях, так и для их люминесцентного детектирования после хроматографического выделения. Лантанидный люминесцентный зонд находит применение в исследованиях биологических систем, в иммунофлуоресцентном ана-

лизе, в волоконно-лазерной диагностике.

Нами показана возможность использования сенсibilизированной люминесценции ионов тербия (III) для определения некоторых консервантов (дегидрацетовой кислоты) и антиоксидантов (полифенольных соединений) в пищевых продуктах. Дегидрацетовая кислота по антисептическому действию значительно эффективнее таких консервантов как сорбиновая и бензойная кислоты, и находит применение для защиты таких пищевых продуктов, как яблочный сок, сыры, маргарины, выпечные изделия, желе, повидло, свежие овощи и фрукты, а также в виноделии. Весьма важна роль и антиоксидантов, к которым относятся различные полифенольные соединения, в частности галловая кислота и её эфиры, которые препятствуют прохождению процессов окисления ряда веществ, в связи с чем они применяются в пищевой промышленности для консервирования продуктов животного происхождения. Эти соединения находятся также в различных лекарственных препаратах растительного происхождения, в винах, коньяках и чае.

Существующие методики определения консервантов и антиоксидантов в пищевых продуктах отличаются длительной процедурой пробоподготовки, требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры. В то же время сорбционные методы, в том числе и метод тонкослойной хроматографии, позволяющие достаточно экспрессно и эффективно проводить разделение сложных смесей веществ, являются весьма перспективными вариантами тест-определения различных соединений.

Нами установлено, что сенсibilизированная люминесценция иона Tb(III) в присутствии дегидрацетовой кислоты и полифенольных соединений сохраняется на твердых матрицах – ксерогеле, модифицированном ионами Tb(III) и пластинках для ТСХ. Найдены оптимальные условия сорбции препаратов (время сорбции, количество ионов Tb(III) на сорбенте, кислотность раствора, количество сорбента, время и температура высушивания сорбата). В случае хроматографического определения дегидрацетовой кислоты раствор подвергали предварительной ультразвуковой обработке. В качестве проявляющего раствора использовали смесь хлорида Tb(III) с неионогенным поверхностно-активным веществом Твин-80. Предел обнаружения ДГК составляет 0,01 мкг/мл. При определении полифенольных соединений в винах и чае на модифицированном ксерогеле предел обнаружения составляет 0,002 мкг/мл.

ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРОКСИДНИХ ПОХІДНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ У ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

Блажеевський М.Є.

*Національний фармацевтичний університет
61002, м. Харків, вул. Пушкінська, 53; kabachny@ukrfa.kharkov.ua*

Робота присвячена дослідженню аналітичних можливостей використання пероксидних похідних карбонових кислот у хімічному функціональному аналізі. Теоретично обґрунтований вибір реагента та оптимальних умов здійснення кількісного окиснення у водному середовищі різноманітних за природою нуклеофільних і електрофільних функціональних груп органічних сполук. Установлено, що кінетика та механізм реакцій пероксикислотного окиснення сульфуровмісних сполук (тіоалкоголів, аліфатичних та гетероциклічних тіоетерів, дисульфурових похідних тощо) підпорядковується загальним закономірностям специфічного кислотно-основного каталізу. Показані можливості та переваги застосування реакцій пергідролізу (ацилюючих сполук з гідроген пероксидом в лужному середовищі) та високочутливих хемілюмінесцентних реакцій, в яких як проміжні продукти утворюються високо реакційноздатні пероксидні похідні карбонових кислот, а також реакцій пероксикислотного окиснення у практиці хімічного аналізу сульфуро- та(або) нітрогеновмісних органічних сполук тощо. Отримані результати розширюють відомості про окисдаційні та електрофільні, а також нуклеофільні властивості пероксидних похідних карбонових кислот, а відтак сфери застосування методу пероксикислотного окиснення та його значення в аналізі органічних сполук за функціональними групами.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ В АНАЛИЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Бланк А.Б., Андриющенко А.Ю., Шевцов Н.И., Штителъман З.В., Глушкова Л.В.

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
Харьков 61001, просп. Ленина, 60; blank@isc.kharkov.com

На примерах определения примесного состава графитового порошка – коллектора примесей в микро-спектральном анализе, а также почв и иодида цезия для сцинтилляционных монокристаллов показана эффективность фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров с применением спектрографа ДФС-8 и измерительного комплекса с программным обеспечением, разработанных лабораторией прикладной спектроскопии Института радиоэлектроники (ИРЭ) НАН Украины. Измерительный комплекс состоит из следующих основных блоков: плат линейных приборов с зарядовой связью – ПЗС фотоприемников; плат аналого-цифровых преобразователей; платы синхронизации и управления; базового компьютера.

Главными преимуществами фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров по сравнению с их фотографической регистрацией является исключение трудоемких и длительных операций обработки и фотометрирования фотопластинок, а также экономия средств, затрачиваемых на их приобретение. Метрологические характеристики методик с применением этих двух методов сравнимы, а в ряде случаев фотоэлектрическая регистрация обеспечивает более низкий уровень случайных погрешностей (при незначимости систематических погрешностей) и более низкие значения пределов обнаружения.

Пределы обнаружения примесей в графитовом порошке,
полученные с регистрацией на фотопластинке и фотодиодной линейке, мас. %.

| Элемент | λ , нм | Фото- пластинка | Линейка | Элемент | λ , нм | Фото- пластинка | Линейка |
|---------|----------------|--------------------|-------------------|---------|----------------|--------------------|-------------------|
| Al | 308.2 | $2 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^{-6}$ | Cd | 326.1 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| Ca | 317.9 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | Sn | 283.9 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ |
| Si | 251.6 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | As | 286.0 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| Mg | 279.5 | $5 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | Pb | 283.3 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $8 \cdot 10^{-5}$ |
| Cu | 324.7 | $1 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ | Sb | 252.8 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| V | 318.5 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | Zn | 328.2 | $3 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| Fe | 302.05 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | W | 294.6 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| Co | 341.2 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | Hf | 301,2 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $7 \cdot 10^{-4}$ |
| Mn | 279.4 | $1 \cdot 10^{-5}$ | $3 \cdot 10^{-6}$ | Mo | 317.0 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| Ni | 305.07 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | Nb | 309.4 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-4}$ |
| Cr | 284.3 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | Ta | 268.5 | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ |
| B | 249.7 | $1 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | Zr | 327.3 | $5 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| Bi | 306.7 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | Ag | 328.0 | $1 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ |

Приведенные в таблице сравнительные оценки пределов обнаружения примесей (C_{\min}) в графитовом порошке с регистрацией спектров на фотопластинке и при помощи фотодиодной линейки для ряда элементов близки друг другу; для Ag фотоэлектрическая регистрация позволила снизить C_{\min} в 5 раз, для Mn – в 3 раза, для Al, Ca, Si, Mg, Cu, Ni, B, Bi, Sn, Hf, Mo, Nb, Ta, Zr – в 1.5...2.5 раза.

Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории прикладной спектроскопии ИРЭ НАН Украины А.Д. Егорову, С.А. Егорову и Е.В. Здор за помощь в освоении разработанного ими измерительного комплекса.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА ВОДНЫХ ПРОБ С ЦЕЛЬЮ УСТРАНЕНИЯ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

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

*ГНУ «НТК “Институт монокристаллов”» НАН Украины,
Харьков, 61001, просп. Ленина, 60; eksperiaand@isc.kharkov.com*

Ультразвук (УЗ) применяют в аналитической практике для интенсификации протекания реакций, диспергирования смесей, дегазации растворов, а также для разрушения растворимых органических веществ, которые препятствуют получению неослабленного аналитического сигнала. В последнем случае обработка проб УЗ была использована, в частности, при определении тяжёлых металлов атомно-абсорбционным методом [1] в пищевых продуктах, поваренной соли и рассолах, рентгенофлуоресцентным методом [2] в природных и сточных водах, а также при спектрофотометрическом определении селена в природных водах [3]. В тест-анализе предварительная ультразвуковая обработка проб, по-видимому, не применялась.

Нами найдены оптимальные условия разрушения УЗ гуминовых веществ (ГВ) перед тест-определением ионов марганца или железа в природных водах. Обработку природной воды УЗ (с частотой 22 кГц) проводили при непосредственном контакте УЗ-датчика и исследуемого раствора. Определение марганца основано на его катализирующем действии на реакцию окисления малахитового зелёного периодатом; в результате происходит обесцвечивание красителя и проявляется розовая окраска родамина 6Ж, заранее введённого в реакционную смесь. Аналитическим сигналом является время появления окраски на индикаторной плёнке. Определение железа(II, III) основано на визуальном сравнении со стандартной шкалой окраски пенополиуретана после сорбции на нём комплекса, полученного в результате реакции Fe(II) с батофенантролином в присутствии аскорбиновой кислоты.

Об эффективности разрушения ГВ судили по значению аналитического сигнала в зависимости от времени УЗ воздействия. Показано, что на эффективность разрушения ГВ влияет длительность УЗ обработки. Причём, при малых содержаниях определяемого элемента (С) на зависимости аналитического сигнала (Y) от времени воздействия (τ) наблюдается область насыщения, а при больших – появляется максимум. Аналогичная картина наблюдалась авторами работы [2] при относительно высоких значениях С. Отсутствие максимума на зависимостях Y - τ, полученных в работах [1, 3], вероятно, объясняется относительно низкими значениями содержаний определяемых элементов С.

1. Ф.А. Чмиленко, А.Н. Бакланов. Ультразвук в аналитической химии. Днепропетровск: Изд. Днепропетр. ун-та, 2001. 264 с.
2. Я.Н. Макаровская, Л.П. Экспериандова, А.Б.Бланк. Обработка проб природной воды при помощи ультразвукового и ультрафиолетового разложения гуминовых веществ // Ж. аналит. химии. 2003, т.58, № 2, с.130-134.
3. Л.В. Гудзенко, Р.П. Панталер, А.Б.Бланк. Каталитическое спектрофотометрическое определение нанограммовых количеств селена (IV) // Ж. аналит. химии. 2004, т. 59, № 10, с.1038-1042.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ ОСМІЮ(IV) В СКЛАДНИХ ОБ'ЄКТАХ З ВИКОРИСТАННЯМ КОНГО ЧЕРВОНОГО

Бонішко О.С., Врублевська Т.Я., Звір О.Я.

*Львівський національний університет ім. І. Франка
79005, Львів-5, вул. Кирила та Мефодія, 6, хімічний факультет;
e-mail: tvrublevska@yahoo.com, oksana_bonishko@ukr.net*

Незважаючи на розвиток та широке використання фізичних методів визначення платинових металів (ПМ) – спектрофотометричний метод до цього часу займає одне з чільних місць в контролі виробництва та у практиці дослідницьких лабораторій. Методу належить експресність і широкий інтервал визначуваних концентрацій ПМ (від 10^{-9} - 10^{-7} до цілих процентів). Спектрофотометрія знайшла застосування при аналізі як «бідних», так і «багатих» продуктів [1, 2].

Для визначення ПМ використовують як неорганічні, так і органічні реагенти. Важливіша особливість

органічних реагентів полягає у можливості синтезу та конструюванні реагентів зі заданими властивостями. Враховуючи, що системи, які містять ПМ, різноманітні по складу, цю властивість органічних реагентів слід віднести до їх головної переваги.

Мета нашого дослідження полягала в з'ясуванні можливості взаємодії іонів осмію(IV) з азобарвниками, а саме конго червоним (КЧ), який не слід синтезувати, тому що він є у продажі. Взаємодія іонів осмію(IV) з даним органічним реагентом у літературі не описана.

Нами досліджувалось комплексоутворення іонів осмію(IV) з КЧ в широких межах рН розчину 1-13. Було встановлено, що комплекс утворюється в межах рН 3-6, проте максимальний вихід забарвленої сполуки спостерігається при рН 3,5; на основі знятих спектральних характеристик визначено $\Delta\lambda_{\max}$, ϵ_{λ} , концентраційна межа лінійності. Встановлено співвідношення компонентів Os(IV):КЧ, визначено константу стійкості забарвленої сполуки. Вивчено селективність даної реакції, а також вплив катіонів та аніонів на максимальний вихід комплексної сполуки.

Одержана реакція використана нами для визначення Os(IV) у інтерметалідах складу: Nb-Os-Si та концентраційних матеріалах. Робочий діапазон концентрацій осмію становить 1-100 мкг/мл. Відносна похибка визначення не перевищує 3-5%, тривалість аналізу (без пробопідготовки) становить ~ 1 год.

1. Аналитическая химия платиновых металлов // Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванова. М., 2003. 600 с.
2. Лингвинстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. Пер. с англ. М., 1978. 366 с.

ПІДГОТОВКА ФАХІВЦІВ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЯКІСНОЇ Й БЕЗПЕЧНОЇ ХАРЧОВОЇ ТА КОСМЕТИЧНОЇ ПРОДУКЦІЇ

Васильєв В.П., Панченко Ю.В., Воронов С.А.

*Національний університет "Львівська політехніка",
79013 м. Львів-13, вул. С. Бандери, 12; vasilyev@polynet.lviv.ua*

Сучасне промислове виробництво продуктів харчування неможливе без широкомасштабного застосування харчових добавок із метою покращення якості, розширення асортименту готової продукції та вдосконалення технології її виробництва. До харчових добавок відносять речовини здебільшого органічної природи, які виконують функції барвників, консервантів, антиоксидантів, стабілізаторів, згущувачів, емульгаторів, підсилювачів смаку тощо. Більшість речовин, які використовуються як харчові добавки, застосовуються і в косметичних засобах, в яких вони виконують ті ж самі функції. Речовини, що використовуються в обидва галузях, мають спільну сировинну базу та однакову дію на організм людини. Крім того, більшість таких добавок виробляються підприємствами хімічної промисловості.

Асортимент харчових і косметичних компонентів, що виготовляються вітчизняними підприємствами, дуже обмежений, але Україна має високий технічний потенціал для організації їх виробництва. Так деякі хімічні заводи західного регіону, які раніше виробляли продукти тонкого органічного синтезу, сьогодні продукують харчові добавки.

Надзвичайно актуальною справою при цьому стає питання безпечності застосування таких добавок та контролю за їх використанням. Це особливо важливо при значному імпорті продуктів харчування та косметичних засобів з інших країн, в яких можуть бути використані добавки, заборонені в Україні. Так, із понад 1000 відомих у світі харчових добавок в Україні дозволено використовувати біля 300.

Питання визначення якісного та кількісного вмісту харчових добавок у продукції харчової та косметичної промисловості є дуже важливим, враховуючи той факт, що сьогодні практично кожен такий продукт містить харчові добавки. Виходячи з цього, дуже своєчасним стає питання підготовки у вищих навчальних закладах України спеціалістів із виробництва, аналізу та застосування харчових добавок у продуктах харчування та косметичних засобах. Слід зазначити, що до останнього часу підготовка таких спеціалістів у нашій країні не проводилась, хоча у провідних країнах світу подібних фахівців готують декілька десятків університетів.

Для вирішення цієї проблеми з 2004 року в Національному університеті „Львівська політехніка” та Українському Державному хіміко-технологічному університеті (м. Дніпропетровськ) розпочата підго-

товка фахівців за спеціальністю „Хімічна технологія харчових добавок та косметичних засобів”. Під час навчання студенти будуть вивчати такі курси, як „Хімія продовольчої сировини та продуктів харчування”, „Хімія, технологія та застосування харчових добавок”, „Сенсорний аналіз продуктів харчування та косметичних засобів”, „Фізико-хімічні методи аналізу продуктів харчування та косметичних засобів”, „Ідентифікація та контроль якості продуктів харчування та косметичних засобів”, „Безпека продуктів харчування та косметичних засобів” та багато інших.

Отримана підготовка дозволить підготовленим спеціалістам працювати не тільки на підприємствах хімічної, харчової та косметичної промисловості, які виробляють та застосовують харчові добавки, а і в установах, які контролюють якість та безпеку харчової та косметичної продукції, в тому числі у випробувальних лабораторіях.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ С ПОМОЩЬЮ ТРЕХ МЕТОДИК

Васюков А.Е., Дегтярева Л.Ф., Уберман В.И., Никитина С.В.

Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем,
61166, г. Харьков, ул. Бакулина, д. 6; vasyuki@niiep.kharkov.ua

Согласно закона Украины «О метрологии и метрологической деятельности» [1] контроль качества объектов окружающей среды, к которым относятся сточные воды, необходимо проводить с помощью аттестованных методик. Такой методикой для определения алюминия в сточных водах в настоящее время является экстракционно-фотометрическая методика с 8-оксихинолином [2]. В ряде спорных случаев, связанных с проведением эколого-аналитических экспертиз, возникает потребность подтверждения результатов анализа с помощью другой методики или другого метода, как это принято в аналитической практике.

Сравнение результатов определения алюминия в сточных водах, очищенных с применением алюмо-аммонийных квасцов, показывает, что такой второй методикой может быть атомно-абсорбционная методика [3]. В этом случае совпадают найденные концентрации растворенных форм (фильтрация пробы и подкисление) и концентрации всех форм алюминия (подкисление пробы без фильтрации) [4]. Найденные концентрации алюминия с помощью фотометрической методики с алюминоном [5] ниже, чем найденные с помощью других методик. Вероятно, это связано с мешающим влиянием компонентов сточной воды, устранение которого требует проведения специальной пробоподготовки.

Результаты определения алюминия в сточных водах

| Исследуемый объект | Номер пробы | Пробоподготовка | | Найдено, мг/л | | |
|--------------------|-------------|-----------------|--------------|----------------------|------------|-------------------|
| | | | | Методика определения | | |
| | | | | с алюминоном | ААС | с 8-оксихинолином |
| Сточная вода №1 | 1 | без фильтрации | без подкисл. | 0,13 | <0,1 | <0,1 |
| | 2 | без фильтрации | pH<2 | 0,29 | 0,4 | 0,47±0,12 |
| | 3 | фильтрация * | без подкисл. | 0,16 | <0,1 | <0,1 |
| | 4 | фильтрация * | pH<2 | 0,18 | 0,3 | 0,38±0,09 |
| Сточная вода №2 | 5 | без фильтрации | без подкисл. | 0,10 | <0,1 | <0,1 |
| | 6 | без фильтрации | pH<2 | 0,13 | 0,3 | 0,29±0,07 |
| | 7 | фильтрация * | без подкисл. | 0,07 | <0,1 | <0,1 |
| | 8 | фильтрация * | pH<2 | 0,10 | 0,2 | 0,13±0,03 |

* - фильтрация через бумажный фильтр «белая лента»

1. Відомості Верховної Ради (ВВР), 2004, № 37, ст. 449.
2. МВВ №081/12-0105-03. Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації алюмінію екстракційно-фотометричним методом з 8-оксихіноліном. К.: 2003. – 12 с.
3. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч.1, Т.2. – М.: СЭВ. – 1983. – с. 36.
4. ДСТУ ISO 5667-3-2001. Якість води. Відбирання проб. Частина 3. Настанова щодо зберігання та поводження з пробами (ISO 5667-3:1994, IDT). – К.: Держстандарт України. – 2002. – 33 с.
5. ГОСТ 18165-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия.

РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ (0,2-0,8)%, ПАЛЛАДИЯ (0,5-2,0)%, РЕНИЯ (0,2-0,8)% В ПРОБАХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА АЛЮМИНИЕВОЙ ОСНОВЕ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ С ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОДОМ

Винокурова Е.К., Маншилин В.И.

*Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов,
83086, Донецк, пр. Лагутенко, 14; тел. (062) 304-83-34*

Постановлением Кабинета Министров Украины № 642 от 28.06.97 г. ДонНИПИЦМ поручено выполнение экспертизы партий лома и отходов, содержащих драгметаллы, вывозимых за рубеж как давальческое сырье. Испытательная физико-химическая лаборатория ДонНИПИЦМ аккредитована НААУ в соответствии с требованиями ДСТУ 3412 (аттестат аккредитации № UA 6.002.Т. 606 от 14.08.03 г.) и подала заявку на аккредитацию в соответствии с требованиями ДСТУ ISO/IEC 17025-2001, а с января 2005 г. апробирует систему качества, разработанную по этому стандарту. К сожалению, в ДСТУ 2829.0-94 – ДСТУ 2829.9-94 «Лом и отходы драгоценных металлов и сплавов» отсутствуют стандартизованные методики для определения рения (частого спутника платины в катализаторах), для палладия (0,5-2,0)% и др.

В ИФХЛ разработана и аттестована (совместно с ГП «Донецкстандартметрология») новая методика одновременного (при необходимости) определения платины (0,2-0,8)%, палладия (0,5-2,0)% и рения (0,2-0,8)% в пробах катализаторов на алюминиевой основе. Основные трудности для нас были не в разработке новой методики, а в ее аттестации. Была разработана и согласована с ГП «Донецкстандартметрология» программа метрологической аттестации и процедура приготовления синтетической смеси (с расчетом погрешностей ее приготовления), т.к. стандартные образцы состава (СО) таких катализаторов на территории Украины отсутствуют (тем более – для отработанных катализаторов). Наиболее трудоемкой и дорогостоящей стадией было проведение активного эксперимента (получения не менее 30 результатов анализа, каждый из которых определяется из трех отдельных навесок), необходимого для расчета метрологических характеристик методики.

ДСТУ ISO/IEC 17025-2001 требует рассчитывать метрологические характеристики не только традиционным методом («погрешности»), но и в соответствии с международными требованиями оценивать «неопределенность измерений» (о которой сейчас столько споров в научной литературе).

ГП «Донецкстандартметрология» были проведены соответствующие расчеты и установлено, что для данной методики величина «погрешности» и «неопределенности» измерений практически совпадают. В результате проведения работы ИФХЛ получена надежная методика анализа (свидетельство о государственной аттестации № 1-05 от 25.11.05 г.), позволяющая определять содержание платины, палладия и рения в пробах катализаторов и аргументировать точность измерений при проведении межлабораторного сравнения результатов, полученных в ИФХЛ ДонНИПИЦМ и на фирмах-переработчиках отходов катализаторов («Джонсон Матти», Англия; «Умикор», Германия и др.).

ДИФЕРЕНЦІУВАННЯ ОПТИЧНОЇ ГУСТИНИ В СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ КОМПЛЕКСІВ Cu, Zn, Co, Ni З 4-(2-ПІРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ

Вищеревич І.В., Калініченко І.О.

*Інститут колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ, б-р Вернадського, 42;
Дорожня вимірвальна лабораторія хіміко-технічних та екологічних досліджень на ПЗз,
м. Київ, вул. Фурманова, 3/8; iridia@rambler.ru*

4-(2-Піридилазо)-резорцин (ПАР, H_2R) є відомим неспецифічним високочутливим фотометричним реагентом. В водних розчинах він утворює інтенсивно забарвлені комплекси ($\epsilon = n \cdot 10^4$) з іонами багатьох металів. Нами розроблено методики одночасного фотометричного визначення в водах Cu і Zn та Co і Ni з ПАР. Методики засновані на поєднанні багатохвильової фотометрії з руйнуванням комплексів в результаті дії специфічних реагентів і зміни реакційного середовища.

Одночасне визначення Cu і Zn проводили при рН 10 в середовищі 0,01М пірофосфатного буферу,

який використовували для зв'язування основної кількості домішок заліза, алюмінію і марганцю. В першому варіанті методики зміну оптичної густини вимірювали при 520 і 550 нм до та після руйнування комплексів під дією ЕДТА. В другому варіанті зміну оптичної густини вимірювали при 530 нм до та після руйнування комплексу міді тіогліколевою кислотою, а комплексу цинку – ЕДТА. Межа виявлення Cu і Zn становить відповідно 5 і 3 мкг/дм³. Застосування цих же методик при рН 8 дає можливість одночасно визначати Cu і Zn при великих надлишках останнього.

Одночасне визначення Co і Ni проводили при рН 8 також в присутності пірофосфату. До розчину додавали ЕДТА для переведення домішок Cu і Zn в безбарвні комплекси. Оптичну густину вимірювали при 530, 555 і 580 нм. Розчин нагрівали до кипіння для руйнування комплексу Ni з ПАР і охолоджували. Потім знову вимірювали оптичну густину при тих же значеннях довжини хвилі. Концентрацію Ni розраховували за зміною оптичної густини, а Co за кінцевим значенням оптичної густини. Межа виявлення Co і Ni становить відповідно 2 і 4 мкг/дм³. Поєднання вказаних вище методик дає можливість послідовно визначати в одному розчині всі чотири метали (Cu, Zn, Co, Ni).

В процесі виконання цієї роботи методами спектрофотометрії і розчинності вивчено комплексоутворення Cu(II) з ПАР, та кількісно охарактеризовані рівноваги в системах Cu(II)–ПАР–пірофосфат і Zn(II)–ПАР–пірофосфат. Вперше отримані дані щодо властивостей комплексу складу CuRHR⁻ та малорозчинного Cu(HR)₂, наявність якого потрібно враховувати при вивченні і застосуванні в аналізі комплексів Cu(II) та інших металів з ПАР.

ПРОБІРНА ПЛАВКА ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ ІЗ ОБ'ЄКТІВ, ЩО МІСТЯТЬ ТУГОПЛАВКІ КОМПОНЕНТИ

Воропасв В.О., Чмиленко Ф.О.

*Дніпропетровський національний університет, хімічний факультет
49050 Дніпропетровськ, вул. Наукова 13; analyt@ff.dsu.dp.ua*

При визначенні благородних металів (БМ) у рудах та продуктах їх переробки використовують метод пробірної плавки. Повнота витягу благородних металів у колектор при плавці залежить від вибору флюсів, ступеня здрібнювання проби і компонентів шихти, а також рівномірності їхнього змішування. Складнощі у проведенні плавки виникають при визначенні БМ у матеріалах, які містять великі кількості тугоплавких компонентів: хромітів, магнетитів, титаномagnetитів, глинозему, вуглецю та ін. Часто визначення БМ у таких матеріалах без відділення тугоплавкого компоненту пробірним методом неможливе.

Показано, що застосування ультразвуку з частотою 22 кГц і інтенсивністю 8-9 Вт/см² на стадії пробірної плавки дозволяє знизити температуру процесу до 950-1000°C, час плавки до 15-20 хв, а також збільшити ступінь витягу Au, Ag, Pd, Pt до 97-99% при плавці на свинець та мідь і 98-99% при використанні в якості колектору нікель сульфід або олова (90-95% і до 98% відповідно за стандартною методикою). При цьому шлаки не вимагають додаткового переплавлення.

У даній роботі досліджували матеріали, які містять вищезгадані тугоплавкі компоненти. При плавці матеріалів, які містять велику кількість Al₂O₃, утворюється в'язкий неоднорідний шлак, у якому зависають корольки відновленого колектора. Розділення колектора і шлаку не відбувається. Введення у шихту оксиду та дифториду кальцію значно розріжує шлаки, але ступінь вилучення Ag та Au з такої суміші не перевищує 75 %, а Pd та Pt 60%. Промивка шлаку колектором або переплавка шлаків часто не дає задовільних результатів. При плавці матеріалів, які містять багато Fe₂O₃ потрібно введення додаткової кількості відновника, для відновлення Fe₂O₃ до FeO. Для правильного підбору співвідношень складових шихти потрібно точно знати склад проби, що часто неможливо при масових аналізах. Вже при 5% недостачі або надлишку відновника шлаки будуть в'язкими. Велика кількість вуглецю в пробі також дає в'язкий шлак, від якого погано відділяється колектор. При плавці хромітів у кінцевий шлак неоднорідний, помітні кристалічні включення.

Показано, що ультразвукова дія дозволяє вилучати БМ у колектор з матеріалів, які містять до 30% тугоплавкого компоненту. Час обробки розплаву ультразвуком варіюється від 20 до 40 хв в залежності від типу зразка та вмісту тугоплавкого компоненту. При цьому в шлаках при однократному плавленні залишається не більше 2 % БМ.

Ефективність дії ультразвуку пояснюється накладенням стимульованих ним течій на гідродинамічні потоки в розплаві, викликані рухом рідкого колектора і вуглекислого газу щодо компонентів шлаку, що приводить до збільшення градієнта дифузії, прискорення процесів розкладання руди, масопереносу і колектування благородних металів у різні колектори.

Результати розроблених методик можуть бути використані також у технологічних процесах вилучення благородних металів, де використовують процеси плавки на мідний та срібний колектори.

ИНДИКАТОРНЫЕ ТРУБКИ НА ОСНОВЕ КАТИОНИТА КУ-2-8 И АНИОНИТА АВ-17-8 ДЛЯ ТВЁРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА (VI) В ВОДАХ

Гузенко Е.М., Чеботарёв А.Н.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, кафедра аналитической химии,
65026 г. Одесса, ул. Дворянская, 2; mig@farlep.net*

Проблемы мониторинга объектов окружающей среды ставят задачу создания простых, чувствительных методов определения токсичных веществ, хорошо работающих в режимах визуально-колориметрического тестирования и системах автоматического контроля. Удобны тесты с пределом обнаружения, лежащем на уровне и выше предельно допустимых концентраций (ПДК) определяемых веществ. В этом случае как положительный, так и отрицательный результаты дают информацию о содержании исследуемого вещества в пробе. Широкое распространение получили так называемые индикаторные трубки (ИТ) обладающие всеми известными преимуществами экспресс-методов. Так как основным конструкционным и чувствительным элементом ИТ является слой твёрдого носителя, на котором сорбируется из раствора определяемый компонент в динамическом режиме, то особый интерес вызывает исследование в области динамики и кинетики процессов, протекающих в такой системе. Данные таких исследований дают возможность смоделировать гетерогенную систему, работающую в динамическом режиме.

Одним из высокотоксичных элементов, требующих строгого контроля в природных и промышленных водах, является хром (VI), для определения которого используют различные органические реагенты (ОР), позволяющие получить окрашенный продукт реакции с последующим использованием его химико-аналитических свойств при разработке визуально-колориметрических экспресс-методов. В настоящей работе в качестве ОР для определения хрома (VI) были использованы 1,5-дифенилкарбазид (ДФК) и кармоазин (КАН). Известно что хром (VI) с ДФК в кислой среде ($\text{pH}=1$) образует положительно заряженный красно-фиолетовый комплекс – дифенилкарбазонат хрома (III) (ДФКАТ- Cr(III)), а с кармоaziном при $\text{pH}=3$ – отрицательно заряженный комплекс красно-фиолетового цвета – кармоазонат хрома (III) (КАТ- Cr(III)). В качестве сорбентов указанных выше комплексов выбраны сильнокислотный катионит КУ-2-8 и сильноосновный анионит АВ-17-8 соответственно.

Таким образом с целью разработки ИТ на основе гетерогенных систем типа: (I) - КУ-2-8 - ДФКАТ- Cr(III) и (II) - АВ-17-8 - КАТ- Cr(III) , необходимо было изучить кинетические и динамические особенности процесса сорбции в указанных системах с построением соответствующей математической модели.

При изучении динамики сорбции в колонку с внутренним диаметром 10 мм помещали ионит массой 0,5 г, фракцией $0,43\pm 0,5$ мм. Через колонку пропускали водные растворы, содержащие предварительно полученные по известным методикам комплексы (ДФКАТ- Cr(III)) и (КАТ- Cr(III)) с фиксированной концентрацией по хрому (VI). В указанных условиях получены выходные кривые сорбции хрома (VI) с объёмными скоростями ($V_{\text{ог}}$) пропускания растворов комплексов от 0,3 до 16,0 мл/мин.

Для системы (I) установлены две группы динамических кривых. К первой группе относятся кривые с диапазоном объёмных скоростей $V_{\text{ог}} = 0,5\div 6,0$ мл/мин с двумя плато. Первое плато небольших размеров отвечает мономолекулярной адсорбции комплекса ДФКАТ- Cr(III) на поверхности катионита за счёт сил кулоновского притяжения и начала формирования монослоя, в результате чего поверхность частично гидрофобизируется. Дополнительное закрепление обусловлено гидрофобными взаимодействиями, имеющими место между углеводородными фрагментами комплекса и поверхностью КУ-2-8. Второе

продолжительное плато свидетельствует об образовании полислоев, за счёт дальнедействующих гидрофобных сил. Ко второй группе с диапазоном скоростей $V_{об} = 6 \div 16$ мл/мин относятся кривые, имеющие классическую форму выходной кривой динамики сорбции с образованием достаточно прочного монослоя практически по всей высоте слоя сорбента, что и отражается в виде одного продолжительного плато.

В системе (II) в диапазоне скоростей $V_{об} = 0,3 \div 12,0$ мл/мин получены динамические кривые с одним продолжительным плато. Исходя из изотерм сорбции полученных для обеих систем, механизм формирования адсорбционных слоёв на поверхности АВ-17-8 аналогичен предложенному для системы (I). Однако соответствующие выходные кривые имеют только одно продолжительное плато, что является следствием достаточно больших геометрических размеров и молекулярной массы комплекса КАТ-Сr(III) по сравнению с ДФКАТ-Сr(III).

Изучены некоторые гидродинамические, массообменные и кинетические закономерности процессов сорбции комплексов ДФКАТ-Сr(III) и КАТ-Сr(III), а именно влияние разных входных концентраций растворов комплексов, времени контакта фаз при вариации массы навески сорбента. В результате проведенных исследований рассчитан коэффициент массообмена от времени контакта фаз, значения которого подтверждают предложенный механизм образования адсорбционных слоёв на поверхности ионитов в динамическом режиме.

Из полученных данных выбрана знаковая математическая модель, позволяющая описать особенности протекания сорбционных процессов, которые реализуются в слое ионита во внутридиффузионной и внешнедиффузионной областях для исследуемых гетерогенных систем.

Предлагаемый тип индикаторной трубки, разработанный на основе выбранной математической модели, позволяет определять хром (VI) на уровне ПДК и выше в природных и промышленных водах с использованием различных способов индикации аналитического сигнала: твёрдофазно-спектрофотометрически (ТФС), визуально-колориметрически и линейно-колористически. В последнем случае оптимальная скорость пропускания раствора комплекса (для системы (I)) всегда должна быть не менее, так называемой критической объёмной скорости. Причём, как следует из экспериментальных данных, при этом существенную роль играет диаметр ИТ. Во всех вариантах использования индикаторной трубки объём анализируемого водного раствора сорбата составляет 300-500 мл.

В заключение следует отметить, что полученная математическая модель в принципе позволяет учитывать как химико-аналитические и сорбционные свойства исследуемой гетерогенной системы, так и объяснять зависимость метрологических характеристик предлагаемого варианта экспресс-метода от целого ряда факторов, одним из которых, по нашему мнению, является объёмная скорость прохождения анализируемого раствора через слой сорбента ИТ. В целом, использование подходов математического моделирования позволяет расчётным путём оптимизировать сорбционные процессы извлечения того или иного компонента из раствора, а также существенно сократить объём экспериментальной работы и время внедрения результатов разработки.

КІНЕТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АРГЕНТУМУ ЗА РЕАКЦІЄЮ ОКИСНЕННЯ ФЕРОЇНУ ПЕРОКСИМОНОСУЛЬФАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Гуменний М.І., Зінчук В.К.

*Львівський національний університет ім. І. Франка
79005 Україна, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6; bilyk_oksana@mail.ru*

Для визначення мікрокілностей Аргентуму кінетичними методами запропоновані реакції окиснення органічних індикаторних речовин пероксидисульфатом калію. Лімітуючою стадією всіх реакцій цього типу є окиснення Ag(I) до Ag(II) пероксидисульфатом. Крім того, органічні індикаторні речовини, використовувані для кінетичного визначення Аргентуму, в основному, є важкодоступними реагентами. Тому актуальним є пошук нових індикаторних реакцій для визначення Аргентуму з використанням доступних реагентів у ролі відновників, а також окисників з більш вираженими, ніж у пероксидисульфаті, окисними властивостями.

Пероксимоносульфатна кислота (ПМСК, H_2SO_5) виявилась перспективним реактивом, про що свідчать приклади використання її у хемілюмінесцентних і кінетичних методах аналізу. Методика синтезу ПМСК досить проста, а її розведені водні розчини (10^{-3} - 10^{-5} М) стабільні в часі. За своїми окисними

властивостями вона переважає використання у каталіметрії H_2O_2 і $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

У ролі індикаторної речовини ми вибрали фероїн (тріс-комплекс $\text{Fe}(\text{II})$ з 1,10-фенантроліном), стан якого у водних розчинах не залежить від значення іонної сили, а також рН середовища у інтервалі 2-9. Фероїн повільно окиснюється ПМСК до феріну (тріс-комплекс $\text{Fe}(\text{III})$ з 1,10-фенантроліном) і інших комплексних сполук $\text{Fe}(\text{III})$, а його розчин при цьому знебарвлюється.

У роботі вивчені умови перебігу реакції окиснення фероїну ПМСК в присутності іонів Аргентуму та показана можливість каталітичного визначення малих кількостей останнього.

Швидкість індикаторної реакції залежить від рН середовища, концентрації фероїну, ПМСК, каталізатора, його активаторів, сторонніх речовин і іонної сили розчину.

Роль активаторів каталітичного процесу виконують речовини, які утворюють каталітично активні комплекси з $\text{Ag}(\text{I})$, після взаємодії яких з ПМСК, утворюється перехідний стан. Найбільший активуючий ефект мають хелатоутворюючі органічні гетероциклічні аміни 1,10-фенантролін і 2,2'-дипіридил. Активатори, очевидно, забезпечують необхідну структуру перехідного стану, завдяки якій заповнена d-орбіталь каталізатора спроможна краще перекриватись з незаповненою розпушуючою $\text{p}\sigma^*$ -орбіталлю пероксидної групи ПМСК. Це сприяє послабленню зв'язку $-\text{O}-\text{O}-$ у молекулі ПМСК і викликає його розрив з наступним окисненням $\text{Ag}(\text{I})$ і появою вільних радикалів $\text{SO}_4^{\cdot-}$, які окиснюють фероїн. З іншого боку, такі активатори стабілізують форму $\text{Ag}(\text{II})$, чим прискорюють найповільнішу стадію реакції – окиснення $\text{Ag}(\text{I})$.

Досліджувана індикаторна реакція є автокаталітичною, доказом чого є зростання швидкості реакції в часі. Автокаталізаторами, швидше за все, виступають комплекси $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})\text{phen}]^+$ (де phen – 1,10-фенантролін), які можуть утворюватися після окиснення фероїну вільними радикалами.

На залежності швидкості реакції від рН є два максимуми. Перший максимум (рН 3,8-4,0), очевидно, відповідає максимальній каталітичній активності лінійних комплексів $\text{Ag}(\text{I})$ з 1,10-фенантроліном, а другий (рН 5,0-5,2) відповідає максимальній інтенсивності автокаталізу. За оптимальне було вибрано рН 5,0, при якому досягається найвища швидкість каталітичної реакції.

Оптимальними є наступні умови проведення індикаторної реакції: рН 5,0; $C_{\text{фероїну}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{ПМСК}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{phen}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ М; концентрація ацетатної буферної суміші 0,046 М; максимально допустима іонна сила розчину 0,005 (без врахування іонної сили буферу у реакційній суміші). При оптимальних умовах градуирований графік є лінійним у інтервалі концентрацій Аргентуму 3,0-30 нг/мл і описується рівнянням регресії: $1/t = 0,00706 \cdot C + 0,0323$; де t - час (хв), за який оптична густина реакційної суміші зменшується на 20% (спосіб фіксованої концентрації); C - концентрація Аргентуму, нг/мл. Відносне стандартне відхилення складає 0,25 при визначенні 10 нг/мл Аргентуму (n=10); мінімальна визначувана концентрація Аргентуму становить 3 нг/мл.

На швидкість реакції впливає присутність у реакційній суміші наступних сторонніх речовин (у дужках наведено співвідношення молярних концентрацій $\text{Ag}(\text{I})$ і відповідної сторонньої речовини, при якому зміна швидкості реакції перевищує 10%): $\text{Mn}(\text{II})$ (1:0,25); $\text{Fe}(\text{III})$ (1:0,5); $\text{Pd}(\text{II})$ (1:2,5); $\text{Co}(\text{II})$ (1:25); $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ (1:100); H_2PO_4^- (1:50); F^- (1:250), а також будь-яких речовин, здатних утворювати стійкі комплекси з $\text{Fe}(\text{III})$, оскільки реакція є автокаталітичною.

На основі вищенаведених даних розроблено методику визначення $\text{Ag}(\text{I})$ у природних водах. Впливати на швидкість індикаторної реакції тут можуть $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$, F^- і H_2PO_4^- . Основні компоненти природних вод $\text{Ca}(\text{II})$ (50 мг/мл), $\text{Mg}(\text{II})$ (20 мг/л), HCO_3^- (200 мг/л), SO_4^{2-} (35 мг/л), Cl^- (10 мг/л) у концентраціях, які не перевищують наведених у дужках, не впливають на швидкість реакції. Воду для визначення $\text{Ag}(\text{I})$ не консервують.

Вплив заважаючих компонентів враховують у холостому досліді, використовуючи для цього розчин, який містить аліквоту досліджуваної проби, у якій $\text{Ag}(\text{I})$ замаскований тіоціанатом (концентрація тіоціанату у кінцевому об'ємі реакційної суміші повинна бути $1,0 \cdot 10^{-6}$ М).

За розробленою методикою було проведено визначення $\text{Ag}(\text{I})$ у модельних розчинах, які містили $\text{Ca}(\text{II})$ (50 мг/мл), $\text{Mg}(\text{II})$ (20 мг/л), HCO_3^- (200 мг/л), SO_4^{2-} (35 мг/л) і Cl^- (10 мг/л), а також пробі природної води. Для перевірки правильності аналізу проби води провели паралельне визначення $\text{Ag}(\text{I})$ атомно-абсорбційним методом.

Результати аналізу кінетичним і атомно-абсорбційним методом добре співвідносились, а результати визначення Аргентуму у модельних розчинах були близькими до істинних, що свідчило про правильність визначення Аргентуму запропонованим методом. Його перевагою перед іншими є відсутність процедури попереднього відокремлення і концентрування Аргентуму, доступність і дешевизна використовуваних реактивів і апаратури. Метод відзначається селективністю визначення і відносно високою чутливістю.

АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КАТІОНІВ З ДІЕТИЛДИТІОКАРБАМІНАТОМ НА ФОНІ ГАЛОГЕНІДІВ

Демид А.Є., Ахметшин А.Г.

Тернопільський національний педагогічний університет ім. В. Гнатюка,
м. Тернопіль; demydann@mail.ru

Задача визначення катіонів важких металів в найрізноманітніших об'єктах живої і неживої природи, а також в сировині і продуктах виробництва є і буде актуальною для аналітиків багатьох поколінь. В даній роботі з цією метою був використаний добре відомий реагент діетилдитіокарбамінат натрію (ДДК). Його здатність окиснюватися на твердих мікроанодах дає можливість визначати багато катіонів металів, з якими він утворює міцні погано розчинні внутрішньокомплексні сполуки, за допомогою амперометрії. В роботі використана особливість поведінки таких катіонів, як Cu^{2+} , Zn^{2+} і Co^{2+} у присутності великих кількостей хлоридів і бромідів, що дало можливість не тільки підвищити селективність визначення, але одночасно визначати кілька катіонів без розділення. Показано, що можливості амперметрії як метода визначення і дослідження не вичерпані.

ДДК є відновником, але такі слабкі окисники як Cu^{2+} за звичайних умов реагують з ним за обмінним механізмом. У присутності хлоридів і особливо бромідів редокс-потенціал системи із галогеніокупратів (I) і (II) різко зростає. Його залежність від концентрації галогенідів ретельно вивчена. Показано, що при певних значеннях концентрації бромідів, під час взаємодії галогеніокупратів (II) з деякими реагентами-відновниками, існує рівноважне співвідношення між концентраціями обох валентних форм Купруму, яке не залежить від об'єму доданого реагенту. Вольтамперометричні криві отриманих сумішей перетинаються в так званій ізопотенціальній точці. Природа цієї точки і природа точки перетину анодно-катодних кривих розчинів з даною концентрацією галогеніду, однаковим співвідношенням кількостей речовини валентних форм Купруму v_2/v_1 , але різною їх сумою ($v_2 + v_1$), є аналогічною. Це використано для кількісної характеристики рівноважних станів при титруванні. Але основний ефект дії галогенідів полягає в їх впливі на форму кривої титрування. ДДК не відновлює двовалентний Купрум при будь-яких концентраціях хлоридів, а окисно-відновний процес у присутності бромідів проходить тільки при високих концентраціях останніх. Таким чином на фоні бромідів титрування Cu^{2+} за допомогою ДДК можливо у присутності інших катіонів, а на фоні хлоридів з цією метою необхідно додавати Cu^+ як амперометричний індикатор. Виявлено, що порядок взаємодії валентних форм Купруму з ДДК залежить від концентрації хлоридів, що враховано при розробці аналітичних методів визначення катіонів в їх сумішах.

Відкрито унікальне явище фракційного осадження Кобальту під час його сумісної присутності з обома валентними формами Купруму. Унікальність полягає в тому, що кількісне співвідношення між фракціями кобальту, які співосаджуються, не залежить від концентрації компонентів суміші. Відкрите явище може мати різне застосування. В роботі воно використано з метою аналізу сумішей, що складаються із одночасно присутніх в розчині іонів Кобальту і Купруму. Метод визначення теоретично обґрунтований і його переваги експериментально підтверджені. Доведена можливість кількісного аналізу трикомпонентних сумішей. Умова реалізації такого аналізу – відсутність співосадження третього компоненту з Купрумом.

Криві амперодинамічного титрування використані для визначення кінетичних характеристик хімічних реакцій. За кривими амперометричного титрування визначені добутки розчинності. Їх залежність від температури дала можливість, користуючись рівняннями ізобари, ізотерми хімічної реакції і рівняння Гіббса-Гельмгольца, визначили термодинамічні характеристики реакцій взаємодії деяких катіонів з ДДК.

Запропоновані методики перевірені при аналізі різних об'єктів. Одержані задовільні результати.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИЗОТОПОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Довбня А.Н., Бочаров В.А., Цымбал В.А., Масалитин Н.Д., Шахов Д.Ю.

Научно-производственный комплекс «Ускоритель» Национального научного центра «Харьковский Физико-Технический Институт» НАН Украины; 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1

Для получения медицинских нейтрондефицитных изотопов обычно используют циклотроны и электронные ускорители. В частности, для получения изотопа меди ^{67}Cu использовали ускоритель электронов.

Нами предлагается простая методика выделения изотопа меди из цинковой мишени, основанная на разности температур разложения органических соединений меди и цинка и последующей сверхкритической экстракции ксеноном изотопа меди ^{67}Cu .

При растворении цинковой мишени после облучения в раствор переходит полученный изотоп меди. Раствор обрабатывают модификатором, который образует органические соединения с цинком и медью. Затем раствор подвергают сверхкритической экстракции ксеноном при повышенных температурах. При этом соединения цинка разрушаются, а органические соединения с медью переходят во флюид. После отгонки флюида, экстрагированные соединения меди поглощают этанолом.

УСТАНОВКА ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Довбня А.Н., Масалитин Н.Д., Цымбал В.А., Шахов Д.Ю.

Научно-производственный комплекс «Ускоритель» Национального научного центра «Харьковский Физико-Технический Институт» НАН Украины; 61108; г. Харьков, ул. Академическая, 1

В работе описывается установка высокого давления для сверхкритической экстракции биологических веществ и специально модифицированных неорганических веществ, в частности медицинских изотопов и редкоземельных элементов.

Установка представляет собой сосуд высокого давления изготовленного из нержавеющей стали с расчетным давлением порядка 600 атмосфер с возможностью нагревания до температуры 300°C, рабочий объем сосуда 500 мл.

Контроль параметров работы осуществляется как с помощью традиционных датчиков давления и температуры, так и с помощью электронных датчиков с выводом информации на компьютер. Для обработки данных с электронных датчиков разработаны соответствующие программы. Предусмотрена визуализация процессов с помощью стекловолоконного зонда.

Установка позволяет работать с такими газами как ксенон, этан, этилен, углекислый газ и другими газами с критическими температурами, близкими к 20°C.

ИОНЫ ЛАНТАНИДОВ – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Егорова А.В.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
65080 г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86; antonovich@te.net.ua*

Флуоресцентное маркирование и анализ широко применяются в последние десятилетия в биологии и медицине. Это связано с рядом преимуществ люминесцентной спектроскопии по сравнению с другими методами анализа -радиоизотопным, ферментативным.

Основные требования к флуоресцентным зондам в биоанализе это:

- кинетическая и термодинамическая стабильность;
- хорошая водорастворимость при pH, близких к физиологическим;
- фотостабильность и отсутствие токсичности;
- повышение абсолютной чувствительности зонда: $\epsilon \cdot Q$;
- элиминирование фонового излучения (увеличение стоксового смещения - особый интерес пред-

ставляют зонды флуоресцирующие в видимой и ИК-областях); временная дискриминация флуоресцентного сигнала в микросекундном временном диапазоне.

Наряду с короткоживущими органическими флуоресцентными зондами широко применяются долгоживущие металлокомплексные соединения, в том числе и комплексы ионов лантанидов (III) (Ln), время жизни которых достигает миллисекунд.

Комплексы Ln отвечают основным требованиям, предъявляемым к люминесцентным зондам. Преимущества лантанидной сенсibilизированной люминесценции – это узкополосный спектр испускания, большой Stokes сдвиг, большое время жизни. Создание новых лантанидных зондов является актуальной задачей биоаналитической химии.

Цель работы – на основе разнолигандных комплексов ионов лантанидов поиск новых аналитических форм, эффективных для высокочувствительного определения как лигандов – сенсibilизаторов люминесценции центрального иона, так и других веществ, влияющих на образование или разрушение комплексов.

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

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

Установлено, что при избытке лантанида по отношению к определяемому компоненту – лиганду возможно использовать увеличение интенсивности люминесценции с ростом концентрации лиганда. При стехиометрии лантанид – сенсibilизатор по гашению люминесценции возможно определять вещества, разрушающие аналитическую форму.

На основании проведенных исследований:

- разработаны экспрессные высокочувствительные методики определения фторхинолонов (без их предварительного выделения) в биожидкостях, а также тест-методики определения ципрофлоксацина и норфлоксацина с применением метода твердофазной люминесценции;
- найдены новые аналитические формы на основе разнолигандных комплексов европия с антибиотиками тетрациклинового и цефалоспоринового рядов для определения этих препаратов в различных биожидкостях с пределами обнаружения, соответствующими терапевтическим концентрациям (5-80 мкг/мл);
- на основе разнолигандных комплексов Eu(III) - тетрациклин - H_2O_2 (цитрат-ион) предложены методики люминесцентного определения цитратов в дозированных лекарственных формах, косвенного определения глюкозы (после ее ферментативного окисления до пероксида водорода и глюконовой кислоты) в плазме крови;
- предложен новый люминесцентный зонд – Tb(III) - норфлоксацин для определения двуспиральной ДНК с пределом обнаружения 0,5 нг/мл. Рассчитана константа связывания с молекулами ДНК и показана принципиальная возможность использования данного зонда для изучения связывания противовирусных лекарственных препаратов с молекулами ДНК;
- впервые разработаны методики люминесцентного определения ряда бенздиазепинов: оксазепам, циназепам и 3-гидроксифеназепам. Показана принципиальная возможность изучения кинетики гидролиза циназепама.
- для целей иммунофлуоресцентного анализа предложены новые проявляющие растворы на основе комплекса Tb с оксолиновой кислотой (чувствительность детекции Tb составляет $5 \cdot 10^{-14}$ моль/л), а так же на основе производного 2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты, позволяющий проводить одновременное определение Tb, Dy, Eu, Sm (для многократного

мечения антител);

- по гашению люминесценции ионов лантанидов в комплексах с производными 2-оксо-4-гидрокси-хинолин-3 карбоновой кислоты предложены методики определения: пероксида водорода в промывных водах фармацевтических предприятий с использованием комплекса Eu(III) и пределом обнаружения 0,06 мкг/мл; фосфат-ионов и АТФ, используя комплексы Tb(III), с пределом обнаружения 0,1 мкМ; активности щелочной фосфатазы, с использованием эффекта гашения люминесценции комплекса Tb(III) фосфат-ионами, выделяющимися в результате гидролиза фенолфосфата и нитрофенилфосфата, с пределом обнаружения 0,15 мU/мл.

КОНДУКТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ ГІДРОЛІЗУ ПОЛІАКРИЛАМІДА

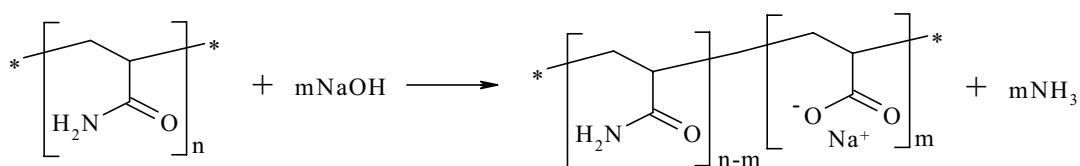
Заврина С.В., Коробова І.В., Чмиленко Ф.О.

Дніпропетровський національний університет
49050 м. Дніпропетровськ, вул. Наукова, 13; analyt@ff.dsu.ua

Однією з актуальних проблем аналітичної хімії в теперішній час є аналіз органічних сполук, зокрема водорозчинних поліелектролітів, які здебільшого є поверхнево-активними речовинами. Полімери на основі акриламідів (зокрема, поліакриламід) застосовуються при очищенні питних і промислових стічних вод, у виробництві ядерного палива, у нафтодобувній промисловості, у виробництві лікарських та косметичних засобів, мінеральних добрив, тощо. Реакційна здатність довго ланцюгових молекул поліакриламідів визначається наявністю карбоксильних груп, кількість яких можна збільшити шляхом гідролізу – кислотного чи лужного. Ступінь гідролізу є кількісною характеристикою реакційної здатності водорозчинного поліакриламідів.

Об'єктом дослідження був обраний поліакриламід марок ПАА-ГС (Україна) та Carbofloc 131A (США) як промислового виготовлення, так і гідролізований за різними методиками. Для порівняння використовували акрилову кислоту з середньою молекулярною масою $(8 \cdot 10) \cdot 10^4$ г/моль.

У частково гідролізованому поліакриламіді, який є катіонно-аніонним поліелектролітом, частина груп $-\text{CONH}_2$ заміщена групами $-\text{COONa}$. У водному розчині молекула, відокремлюючи іон натрію внаслідок дисоціації, утворює аніонні групи $-\text{COO}^-$, сама ж амідна група $-\text{CONH}_2$ має слабкі катіонні властивості: приєднуючи іон водню, може давати групу амідінію $-\text{CONH}_3^+$. Для переведення молекули поліакриламідів в аніонну форму необхідно збільшити кількість $-\text{COONa}$ груп. Це доцільно робити шляхом лужного гідролізу:



Для визначення ступеня гідролізу ПАА запропоновано метод кондуктометричного титрування, який базується на використанні хімічної реакції, внаслідок якої відбувається зміна електропровідності розчину. Переваги методу контактної кондуктометрії, а саме, можливість титрування досить розбавлених розчинів, легко та точно визначати кінцеву точку титрування, а також досить просте апаратне забезпечення визначень, дає змогу з достатньою точністю аналізувати розчини ПАА. У випадку титрування зразків поліакриламідів доцільно використовувати кислотно-основне титрування, оскільки із збільшенням кількості $-\text{COO}^-$ груп в молекулі ПАА, його властивості наближуються до властивостей акрилової кислоти.

За аналітичний сигнал при кондуктометричному титруванні використовували значення питомої електропровідності, які реєстрували за допомогою кондуктометра ОК 102/1 (Угорщина). Титрування проводили в посуді Ареніуса з платиновими електродами площиною 1 см². Застосовували різні схеми титрування: безпосереднє титрування розчинів поліакриламідів з різним ступенем гідролізу, пряме титрування суміші хлоридної кислоти певної концентрації та зразків ПАА, зворотнє титрування сумішей із додаванням надлишку луку.

Встановлено, що пряме кондуктометричне титрування чистих розчинів поліакриламідів призводить

до похибок у визначенні ступеня гідролізу внаслідок присутності в зразках $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, як залишка технологічного розчину при виготовленні ПАА. При прямому титруванні різних марок ПАА на фоні хлоридної кислоти кількісне визначення ступеня гідролізу залежить від надлишку луку, який є присутнім у зразках після проведення лужного гідролізу, і точну кількість якого визначити неможливо. Встановлено, що найбільш точні значення ступеня гідролізу одержані за допомогою зворотнього титрування з додаванням надлишку розчину NaOH. Крива кондуктометричного титрування у такому випадку містить дві точки перетину, перша з яких відповідає сумарній кількості доданого NaOH та NaOH, який залишався в зразка після лужного гідролізу. Друга точка перетину відповідає кількості карбоксилатних груп в молекулі, а саме – ступеню гідролізу молекули ПАА.

Результати визначення ступеня гідролізу кондуктометричним титруванням перевірені методом зворотнього потенціометричного титрування зі скляним рН-чутливим електродом. Результати визначення ступеня гідролізу ПАА двома методами збігаються з задовільною точністю.

ВИЗУАЛЬНО-ТЕСТОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ(II) В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Запорожец О.А., Смык Н.И., Нужная О.В., Калиниченко Е.В.

*Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
01033, г. Киев, ул. Владимирская, 64; zaporozh@bigmir.net*

При проведении массовых анализов, в частности в контроле качества сырья для производства продуктов питания, эффективными являются тест-методы, не требующие дорогостоящей аппаратуры и высокой квалификации исполнителя. В качестве чувствительного элемента при разработке визуально-тестовых методов определения содержания тяжелых металлов в водах перспективными оказались аналитические реагенты, иммобилизованные на поверхности силикагеля (СГ) [1].

Нами были изучены возможности аналитического применения азореагентов 4-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола (ТАН), адсорбции-онно закрепленных на поверхности высокодисперсных кремнеземов (ПАН-СГ и ТАН-СГ). Разработаны методы сорбционно-спектроскопического и визуально-тестового определения следовых количеств некоторых тяжелых металлов (ТМ) в водах [2].

Установлено, что при взаимодействии ПАН-СГ и ТАН-СГ с ионами ТМ на поверхности образуются комплексы с молярным соотношением ион ТМ : реагент = 1:1. Известно [3], что в растворах более устойчивы и интенсивнее окрашены хелаты состава ион ТМ : реагент = 1:2, поэтому визуальные тест-методы, основанные на образовании комплексов такого состава на поверхности СГ могут иметь лучшие метрологические характеристики. Для этого необходимо чтобы расположение молекул реагента на поверхности СГ было упорядоченным в отношении межмолекулярного расстояния и ориентации функциональных групп. Сорбенты с оптимальной геометрией комплексообразующих групп удалось получить при иммобилизации на поверхности СГ не очень устойчивых к диссоциации хелатов $\text{Zn}(\text{ПАН})_2$ и $\text{Zn}(\text{ТАН})_2$.

На основе проведенных исследований был разработан ряд визуально-тестовых методов для определения содержания ТМ в водах на уровне ПДК. Так, установлено, что в оптимальных условиях определению 2 моль/л Ni(II) с использованием иммобилизованного на СГ $\text{Zn}(\text{ТАН})_2$ не мешают 100-кратные избытки Zn(II) и Cd(II) . Ионы Cu(II) и Co(II) мешают определению при концентрациях больших, чем 1.0 моль/л . Мешающее влияние Fe(III) , обусловленное соосаждением на сорбенте окрашенного гидроксида, устраняли добавлением NaF , а Cu(II) маскировали $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Иммобилизованный $\text{Zn}(\text{ПАН})_2$ был применен для визуально-тестового определения $\geq 3 \text{ мкг/л Ni (II)}$ в питьевой воде. Ионы других ТМ на уровне ПДК в присутствии $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ионов не мешают определению.

1. О.А. Запорожцетс, О.М. Гавер, В.В. Сухан, Усп. Хим. 1997, V. 66, p. 702.
2. О. Запорожцетс, N. Petruniock, O. Bessarabova, V. Sukhan, Talanta. 1999, V. 49, p. 899.
3. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. – 230 с.

ВИЗНАЧЕННЯ Cd(II) ТА Cu(II) У ВОДАХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЇ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ З ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОЮ АТОМІЗАЦІЄЮ

Запорожець О.А., Іщенко М.В., Сучова К.О.

*Київський національний університет ім. Т. Шевченка, кафедра аналітичної хімії,
01033 м. Київ, вул. Володимирська, 64; elate@ukr.net*

Одним з кращих методів визначення важких металів є атомно-абсорбційна спектроскопія з електро-термічною атомізацією (ЕААС). Втім пряме ААС-визначення металів у воді при їх вмісті на рівні та нижче ГДК ускладнюється матричними ефектами. Попереднє сорбційне вилучення та концентрування металів кремнеземами, модифікованими специфічними аналітичними реагентами, сприяє зниженню межі виявлення та підвищенню вибірковості аналізу. Недоліком більшості відомих сорбційно-ААС методик є необхідність елюювання аналіту з поверхні сорбенту, що не дозволяє досягти високих коефіцієнтів концентрування. Введення концентрату у вигляді суспензії безпосередньо в атомізатор дозволяє усунути стадію елюювання та підвищити чутливість визначення.

Бромбензтіазо(1,6-(бром-2-бензтіазолілазо)-2-нафтол) є одним із кращих реагентів для екстракційно-фотометричного визначення Cd(II). Стійкі комплексні сполуки реагент утворює також з Cu(II), Co(II), Ni(II). Імобілізацією ББТ на високодисперсному мезопоруватому кремнеземі Silpearl отримано твердофазний реагент, придатний для сорбційного вилучення та концентрування зазначених іонів металів. Закріплення реагента на поверхні сорбенту здійснювали адсорбцією з хлороформно:гексанового розчину (1:10). Ізотерма сорбції відноситься до Н-типу. Отриманий у такий спосіб твердофазний реагент кількісно вилучає з водних розчинів Cd(II) та Cu(II) при pH=9,0. Максимальний коефіцієнт концентрування становить 1,0 л/г.

Для перевірки придатності іммобілізованого ББТ для визначення цих металів методом твердофазної атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією було досліджено стійкість суспензії модифікованого сорбенту залежно від природи та наявності стабілізуючих агентів, часу перемішування, типу сорбенту та співвідношення маси сорбенту і об'єму розчину. Досліджено термічну поведінку кремнеземних сорбентів залежно від температури атомізації та підібрано оптимальні температурні програми ЕТААС-визначення. Показано, що неатомне поглинання відсутнє при температурах $\leq 2000^{\circ}\text{C}$.

Мікро- і макрокомпоненти природних вод не заважають сорбційному вилученню металів. Метрологічні характеристики розробленої методики було перевірено при аналізі стандартних розчинів та природної води. Межа виявлення становить 0,04 мкг/л.

ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФОРОВІСНИХ ДОБРІВ, ІНСЕКТИЦИДІВ ТА ПРОДУКТІВ ЇХ РОЗКЛАДУ У ВОДАХ МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ ТА ВЕРХ

Запорожець О.А., Качан І.А., Єгоров О.А., Іванько Л.С.

*Київський національний університет ім. Т. Шевченка,
01033 Київ, вул. Володимирська, 64; resha@univ.kiev.ua*

Забруднення об'єктів навколишнього середовища фосфоровісними добривами, інсектицидами та продуктами їхнього розкладу, призводить до порушення рівноваги в об'єктах довкілля та отруєння тварин та людей. Тому екоаналітичний моніторинг цих речовин у природній воді, зокрема колодязній, є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії. Для контролю вмісту фосфоровісних добрив та отрутохімікатів, після переведення їх у форму ортофосфату, застосовують спектрофотометричний метод, в основу якого покладено реакцію утворення молібдофосфорної гетерополікислоти. Недоліками методу є невисока чутливість та довготривалість аналізу. Одним із ефективних способів поліпшення метрологічних характеристик методики є застосування сорбційного концентрування продукту реакції на поверхні твердої матриці, зокрема, кремнеземної, яка характеризується задовільними кінетичними та стійкісними характеристиками.

Метою даної роботи була розробка методик ВЕРХ та сорбційно-спектрофотометричного визначення інсектициду диметоату, продуктів його розкладу та фосфоровмісних добрив у формі відновленої молібдофосфорної гетерополікислоти.

Встановлено оптимальні умови та режими хроматографічного розділення та визначення диметоату на фоні основних компонентів води.

Для сорбційного вилучення та концентрування фосфату використовували силікагель, модифікований четвертинними амонійними солями (ЧАС) гетероциклічної (сафранін та люцигенін) та аліфатичної (тринонілоктадециламоній йодид та терадециламоній нітрат) природи. Закріплення ЧАС на поверхні матриці здійснювали сорбцією з водних (сафранін та люцигенін) та гексанового (тринонілоктадециламоній йодид та терадециламоній нітрат) розчинів. Досліджено можливість застосування іммобілізованих ЧАС для сорбційного концентрування окисненої та відновленої форм молібдофосфорної гетерополікислоти. Методом твердофазної спектрофотометрії встановлено, що, серед досліджених гетероциклічних ЧАС, кращим модифікатором поверхні кремнезему є люцигенін, що обумовлено міцним утримуванням його на поверхні сорбенту. Серед досліджених аліфатичних ЧАС кращим модифікатором матриці виявився терадециламоній нітрат. Іммобілізовані ЧАС утворюють з відновленою ГПК іонні асоціати, що супроводжується зміною кольору сорбенту зі збільшенням вмісту фосфату у розчині. Цей ефект покладено в основу сорбційно-спектрофотометричного ($MV = 1,0 \text{ } \mu\text{моль/л}$ при $V/m = 250 \text{ мл/г}$) та візуального тест-визначення вмісту фосфоровмісних добрив та ядохімікатів $0,5\text{-}15 \text{ } \mu\text{моль/л}$ (в перерахунку на фосфат).

ТЕСТ-ОЦІНКА АНТИОКСИДАНТНОЇ АКТИВНОСТІ ЧАЇВ ТА ЧЕРВОНИХ ВИН ЗА ДОПОМОГОЮ ТВЕРДОФАЗНОГО РЕАГЕНТУ ТА ЇЇ КОРЕЛЯЦІЯ ІЗ ЗАГАЛЬНИМ ВМІСТОМ ПОЛІФЕНОЛІВ

Запорожець О.А., Крушинська О.А.

*Київський національний університет ім. Т. Шевченка,
вул. Володимирська, 64, Київ 01033; krushynska@univ.kiev.ua*

Одним з найбільш важливих інтегральних показників якості харчових продуктів рослинного походження є загальна антиоксидантна активність (АОА). Під АОА розуміють здатність матеріалу нейтралізовувати шкідливу дію вільних радикалів, що утворюються в організмі внаслідок старіння та впливу довкілля і призводять до виникнення на клітинному рівні оксидативного стресу. Споживання людиною харчових продуктів з високою АОА сприяє пролонгованому надходженню до організму збалансованої дози антиоксидантів, необхідних для профілактики оксидативного стресу та пов'язаних із ним серцево-судинних, онкологічних та інших захворювань. Незважаючи на «антиоксидантний бум» останніх років, що проявився у стрімкому зростанні популярності такої продукції харчової промисловості серед населення та відповідному зростанні кількості наукових робіт з даної тематики, розробка методів експрес-оцінки АОА досі залишається актуальною проблемою аналітичної хімії. В основі більшості відомих методів лежить вимірювання відносної здатності природного матеріалу нейтралізувати вільні радикали порівняно із стандартною сполукою-антиоксидантом. Такі «вільнорадикальні» методики є малоприматними для рутинного аналізу, оскільки включають складні і довготривалі операції, вимагають застосування дорогих хімічних та біохімічних матеріалів і реактивів. Напівавтоматизовані методи роблять можливим одночасний аналіз серій зразків, але потребують залучення висококваліфікованого персоналу і спеціального обладнання. Перспективнішими з точки зору експрес-оцінки АОА мають бути більш експресні та економічні методики, що ґрунтуються на окисно-відновних реакціях. Але через невисоку вибірковість асортимент їх обмежується одиницями. Відомостей щодо існування тест-засобів для оцінки АОА в літературі не знайдено. Нами було зроблено спробу застосувати для тест-оцінки АОА твердофазні реагенти (ТР), які за останнє десятиріччя зарекомендували себе як ефективні аналітичні форми при аналізі широкого кола об'єктів. Раніше нами були отримані ТР для визначення окремих антиоксидантів та здійснені спроби застосування їх для тест-оцінки АОА. Метою даної роботи є узагальнення досвіду та розробка методологічних підходів до застосування ТР як готових аналітичних форм для тест-визначення АОА рослинних об'єктів.

Через відсутність у літературі методологічних підходів щодо створення та застосування тест-систем для визначення АОА біоактивних препаратів нами було розроблено алгоритм з урахуванням вимог, що висуваються до сучасних методів контролю якості: чутливість, експресність, одностадійність, простота виконання, відсутність потреби у складному обладнанні та висококваліфікованому персоналі, невисока собівартість аналізу. Високої чутливості ТР можна досягти шляхом закріплення на поверхні носія ефективних фотометричних реагентів, зокрема, хромофорних органічних окисників, гетерополісполук й хелатів Cu(II) і Fe(III) , причому останні, згідно даних літератури, виявляють найбільшу чутливість. Висока експресність тест-визначення може бути забезпечена застосуванням матриць з хорошими кінетичними властивостями. Серед поширених носіїв найбільшою мірою цим вимогам відповідають кремнеземні матриці, до переваг яких відноситься також хімічна та механічна стійкість, відсутність набухання, відсутність поглинання у видимій області спектру. Суттєвими факторами, що впливають на собівартість аналізу, є спосіб закріплення реагенту на поверхні матриці та метод детектування аналітичного сигналу. Нижчою собівартістю завдяки меншій трудомісткості операцій модифікації і регенерації відрізняються ТР, отримані нековалентною іммобілізацією хромофорних реагентів, які, крім того, зберігають переваги ковалентно модифікованих матриць (хімічну, механічну стійкість тощо). Серед методів детектування аналітичного сигналу на поверхні твердої матриці найбільш доступними для контрольо-аналітичних лабораторій є твердофазно-спектрофотометричний (ТСФ) для кількісного та візуальний – для напівкількісного аналізу.

Серед розроблених нами ТР для визначення антиоксидантів найкращі хіміко-аналітичні властивості виявив іммобілізований на силікагелі комплекс купруму(II) з тетрабензотетраазациклогексадецином (CuTAAB-SG). Іммобілізацію комплексу на поверхні матриці (високодисперсний мезопористий силікагель з розміром часток 100-250 мкм) здійснювали його адсорбцією з водних розчинів при рН 5-7. До переваг CuTAAB-SG слід також віднести можливість його багаторазової регенерації. На відміну від інших розроблених нами ТР на основі іммобілізованих хелатів Купруму та Феруму, CuTAAB-SG взаємодіє не лише з аскорбіновою кислотою, а й з природними антиоксидантами, зокрема, поліфенолами, тому саме цей модифікований сорбент було обрано для тест-оцінки АОА рослинних препаратів.

Запропонована нами методика тест-оцінки АОА рослинного препарату із застосуванням “крапельної” техніки включає послідовну обробку наважки модифікованого сорбенту за допомогою автоматичної піпетки-дозатора 40 мкл карбонатного буферного розчину (рН $10,5 \pm 0,1$) та 40 мкл розчину проби. Забарвлення ТР оцінюють через 10 хв візуально або методом ТСФ. АОА розраховують в одиницях концентрації речовини-стандарту (кверцетин) за відповідним рівнянням градуального графіку.

З метою перевірки метрологічних характеристик розробленої методики було проведено її апробацію при аналізі чаїв різного типу та червоних вин. Вибір об'єктів обумовлений їх найбільш високою АОА серед популярних напоїв рослинного походження. Для перевірки придатності ТР для тест-оцінки АОА було досліджено кореляційні залежності між АОА, визначеною за розробленою методикою, та загальним вмістом поліфенолів, визначеним за методом Фоліна-Чокальте.

Було показано, що обидва інтегральні показники суттєво розрізняються як у випадку чаїв, так і червоних вин. Це, очевидно, обумовлено відмінностями рослинної сировини, технології виробництва тощо. Також було встановлено, що і для неферментованих зелених чаїв, і для червоних вин спостерігається чітка кореляція АОА із загальним вмістом поліфенолів ($r = 0,95$ та $0,94$, відповідно), що добре узгоджується з даними інших авторів. Високі коефіцієнти кореляції свідчать про придатність тест-методики для оцінки даного інтегрального показника якості. Крім того, це свідчить про можливість передбачення АОА зразку на основі відомостей про вміст поліфенолів і навпаки.

Таким чином, на основі запропонованих методологічних підходів розроблено методику тест-оцінки АОА продуктів рослинного походження, що не має аналогів у світовій літературі. Використання ТР у формі індикаторного порошку у поєднанні з “крапельною” технікою тест-аналізу дозволило суттєво спростити (аналіз здійснюється в одну стадію, кількість операцій – 3) та прискорити (продуктивність – 10 визначень/год) методику визначення. Стійкість розробленого ТР (більше 3-х років), зручність для зберігання і простота регенерації робить можливим його багаторазове використання як готової аналітичної форми. Враховуючи наведені переваги та результати апробації при аналізі рослинного об'єктів, методика тест-оцінки АОА може бути рекомендована для експрес-контролю якості та коригування терміну придатності фітопрепаратів та продуктів рослинного походження.

ПРЯМОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОКСИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Захария А.Н., Чеботарев А.Н.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова
65029 Одесса, ул. Дворянская, 2; anz@real.ua*

Прямой анализ твердых, порошкообразных веществ и материалов, в том числе оксидов тугоплавких металлов высокой чистоты: TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 и т.д. имеет большое практическое значение. Главным образом, это объясняется отсутствием необходимости их предварительного сложного, продолжительного и трудоемкого этапа разложения, являющегося источником загрязнения, а также приводящего к неконтролируемым потерям определяемых элементов.

В настоящее время аналитическая химия представляет небольшой арсенал методов, пригодных для непосредственного определения в перечисленных материалах микроколичеств ($\geq 1,0 \cdot 10^{-5}$ масс.%) различных элементов, в т.ч. Ge, Sn, Pb, Bi, Sb, As, Cu, Zn, Fe, Cr и др., среди которых атомно-абсорбционная спектроскопия занимает одно из ведущих мест.

Прямому атомно-абсорбционному анализу различных веществ и материалов посвящено относительно небольшое количество работ, в т.ч. несколько обзорных статей [1-3]. При этом, наиболее широкое распространение в практике получила т.н. техника анализа суспензий (slurry sampling technique - SS) и твердых образцов (solid sampling technique - SoS) с использованием, как коммерческих вариантов электротермических графитовых трубчатых печей типа HGA, так и всевозможных устройств лабораторного изготовления: чашечка Дельвеса, платиновая спираль-адаптер-пламя, печь-пламя, капсула-пламя, печь с кольцевой полостью и др. Достоинства и недостатки SS- и SoS-техник достаточно подробно обсуждаются в работе [4], в которой отмечено, что при прямом определении примесей в твердых, порошкообразных материалах для получения достоверных результатов особое внимание следует уделять их гомогенности, однородности дисперсного состава, в случае анализа суспензий - седиментационной устойчивости, а также составу используемых калибровочных (градуировочных) стандартных образцов и устранению т.н. неспектральных помех.

Данная работа посвящена изучению основных особенностей прямого атомно-абсорбционного определения примесей ($\geq 1 \cdot 10^{-5}$ масс.%) легко- и среднелетучих элементов: Ge, Sn, Pb, Bi, Sb, As, Cu, Zn, Fe, Cr в высокочистых тугоплавких оксидах TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 и созданию на базе полученных данных комплекса достаточно простых, надежных и чувствительных методов анализа соответствующих материалов и составов на их основе.

Отмечено, что при прямом атомно-абсорбционном анализе представительных аналитических навесок ($\geq 0,100$ г) твердых порошкообразных образцов перспективным представляется использование атомизатора «печь-пламя» и «печь в атмосфере воздуха» в сочетании с предварительным брикетированием исследуемых образцов.

Показано, что несмотря на возможность реализации в случае анализа тугоплавких основ фракционированного испарения примесей, исследование увеличенных ($\geq 0,010$ г) аналитических навесок требует использования адекватных по химическому составу стандартных образцов. Использование при этом стандартных водных растворов, как это предлагается некоторыми авторами, при анализе суспензий, а также порошкообразных составов на основе графитового порошка с аттестованным содержанием элементов-примесей, в случае исследования представительных навесок перечисленных тугоплавких оксидов приводит к недостоверным данным.

Причиной отмеченных систематических погрешностей является неполнота массопереноса (извлечения) микроколичеств определяемых элементов из увеличенной массы аналита в зону формирования аналитического сигнала в результате образования соответствующих расплавов, спеков, а также твердых растворов.

Экспериментально установлено, что в установленных параметрах работы атомизатора «печь-пламя» степень высокотемпературной экстракции определяемых элементов-примесей зависит от природы изучаемой основы, температуры ее спекания, разрыхления кристаллической решетки, а также массы анализируемой навески, размещаемой на поверхности печи.

Для устранения указанных недостатков при определении Ge, Sn, Pb, Bi, Sb и As предлагается использовать добавки спектроскопических буферов, главным образом галоидирующих (определение Bi,

Sb и As) и сульфидирующих (определение Ge, Sn). Указанный прием позволяет повысить чувствительность их определения в 1,5-2,0 раза.

Термодинамическую вероятность соответствующих процессов, протекающих в массе исследуемого порошкообразного оксида с участием перечисленных элементов-примесей, в том числе в присутствии спектроскопических буферных добавок: S, CdS, CdBr₂, CdI₂, (NH₄)₂HPO₄ подтверждали соответствующими расчетами.

В оптимизированных и научно обоснованных условиях нижняя граница прямого атомно-абсорбционного определения Ge, Sn, Pb, Bi, Sb, As, Cu, Zn, Fe и Cr в перечисленных выше оксидах составила $(0,5-2,5) \cdot 10^{-5}$ масс.% при величине относительного стандартного отклонения (S_r) $\leq 0,25$.

1. B.V.L'vov, Talanta, 1976, V. 23, pp.109-118.
2. F.J.Langmyhr, The Analyst, 1979, V.104, pp. 993-1016.
3. M.J.Cal-Prieto, M.Felipe-Sotelo, A.Carosena, J.M.Andrade, P.Lopez-Mahia, S.Muniategiu, D.Prada, Talanta, 2002, V. 56, pp.1-51.
4. M.G.R.Vale, M.M.Silva, B.Welz, E.C.Lima, Spectrochim.Acta, 2001, 56B, pp.1859-1873.

ОСНОВНЫЕ ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА И ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ (НА ПРИМЕРЕ ХАРЬКОВСКОЙ ОБЛАСТИ)

Зверева Л.В., Васюков А.Е.

*Харьковская областная СЭС,
61070, г. Харьков, Померки; oblses@online.kharkov.com*

Ежегодно в санитарно-гигиенических и токсикологических лабораториях Харьковской области, в пределах которой проживает 3 миллиона человек, химическому анализу подвергаются около 30 тысяч проб пищевых продуктов. При этом выполняется более 140 тысяч различных определений нормируемых показателей качества, что позволяет в каждой двадцать пятой пробе установить превышение медико-биологических и гигиенических нормативов для пищевых продуктов.

Чаще всего анализируют овощи, плоды и ягоды, в которых основным определяемым компонентом являются нитраты. Каждая седьмая проба этих продуктов контролируется на содержание пестицидов, а каждая двадцатая на содержание токсичных металлов, в том числе свинца и кадмия (таблица).

Таблица

Характеристика основных пищевых продуктов как объектов аналитического контроля
в Харьковской областной СЭС в 2005 г.

| Название продуктов | Количество исследованных проб | | | | | | |
|---|-------------------------------|----------------------------|-----------------|------------|------|------|------|
| | всего | в том числе на содержание: | | | | | |
| | | нитратов | пищевых добавок | пестицидов | Pb | Cd | Hg |
| Овощи, плоды, ягоды | 6639 | 5446 | - | 964 | 310 | 310 | 180 |
| Молоко и молочные продукты | 5242 | 1794 | 20 | 462 | 285 | 285 | 140 |
| Хлебобулочные и мучные (крупяные) изделия | 4574 | - | 14 | 510 | 781 | 771 | 488 |
| Мясо и мясные продукты | 2765 | - | 2001 | 116 | 313 | 313 | 148 |
| Сахар и кондитерские изделия | 1760 | - | 52 | 34 | 244 | 239 | 116 |
| Напитки | 1165 | 22 | 210 | 1 | 136 | 136 | 93 |
| Рыба и рыбные продукты | 785 | - | 4 | 103 | 167 | 167 | 122 |
| Другие продукты | 4824 | 65 | 1934 | 404 | 528 | 513 | 276 |
| | 27764 | 7327 | 4235 | 2594 | 2764 | 2734 | 1563 |

Из химических компонентов в молоке и молочных продуктах, включая масло и сметану, в 34% проб определяют нитраты, в 9% – пестициды, в 5% – свинец и кадмий и в 3% – ртуть.

Основными определяемыми компонентами в мясе и мясных продуктах являются пищевые добавки. Их содержание контролируется в 72% мясной продукции. Пищевые добавки определяются в каждой пятой пробе напитков.

Значительное место при контроле качества пищевых продуктов уделено определению токсичных металлов. В 2005 г. было выполнено около 15000 металлоопределений с помощью вольтамперометрических методов и 8800 с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии.

Проблемой в работе санитарно-гигиенических и токсикологических лабораториях является недостаточное количество специалистов с аналитическим образованием и слабая приборная база, особенно в районных лабораториях.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК ЕВРОПИЯ И ЦЕРИЯ ВО ФТОРОАЛЮМИНАТЕ ЛИТИЯ – СТРОНЦИЯ

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

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины
пр. Ленина, 60, г. Харьков, 61001; ivkova@isc.kharkov.com*

При активации редкоземельными элементами широкозонные кристаллы с гексагональной решеткой LiSrAlF_6 приобретают новые функциональные свойства. В качестве люминесцирующих добавок для фторидов наиболее успешным является применение таких редкоземельных ионов, как церий и европий. Изучение сцинтилляционных характеристик этих кристаллов показало, что они являются эффективными детекторами β -частиц, нейтронов, рентгеновского и низкоэнергетического γ -излучений.

В качестве реагента для определения общего содержания добавки европия или церия во фторалюминате лития – стронция был выбран хлорфосфоза III (ХФ). Спектры поглощения комплексов ХФ с европием или церием состава (1:1) в кислой области ($\text{pH} \leq 3,0$) характеризуются наличием максимумов при 675-680 нм. Наиболее чувствительна реакция комплексообразования европия с ХФ при $\text{pH} 0,85-1,5$, ниже $\text{pH} 0,7$ выход продукта комплексообразования уменьшается. При определении церия оптимальным является интервал $\text{pH} 1,2-1,4$, при котором светопоглощение комплекса Се с ХФ достигает максимального значения, а мешающее влияние элементов основы сведено к минимуму.

Из полученных зависимостей светопоглощения растворов от pH и соответствующих им значений констант равновесия образования комплексов Ce^{3+} , Eu^{3+} и Sr^{2+} с ХФ, известных из литературы, видно, что при pH , близком к 1,0, влияние ионов Sr^{2+} на спектрофотометрическое определение европия и церия незначительно. Для исключения влияния Al^{3+} использовано его маскирование сульфосалициловой кислотой. Однако, поскольку концентрация основных компонентов в анализируемом растворе во много раз превышает концентрацию активатора, их влияние необходимо учитывать. Для полного элиминирования влияния элементов основы их вводят в растворы сравнения при построении градуировочного графика. В качестве холостой пробы используют раствор, полученный из образца LiSrAlF_6 , не содержащего добавок РЗЭ или модельный раствор, содержащий элементы основы – Sr^{2+} и Al^{3+} в соответствии с теоретическим содержанием их в пробе. Экспериментально установлено, что изменение концентрации основных компонентов в анализируемом растворе на 10-15 отн.% не влияет на результаты определения церия. Градуировочные графики для определения Ce^{3+} с ХФ линейны в интервале концентраций $5,7 \cdot 10^{-7} - 5,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л, для определения Eu^{3+} – в интервале концентраций $7 \cdot 10^{-7} - 2,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Разработаны методики спектрофотометрического определения $n \cdot 10^{-2}$ мас.% Се и 0,5-4,0 мас.% Еу во фторалюминате лития – стронция без отделения элементов основы, характеризующиеся относительным стандартным отклонениями $\leq 0,1$ и 0,15 соответственно. Для перевода в раствор анализируемых образцов использовали хлорную кислоту. Фтор, мешающий определению активирующих добавок, удаляли упариванием растворов досуха. Правильность методик подтверждена метрологической обработкой результатов, полученных по схеме «введено–найдено».

РАСЧЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ АНАЛИЗЕ ПОЧВ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

Измайлова Д.Н., Богдевич О.П.

Институт Геофизики и Геологии АН Молдовы
MD2028, г. Кишинев, ул. Академией, 3; bogdevicholeg@yahoo.com

Выполнена процедура оценки неопределенности, согласно [1-6], анализа почв на содержание цинка методом ААС в режиме пламенной атомизации. Навеску образца высушенной и растертой почвы (1-2 г) помещали в круглодонную колбу и проводили разложение концентрированной азотной кислотой в присутствии перекиси водорода [7]. Колбу, закрытую обратным холодильником, нагревали при $95 \pm 5^\circ\text{C}$. Полученный раствор переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки бидистиллированной водой.

Исходный стандартный раствор получали из коммерческого стандарта ДСЗУ 022.63-96 с содержанием цинка 1000 мг/л (C_{spec}) разбавлением 1 мл (V_{pip}) в 100 мл бидистиллированной воды (V_{vol}). Из полученного исходного стандарта ($C_{\text{std}} = 10$ мг/л) готовили серию растворов с содержанием цинка 0.5; 1.0 и 2.0 мг/л для калибровки атомно-абсорбционного спектрофотометра АА800 (PerkinElmer). После разложения образцов почв растворы анализировали на содержание цинка ($\lambda = 213.9$ нм) [8, 9].

Расчет содержания цинка в исходных образцах почв проводился по уравнению:

$$R = k \frac{x_0 V}{m} \quad (1)$$

Неопределенности параметров x_0 , m , V , k являются составными частями неопределенности результата анализа R и подлежат оценке.

Расчет неопределенности для отдельных этапов

1. Расчет неопределенности взвешивания образца

Взвешивание образца производилось на электронных весах "Sartorius", ошибка взвешивания на которых составляет ± 0.1 мг. Для расчета стандартного отклонения рекомендуется использовать прямоугольное распределение. В этом случае отклонение соответствует величине

$$S_{\text{tol}} = \frac{0.1}{\sqrt{3}} \approx 0.058 \text{ мг}$$

Этот вклад оценивается дважды, так как сначала взвешивается тара, затем тара с навеской. Стандартное отклонение при контрольном взвешивании гири массой 50 г S_{rep} составило 0.095 мг. Суммарная неопределенность взвешивания u_{mass} рассчитывается из соотношения:

$$u_{\text{mass}} = \sqrt{2S_{\text{tol}}^2 + S_{\text{rep}}^2} = \sqrt{2 \times 0.058^2 + 0.095^2} = 0.126 \text{ мг}$$

2. Оценка неопределенности измерения объема

При оценке неопределенности объема мерной посуды u_V принимаются во внимание данные производителя (u_{tol}), колебания при заполнении колбы (u_{rep}), а также температурный фактор (u_{temp}). Неопределенность объема колбы u_V рассчитываем как корень квадратный из суммы квадратов неопределенностей отдельных составляющих:

$$u_V = \sqrt{(u_{\text{tol}})^2 + (u_{\text{rep}})^2 + (u_{\text{temp}})^2} = \sqrt{0.058^2 + 0.035^2 + 0.083^2} = 0.107 \text{ мл}$$

3. Расчет неопределенности коэффициента разбавления k

Коэффициент k определяется как отношение аттестованного содержания цинка (C_{cert}) в стандартном образце почвы СП-3 к среднему содержанию (C_{obs}), найденному нами методом атомной абсорбции:

$$k = \frac{C_{\text{cert}}}{C_{\text{obs}}} = \frac{73.0}{71.5} = 1.0657$$

Для вычисления неопределенности этого коэффициента u_k необходимо оценить неопределенность обеих величин. Аттестованное содержание цинка в стандартном образце почвы СП-3 составляет $0.0073 \pm 0.0002\%$. Неопределенность дана в виде 95%-ного интервала доверия без указания вида распределения и составляет $0.0002 : 2 = 0.0001\%$, или 1 мг/кг [4]. Таким образом, для стандартного образца почвы СП-3 содержание цинка C_{cert} составляет 73 мг/кг, а неопределенность u_{cert} , соответственно, 1.0 мг/кг.

Установленное содержание цинка C_{obs} составило 71.5 мг/кг. Стандартное отклонение S , соответственно, 1.36 мг/кг. В этом случае $u_{obs} = s$, следовательно, u_{obs} составляет 1.36 мг/кг. Таким образом:

$$u_k = k \sqrt{\left(\frac{u_{cert}}{C_{cert}}\right)^2 + \left(\frac{u_{obs}}{C_{obs}}\right)^2} = 1.0657 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{73}\right)^2 + \left(\frac{1.36}{71.5}\right)^2} = 1.0657 \cdot 0.02344 = 0.025$$

4. Неопределенность содержания цинка в анализируемых растворах u_{x_0}

При расчете u_{x_0} учитывалась неопределенность содержания цинка в исходном стандартном растворе u_{std} и неопределенность анализа контрольного раствора $u_{C_{contr}}$. Расчет проводился по соотношению

$$\frac{u_{x_0}}{x_0} = \sqrt{\left(\frac{u_{C_{contr}}}{C_{contr}}\right)^2 + \left(\frac{u_{std}}{std}\right)^2}$$

4.1. Неопределенность содержания цинка в контрольном растворе $u_{C_{contr}}$

Использовался стандартный раствор с концентрацией 1.0 мг/л, который многократно анализировался в каждой серии измерений. По полученным результатам рассчитывалась средняя концентрация C_{contr} и стандартное отклонение цинка в контрольном растворе. По нашим данным для $n = 18$ C_{contr} составило 1.004 мг/л, $S_{C_{contr}} = 0.0348$ мг/л. В этом случае для нормального распределения, согласно [2, 4], стандартное отклонение соответствует неопределенности. Таким образом, $u_{C_{contr}} = S_{C_{contr}} = 0.0348$ мг/л.

4.2. Неопределенность содержания цинка в исходном стандарте u_{std}

Исходный стандарт получали разбавлением коммерческого стандарта до содержания цинка 10 мг/л. Для этого 1 мл головного стандарта вносили в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки. Таким образом, неопределенность исходного стандарта u_{std} определяется неопределенностью коммерческого стандарта u_{spec} , а также неопределенностями объемов пипетки u_{pip} и колбы для разбавления u_{vol} . Данные, необходимые для расчета u_{std} , сведены в таблицу:

| Показатель X | Значение | Стандартная неопределенность u_x | | Относительная стандартная неопределенность u_x/x |
|---------------------------------------|----------|------------------------------------|----------|--|
| | | Обозначение | Величина | |
| Содержание в исходном стандарте, мг/л | 1000 | u_{spec} , мг/л | 10 | 0.010 |
| Объем колбы, мл | 100 | u_{vol} , мл | 0.107 | 0.00107 |
| Объем пипетки, мл | 1 | u_{pip} , мл | 0.0093 | 0.0093 |

Относительная неопределенность исходного стандартного раствора u_{std}/std оценивается как квадратный корень из суммы квадратов относительных неопределенностей u_{spec} , u_{vol} , u_{pip} .

$$\frac{u_{std}}{std} = \sqrt{0.01^2 + 0.00107^2 + 0.0093^2} = 0.013697, u_{std} = 10 \times 0.013697 \text{ мг/л.}$$

4.3. Расчет неопределенности содержания цинка в растворе u_{x_0}

Неопределенность анализа u_{x_0} рассчитываем из соотношения:

$$\frac{u_{x_0}}{x_0} = \sqrt{\left(\frac{u_{std}}{std}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{contr}}}{C_{contr}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0.013697}{10}\right)^2 + \left(\frac{0.0348}{1.004}\right)^2} = \sqrt{0.001388} \approx 0.037$$

$$u_{x_0} = x_0 \times 0.037 \text{ мг/л} \quad (2)$$

5. Оценка суммарной неопределенности при расчете содержания цинка в исходном образце

Определив содержание цинка в растворе x и используя выражение (2), можно оценить неопределенность содержания цинка u_x в растворах, полученных при деструкции различных почвенных образцов. Необходимые данные для расчета содержания цинка в почве (на конкретном примере для $x_0 = 1.05$ мг/л) и оценки стандартной неопределенности представлены в таблице:

| Показатель | Значение | Стандартная неопределенность | | Относительная стандартная неопределенность |
|---|----------|------------------------------|--------------|--|
| | | Обозначение | Величина | |
| Содержание цинка в растворе, x_0 мг/л | 1.05 | u_{x_0} | 0.03885 мг/л | 0.037 |
| Объем колбы V , мл | 100 | u_{vol} | 0,107 мл | 0.00107 |
| Навеска m , г | 1,245 | u_{mass} | 0.000126 г | 0.000101 |
| Поправочный коэффициент, K | 1,0657 | u_k | 0.025 | 0.023 |

Используя уравнение (1), рассчитываем содержание цинка в анализируемом образце:

$$R = \frac{1.05 \times 100 \times 1.0657}{1.245} = 89.88 \text{ мг/кг.}$$

Суммарная относительная стандартная неопределенность оценивается как корень квадратный из суммы квадратов относительных неопределенностей входных величин.

При этом используем выражение

$$\frac{u_{(R)}}{R} = \sqrt{\left(\frac{u_{x_0}}{x_0}\right)^2 + \left(\frac{u_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_k}{k}\right)^2} = \sqrt{0.037^2 + 0.00107^2 + 0.000101^2 + 0.023^2} = \\ = \sqrt{0.0018980204} \approx 0.0436$$

Отсюда $u_{(R)} = R \times 0.0436$ или $u_{(R)} = 89.88 \text{ мг/кг} \times 0.0436 = 4.31 \text{ мг/кг.}$

Для определения расширенной неопределенности умножаем суммарную неопределенность на коэффициент охвата 2: $u_R = 2 \times 4.31 \text{ мг/кг} = 8.62 \text{ мг/кг.}$

Результаты анализа исследуемого образца почвы на содержание цинка с учетом расширенной неопределенности можно представить в виде $89,88 \pm 8,62 \text{ мг/кг.}$

1. Guide to the Expression of Uncertainty in measurement: First edition. ISO, Geneva, 1993.
2. EURACHEM/CITAC Guide CG-4. QUAM: 2000.1. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.
3. ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO. Geneva, 1999.
4. Н.Ю.Ефремова. Оценка неопределенности в измерениях. Минск, 2003.
5. CITAC/Eurachem Guide. Guide to Quality in Analytical Chemistry. 2002.
6. EURACHEM/CITAC Guide. Traceability in Chemical Measurement. 2003, 6.
7. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. EPA. Method 3050B. 1996.
8. Zinc (Atomic Absorption, Direct Aspiration). EPA. Method 7950. 1998.
9. Standard Atomic Absorption Conditions for Zn. Atomic Absorption Spectroscopy Analytical Methods. PerkinElmer. 2000.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГИДРОСИЛАПАТИТЕ КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Исаенко Е.Э.

*Украинский государственный химико-технологический университет
49005, г.Днепропетровск, пр. Гагарина, 8; Isaenko_Zhenya@ua.fm*

Как известно, хроматография вследствие своей универсальности разделения и последующего определения компонентов смесей играет ведущую роль при аналитическом контроле качества и безопасности продукции промышленного производства. В настоящее время одной из актуальных задач высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) является выбор адсорбента, обуславливающего достаточно большую селективность разделяемых соединений.

По нашему мнению, наибольшую эффективность хроматографического разделения для органических соединений можно достичь при использовании гидросилапатита кальция (ГК). Существующие литературные данные о применении ГК в качестве неподвижной фазы в ВЭЖХ являются противоречивыми, поэтому исследование его свойств представляет практический интерес.

Дело в том, что согласно теории структурно-химического моделирования, свойства поверхности ГК должны определяться свойствами составляющих его фосфата и гидроксида кальция, так как стехиометрически ГК можно рассматривать как двойную соль состава $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, а прочность удерживания полярных молекул часто определяется прочностью поверхностных водородных связей. Так как поверхностные ионы PO_4^{3-} и Ca^{2+} характеризуются более высокими эффективными зарядами, чем, например, атомы водорода или кислорода поверхностных ОН-групп силикагеля, то можно ожидать, что органические основания будут наиболее прочно и селективно удерживаться на поверхности ГК, чем атомы водорода или кислорода поверхностных ОН-групп силикагеля. Теоретическое обоснование таким корреляциям, по нашему мнению, можно дать с позиций модели адсорбции с зарядовым контролем.

Согласно этой модели, энергия адсорбции органических молекул определена в соответствии с вели-

чинами ефективних зарядів їх атомів і атомів в молекулах полярного розчинника:

$$\Delta G_{\text{експ}} = \Delta G_{12} - \Delta G_{13} - \Delta G_{23} \approx E_{12} - E_{13} - E_{23} \approx Q_1 Q_2 / r_{12} - Q_1 Q_3 / r_{13} - Q_2 Q_3 / r_{23},$$

де індексами 1, 2 і 3 позначені, відповідно, адсорбент, адсорбат і розчинник; $\Delta G_{\text{експ}}$ – експериментально визначувана енергія адсорбції, E_{ij} – енергія кулоновського взаємодіє, ΔG_{12} – вільна енергія взаємодіє між адсорбатом і адсорбентом, ΔG_{13} і ΔG_{23} – енергії сольватації адсорбента і адсорбата; Q_i – ефективні заряди атомів “реакційних” центрів адсорбента, адсорбата і розчинника, r_{ij} – міжатомні відстані в адсорбційних і сольватаційних комплексах.

З метою дослідження властивостей ГК при використанні його як нерухомої фази нами було вивчено ряд органічних сполук на колонці ГК і проведено порівняльний аналіз його властивостей з відомим хроматографічним адсорбентом – силікагелем.

Встановлено, що різниця в кількості ефективних зарядів атомів водороду на поверхні силікагеля і ОН-груп ГК – причина різниці їх адсорбційних властивостей.

Предложена модель адсорбції дозволяє пояснити сукупність експериментальних даних і може бути використана для прогнозування поверхневих властивостей ГК.

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ АРБІТРАЖНОЇ СПРОМОЖНОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАНЬ КОНЦЕНТРАЦІЙ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН ПРИ ЗДІЙСНЕННІ ДЕРЖАВНОГО КОНТРОЛЮ ЗА ДОДЕРЖАННЯМ ПРИРОДООХОРОННОГО ЗАКОНОДАВСТВА

Калініченко О.О., Черба О.В.

*Український науково-дослідний інститут екологічних проблем (УкрНДІЕП),
61166, м. Харків, вул. Бакуліна, 6; vasyuki@niiep.kharkov.ua*

Первинною інформацією для прийняття управлінських рішень при здійсненні державного контролю за дотриманням вимог природоохоронного законодавства є результати вимірювань концентрацій забруднюючих речовин в об'єктах довкілля, скидах та викидах забруднюючих речовин.

Ці результати, у разі встановлення факту перевищення нормативів екологічної безпеки, використовуються підрозділами Державної екологічної інспекції (ДЕІ), на які покладено функції державного контролю за дотриманням природоохоронного законодавства, для нарахування збитків, заподіяних державі підприємствами-природокористувачами внаслідок його порушення. Факт нарахування збитку та/чи його величина нерідко стають предметом суперечностей між контролюючими органами та підприємствами. У разі відмови підприємства від добровільного задоволення виставленої претензії та відшкодування нарахованого збитку територіальний підрозділ ДЕІ для стягнення його суми у встановленому законодавством порядку оформлює й передає позов до господарського суду. Результат розглядання конфлікту цілком залежить від доказовості матеріалів позову чи аргументів його оскарження протилежною стороною, зокрема, від арбітражної спроможності результатів вимірювань, які стали вихідною базою для оцінювання величини збитків і відшкодувань.

Арбітражна спроможність результатів вимірювань – якість результатів вимірювань, що характеризується необхідною точністю та належним оформленням результатів, гарантує їх визнання господарським судом при вирішенні конфліктів, пов'язаних із нарахуванням збитків, заподіяних державі внаслідок порушення природоохоронного законодавства.

Запорукою арбітражної спроможності результатів вимірювань є документоване підтвердження їх точності та відповідності діючим нормативним документам усіх етапів їх отримання.

В світлі проблеми, значення набувають не тільки механізми підтвердження якості вимірювань лабораторії (атестація на право виконання вимірювань, міжлабораторні порівняння), а також механізми управління вимірюваннями та забезпечення якості, розроблені, зведені та впроваджені в практику лабораторії як цілісна система. Вимоги до розроблення та впровадження таких систем регламентовано Правилами уповноваження та атестації у державній метрологічній системі, ДСТУ ISO 10012-2003, ДСТУ ISO 10013-2003, ДСТУ ISO/IEC 17025-2001.

Обов'язковим елементом таких систем є, зокрема, робоча процедура, що регламентує документування й ведення записів. Документування вкрай необхідне для простежування та контролю ланцюжка отримання результату вимірювань. Ця процедура повинна передбачати збереження практично всієї інформації, пов'язаної із проведенням вимірювань, починаючи з відбору проб і закінчуючи оформленням результатів.

Як найбільш важливий різновид інформаційних ресурсів протоколи відбору проб та протоколи ви-

мірювань повинні бути документами особливої уваги та суворой звітності. Розроблені лабораторіями форми протоколів повинні забезпечити можливість надання необхідної та достатньої інформації для інтерпретації результатів та визначення ступеню довіри до них.

Протокол відбору проби повинен мати ідентифікаційний номер і містити відомості про вимірювальну лабораторію (назву, адресу, відомчу приналежність); об'єкт контролю (назву, адресу підприємства); об'єкт відбору; місце, дату та час відбору; техніку чи засоби відбору із посиланням на нормативний документ, що встановлює порядок і правила відбору; шифр, вид, масу (об'єм) проби; характеристики тари; номенклатуру показників контролю; процедуру консервування (за необхідності); візуальну, органолептичну характеристику проби; метеорологічні та інші умови відбору; підписи посадової особи, що здійснювала відбір, та інших присутніх при відборі офіційних осіб.

Протокол вимірювань повинен мати ідентифікаційний номер і містити відомості про вимірювальну лабораторію (назву, адресу, відомчу приналежність); правочинність виконання вимірювань (посилання на свідоцтво про атестацію на право виконання вимірювань); об'єкт контролю (назву, адресу підприємства); об'єкт вимірювання із посиланням на ідентифікаційний номер протоколу відбору проби; дату виконання вимірювань; застосовані методики виконання вимірювань; метрологічне підтвердження застосованих засобів вимірювальної техніки; назви показників та результати їх вимірювань із позначенням одиниць вимірювань; характеристики похибки; підписи начальника лабораторії та виконавців.

Як джерело первинної інформації важливу роль відіграють лабораторні та робочі журнали виконавців. Усі вихідні дані, спостереження, результати вимірювань, обчислення необхідно занотовувати в журнали на момент їх отримання. При цьому інформація повинна бути достатньою для ідентифікації факторів, що можуть вплинути на якість результатів вимірювань, і для забезпечення можливості дублювання вимірювань за умов максимально наближених до початкових. В записах указують конкретне завдання, номер проби, час виконання вимірювань, вид та результати перевірки результатів вимірювань, можливі відхилення від методики виконання вимірювань. Лабораторна документація, пов'язана з вимірюваннями, повинна бути захищеною від несанкціонованого доступу, знищення, пошкодження та внесення змін. Будь-які розпечатки із засобів вимірювальної техніки підписуються виконавцем, датуються, на них проставляється номер проби.

Лабораторна діяльність повинна передбачати не тільки застосування необхідних засобів метрологічного забезпечення, але і належне документування кожного важливого елемента системи, наприклад, процесів метрологічного підтвердження засобів вимірювальної техніки (перевірка, встановлення градуовальної характеристики), контролю якості вимірювань тощо.

Таким чином, проблема арбітражної спроможності результатів вимірювань – проблема не тільки метрологічного характеру, але, у значній мірі, організаційно-менеджерського характеру. Вирішується вона, як методами наукової метрології та дотриманням вимог законодавчої метрології, так і шляхом запровадження систем управління вимірюваннями і забезпечення якості вимірювань, що є продовженням і розвитком загальносвітової тенденції з якості.

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГОРОДСКИХ МОЛОКОЗАВОДОВ

Кельина С.Ю.

*Национальный университет кораблестроения им. адм. Макарова
54025, Николаев, пр. Героев Сталинграда, 9; sk21@rambler.ru*

В последние годы резко возросло производство молочных и кисломолочных продуктов, производимых на крупных молокоперерабатывающих заводах. Количество сточных вод этих предприятий достигает 1000 м³/сутки.

Эти воды, сброшенные без надлежащей очистки в природные водоемы, могут привести к массовой гибели рыб и других водных организмов, что связано с использованием для окисления органических компонентов этих стоков растворенного в воде кислорода. Кроме того, органические кислоты (в основном, молочная), образующиеся в процессе скисания молока при получении творога, кефира и других кисломолочных продуктов, подкисляют сточные воды до pH 3-4.

Наиболее важными показателями сточных вод являются величины ХПК и БПК, pH, взвешенные вещества (сухой остаток).

Величина pH обусловлена особенностями технологического процесса и ассортиментом выпускаемой продукции. Для городских молокозаводов, выпускающих кисломолочную продукцию pH составляет 3,5-4, для сыродельных заводов она приближается к нейтральной или слабощелочной.

Наличие взвешенных веществ обусловлено попаданием в сточные воды твердых продуктов переработки молока и частиц грязи. Большую часть взвесей (до 90%) составляют органические вещества белкового происхождения. Концентрация их колеблется в широких пределах – от 55 до 1200 мг/л, в среднем 300–600 мг/л.

Химическое потребление кислорода (ХПК) выражает собой количество кислорода, растворенного в воде, необходимое для окисления только органических веществ. Чаще всего ХПК определяют бихроматным методом (ХПК_{Cr}). Эта величина сильно колеблется в зависимости от стадий производственного процесса, поэтому стоки уравнивают, используя аэрируемые усреднители.

Биохимическое потребление кислорода (БПК) – эквивалентное количество кислорода, необходимое для биохимического окисления органических веществ. Продолжительность биохимического окисления в испытуемой пробе зависит, главным образом, от количества бактерий, вводимых в жидкость и в меньшей степени от состава сточных вод. $\text{БПК}_{\text{полн}}$ составляет 80–84% ХПК. Пересчетный коэффициент перехода от величины БПК_5 к $\text{БПК}_{\text{полн}}$ равен 1,4.

Стандартные схемы очистки предполагают стадии механической и биохимической очистки, которые, как правило, не дают снижения показателей до рекомендуемого уровня.

Мы изучили возможности применения дополнительных эффективных операций очистки – коагуляции и флокуляции.

В качестве коагулянтов были опробованы традиционные реагенты, широко применяемые для этого процесса – сернокислый алюминий и полиоксихлориды алюминия, железо хлорное и известь негашеная. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании негашеной извести. Во-первых, из всех коагулянтов она является наиболее дешевым продуктом, во-вторых, ее применение не требует дополнительного подщелачивания с использованием каустической соды, в-третьих, ионы кальция образуют с анионами органических кислот малорастворимые соли, которые хорошо сорбируются на поверхности частиц гашеной извести. Применение в качестве коагулянта негашеной извести имеет свои особенности. Основным компонентом реагента является оксид кальция – CaO. При увеличении содержания карбоната кальция резко ухудшаются коагуляционные свойства реагента.

В качестве флокулянтов были опробованы катионные и неионогенные флокулянты. Изучалось флокулирующее действие неионогенных флокулянтов – полиакриламид-геля (аммиачный, ТУ 6-01-1049-92, 8%-ный, производство Россия), высокомолекулярных полиакриламидов *Fennopol N200 E* (изготовитель *Kemira*, Финляндия), *Magnafloc Mf 351* (производитель *Ciba*, Германия). Из катионных флокулянтов были опробованы сополимеры акриламида и триметиламмоний этилакрилата *Zetag 7655* ($M = 10$ млн, плотность заряда 50 %), *Zetag 7557* ($M = 7$ млн, плотность заряда 50%), *Zetag 7652* ($M = 16$ млн, плотность заряда 50 %), *Zetag 7689* ($M = 14$ млн, плотность заряда 70-80%), *Zetag 7623* ($M = 14$ млн, плотность заряда 30%), низкомолекулярного ($M < 1$ млн) сополимера диметиламина и аллилхлорида (*polydadmac*) *Magnafloc 368* (производитель *Ciba*, Германия).

Наилучшие результаты показали высокомолекулярные неионогенные полиакриламиды. Низкомолекулярный полиакрил-гель практически не образовывал хлопья. Катионные флокулянты хорошо себя зарекомендовали для сточных вод с повышенным содержанием анионных ПАВ, которые поступают в воды при мойке оборудования и стирке спецодежды. Величина молекулярной массы практически не влияла на процесс флокуляции, лучшую флокулирующую способность имеют реагенты с высокой плотностью заряда.

Процессы коагуляции и флокуляции изучались на реальных сточных водах городского молокозавода. Эксперименты проводились в литровых стаканах емкостью 1 л при постоянном перемешивании мешалками с регулируемой скоростью от 3 до 30 об/мин при температуре +15...+30°C.

Оптимальные результаты достигались при следующих концентрациях реагентов. Доза вводимого коагулянта составляла 3 мл суспензии гашеной извести на 1 л сточной воды. Оптимальное время перемешивания – 1 мин. Наблюдалось четкое образование взвеси труднорастворимых кальциевых солей. После образования взвеси в реакционные сосуды добавляли 3 мл 0,1%-го водного раствора флокулянта и продолжали перемешивание. Скорость вращения уменьшали до 10–15 об/мин. В течение 1–2 мин наблюдалось образование крупных объемных хлопьев, которые оседали в течение 1–2 мин (высота оседа-

ния составляла 15 см). Сгущение осадка наблюдалось еще в течение 2–3 минут. Основные показатели качества сточных вод представлены в таблице.

Таблица. Основные характеристики сточных вод городских молокозаводов

| № п/п | Показатели | Норма на сбросе в горканализацию | Величина показателя | |
|-------|--|----------------------------------|---------------------|---------------|
| | | | До очистки | После очистки |
| 2 | рН | 6,5 – 9 | 3,6 | 8,5 – 9,0 |
| 4 | Взвешенные вещества, мг/л | 318 | 630 | 25 |
| 5 | Сухой остаток, мг/л | 1000,0 | 920 | 380 |
| 6 | ХПК _{Сг} мг O ₂ /дм ³ | 600 | 3000 | 1100 |
| 7 | БПК ₅ мг O ₂ /дм ³ | 240 | 2600 | 1000 |
| 8 | БПК _{полн} мг O ₂ /дм ³ | | 3700 | 1200 |

Данные таблицы показывают, что введение дополнительных операций коагуляции и флокуляции значительно улучшает основные показатели качества вод и могут применяться в сочетании с механической и биохимической очисткой.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРАЗЕОДИМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ

Кирияк А.В., Мешкова С.Б.

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

Наряду с физическими, физико-химическими, другими методами определения лантанидов (Ln) люминесцентный нашел применение в анализе как чувствительный и селективный, благодаря характеристической 4f-люминесценции их ионов. При этом наиболее эффективно люминесцентное определение Sm, Eu, Tb, Dy, Nd, Yb при использовании в качестве аналитических форм их разнолигандных соединений. Определение Pr проводят рентгенофлуоресцентным методом либо флуоресцентным с использованием кристаллофосфоров. Известна лишь одна работа, в которой Pr определяли в растворах после разложение горных пород с возбуждением в f-d полосу переноса заряда ($\lambda_{\text{возб}}=218$ нм, $\lambda_{\text{люм}}=273$ нм). В литературе описана также наблюдаемая в видимой и ИК областях спектра слабая люминесценция β -дикетонатов Pr, однако люминесцентное определение его в растворах комплексных соединений ранее не проводилось.

С целью поиска новых аналитических форм нами изучена возможность усиления люминесценции Pr за счет подавления внутримолекулярных потерь энергии, связанных с тушащим действием молекул воды, путем введения органического растворителя, второго лиганда, образования ионного ассоциата с ПАВ. Наиболее эффективным оказалось разнолигандное комплексообразование с включением в молекулу β -дикетоната Pr таких донорно-активных лигандов, как о-фенантролин (Фен), батофенантролин, диантипирилметан (ДАМ), диантипирилпропилметан (ДАПМ) и триоктилфосфиноксид (ТОФО). Из исследованных β -дикетонатов – алкильных, фенильных и тиенильных производных ацетилаcetона (АА) наиболее перспективными являются тиенильные, в спектре комплексов Pr с которыми наблюдается линия с максимумом при 605 нм (переход $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$), свободная от наложения линий Sm ($\lambda=598$ нм) и Eu ($\lambda=612$ нм). Возможность использования в анализе этой линии Pr подтверждена данными кинетики затухания люминесценции: τ (Eu(ТТА)₃·ДАПМ) = 180 мкс, τ (Sm(ТТА)₃·ДАПМ) = 65 мкс и τ (Pr(ТТА)₃·ДАПМ) < 1 мкс. Из этого также следует, что при использовании техники времязрешенной люминесценции можно значительно повысить чувствительность определения Pr путем выделения его короткоживущей составляющей.

Из исследуемых β -дикетонатов наиболее высокую интенсивность люминесценции комплексов Pr с ними обеспечивает производное АА, содержащее заместитель $-\text{CF}_2\text{OCF}_3$ (синтезирован нами), с остальными интенсивность снижается в ряду заместителей: $\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{C}_3\text{F}_7 - \text{CF}_3$. Из вторых лигандов в наибольшей степени увеличивают свечение Pr батофенантролин и ДАПМ.

Для определения Pr в оптических материалах выбран разнолигандный комплекс Pr(ТТА)₃·ДАПМ,

поскольку ТТА – промышленно выпускаемый препарат, а ДАПМ обеспечивает большую растворимость комплекса, чем батофенантролин. Это важно в условиях высоких содержаний посторонних ионов и необходимости повышения концентрации реагента. Регистрацию спектров проводили на спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО), возбуждение – ртутной лампой ДРШ-250, выделяя излучение с $\lambda=365$ нм светофильтром УФС-4. Как видно из приведенных в таблице результатов определения Pr, найденные содержания его разработанным методом хорошо совпадают с известными по условиям синтеза.

Таблица. Результаты определения Pr в оптических материалах (n=5, P= 0.95)

| Образец | Содержание Pr % | Найдено Pr % | S _r |
|---|-----------------|--------------|----------------|
| Sr _{0.999} Pr _{0.001} AlF ₅ | 0.067 | 0.066±0.002 | 0.028 |
| Sr _{0.995} Pr _{0.005} AlF ₅ | 0.336 | 0.328±0.010 | 0.023 |
| Sr _{0.99} Pr _{0.01} AlF ₅ | 0.670 | 0.669±0.010 | 0.012 |
| Sr _{0.985} Pr _{0.015} AlF ₅ | 1.005 | 1.013±0.019 | 0.015 |
| Lu _{0.85} In _{0.1} Pr _{0.05} BO ₃ | 3.117 | 3.110±0.040 | 0.011 |

Предел определения Pr разработанным методом с использованием комплекса Pr(ТТА)₃·ДАПМ составляет 0.01 мкг/мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПОЧВАХ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ОСАДКАХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Коваленко М.С., Калиниченко Е.А., Кулак С.А.

*Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем
61166 Харьков, ул. Бакулина, 6; vasyuki@niiep.kharkov.ua*

Репрезентативные данные об уровне и динамике загрязнения объектов окружающей природной среды составляют первичную информацию, используемую для оценки и прогноза ее состояния, формирования природоохранных мероприятий. Поэтому разработка и усовершенствование методик анализа является необходимой частью общего фронта работ по охране окружающей среды.

Особенно важна разработка высокоэффективных методик для определения приоритетных загрязнителей окружающей природной среды, к которым относится ртуть и ее соединения из-за токсичности (1 класс опасности), высокой летучести, устойчивости в окружающей среде и высоких темпов накопления.

В работе предложена методика определения общего содержания ртути в почве, донных отложениях, осадках сточных вод, основанная на методе атомно-флуоресцентной спектроскопии (АФС) в сочетании с методом «холодного пара».

Для исследований использовали атомно-флуоресцентный анализатор Millennium Merlin (фирмы PS Analytical), состоящий из следующих основных узлов: двух многоканальных перистальтических насосов с регулируемой скоростью для подачи растворов реагентов и образца; газовой системы; аналитической ячейки; генератора «холодного пара»; оптической системы; интерфейса и персонального компьютера.

Поскольку почва, донные отложения, осадки сточных вод являются одними из наиболее сложных объектов анализа по составу матрицы, требуется тщательный выбор операций пробоподготовки, обеспечивающих условия оптимального разложения матрицы с большим содержанием органических веществ при минимальных потерях детерминанта и устранение мешающих влияний.

Проведены исследования по выбору смеси для разложения образцов. Для этого были проверены различные методы мокрого озоления почв:

- разложение смесью концентрированных серной и азотной кислот (1:1) с последующей обработкой перманганатом калия, персульфатом калия при различных температурно-временных режимах;
- смесью концентрированных соляной и азотной кислот (3:1) с последующей обработкой теми же реактивами при аналогичных температурно-временных режимах;
- концентрированными соляной и азотной кислотами в соотношении (3:1), но добавленными к образцу поочередно.

Установлено, что наиболее предпочтительным является разложение смесью концентрированных соляной и азотной кислот (3:1) с последующей обработкой перманганатом калия (5%). Обработка образцов с нагревом при температуре 50-60°С в течение 2 часов и при комнатной температуре в течение 18-20 часов дают одинаковые результаты.

Оптимизированы условия устранения мешающих влияний сопутствующих компонентов, а также параметры работы анализатора: скорости потока аргона, подачи растворов реагентов, их концентрации, а также временной режим анализа (Delay time, Analysis time, Memory time).

Построены градуировочные графики для четырех линейных диапазонов концентраций: 0,02-0,2 мкг/дм³ (усиление – 1000, коэффициент корреляции – 0,9914); 0,2-2,0 мкг/дм³ (усиление – 100, коэффициент корреляции – 0,9963); 2,0-20 мкг/дм³ (усиление – 10, коэффициент корреляции – 0,9997); 10-100 мкг/дм³ (усиление – 1, коэффициент корреляции – 0,9999) и определены погрешности градуировки.

Разработанная методика позволяет выполнять определение общего содержания ртути в почвах, донных отложениях и осадках сточных вод в диапазоне 0,01-50 мг/кг с s_r не превышающими 0,17-0,08 соответственно.

Методика использована при анализе донных отложений р. Дунай и осадков сточных вод с очистных сооружений г. Николаева. Контроль правильности результатов анализа по разработанной методике осуществлялся сопоставлением с данными ААС-метода (прибор Hitachi Z-8000 с ртутно-гидридной приставкой HFS-2), а также по методу добавок.

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Колодяжный А.В.*, Ковальчук Т.Н.** , Антонович В.П.***

*ОАО «Лукойл – Одесский нефтеперерабатывающий завод»

** СКТБ с ОП ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины

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

Необходимость исследования микроэлементного состава нефти и нефтепродуктов обусловлена рядом причин. Сведения о микроэлементном составе сырой нефти являются ее важной геологической характеристикой, указывая на возраст нефти, пути и направления ее миграции и скопления. Содержащиеся в сырой нефти и нефтепродуктах металлы могут оказывать значительное влияние на технологические процессы переработки нефти, вызывая коррозию оборудования, отравления катализаторов, приводить к выбросу в атмосферу значительного количества токсичных соединений металлов. В нефтях обнаружено более 60 микроэлементов (МЭ). Средние содержания МЭ в нефтях убывают от 10⁻³ до 10⁻⁸ % (масс.) в ряду: V, Fe, Ca, Ni, Na, K, Mg, Al, Hg, Zn, Mo, Cr, Cu, Co, Mn, Ba, Ge, Ag, U, Hf, La, Pb, Au, Be, Ti, Sn. Суммарное содержание микроэлементов в нефтях зависит от глубины залегания и возраста отложений. Установлено, что часть металлов входит в состав смолисто-асфальтеновой части нефти в виде солей органических кислот, основная масса металлов – в виде сложных хелатов (порфириновых и других).

Данная работа посвящена анализу имеющихся литературных данных о методах определения микроэлементного состава нефтей и выявлению основных проблем, препятствующих широкому внедрению в практику атомных спектральных методов прямого анализа нефтепродуктов.

Соответствующими техническими условиями и ГОСТами нормируется содержание V, Ni и Fe в нефти (ТУ 39-1623-93), Pb и Mn в бензине (ДСТУ 4063-2001, ГОСТ Р 51105-97), V, Al и Si в мазутах, вакуумных газойлях (ISO 8217:1996, ГОСТ 10433-75). Технологическими регламентами на производстве нормируется также содержание каталитических ядов: Pb, As и Cu для сырья установок риформинга и изомеризации, а также V, Ni и Fe для сырья установок каталитического крекинга. В нефтепродуктах (бензинах, дизельных и реактивных топливах, маслах) также требуется определять металлы, искусственно вносимые в виде присадок: Ni и Cu (биоциды), Pb, Fe, Mn (антидетонаторы), Ba и Fe (антидымные), Fe и Cu (антисажевые), Fe и Ni (катализаторы горения), Mo (антифрикционные), Al и Cr (приработочные), Mg и Ba (антикоррозионные), Cr (антистатические), Zn, Cu, Sn, Pb, Mo, Ca, Mg (присадки в масла против износа).

Перечисленные металлы в нефтях можно определять химическими, физико-химическими и физи-

ческими методами. Химические методы (титриметрический) рекомендованы для определения свинца в бензинах (ГОСТ 13210-72) и бария, кальция и цинка в присадках и маслах (ГОСТ 13538-68). В анализе нефтепродуктов широко используют спектрофотометрию и полярографию. Применение данных методов требует проведения операций подготовки проб; результаты анализа существенно зависят от способа пробоподготовки (сухое или мокрое озоление, экстракция). При проведении сухого озоления нефтей и битумов возможны существенные потери металлов в виде летучих металлоорганических комплексов. Тем не менее, использование фотометрического метода после предварительного озоления пробы рекомендовано рядом отечественных и международных нормативных документов. Так, фотометрический метод рекомендован для определения в бензинах свинца (ASTM D3341-05, ISO 3830:1993, UOP 350-82, ГОСТ 28828-90), мышьяка (UOP 296-82, UOP 387-62), меди (UOP 144-88). Сочетание операций озоления и атомно-абсорбционного или атомно-эмиссионного методов анализа рекомендовано для определения Pb в бензине (UOP 52-97), Cu в маслах (ASTM D 3635-01), Al и Si в нефтях и мазутах (ASTM D 5184-01), V в нефтепродуктах (ISO 8691:1994) и ряда других элементов (UOP 389-04, UOP 391-91, UOP 549-81, UOP 787-78, UOP 800-79, UOP 848-84) в нефтепродуктах. Однако наиболее перспективен и эффективен прямой анализ нефтепродуктов с привлечением атомно-абсорбционного или атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой методов. Данные методы позволяют проводить определение металлов с высокой чувствительностью и в широком диапазоне концентраций после разбавления проб нефтепродуктов подходящим растворителем. Прямой атомно-абсорбционный метод рекомендован для определения Pb в бензинах (ASTM D 3237-02, ДСТУ EN 237:2003, ГОСТ Р 51942-2002), а также Na, Ca, V, Mn, Ba, Mg, Ni, Fe в нефтях, нефтепродуктах и маслах (ASTM D 4951-02, ASTM D 3605-00, ASTM D4628-02, ASTM D 5863-00). Дополнительным достоинством атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой является его многоэлементность. Прямой АЭМС-ИСП метод рекомендован для многоэлементного анализа масел, газотурбинных и дизельных топлив (ASTM D 5185-02, ASTM D 4951-02, ASTM D 7111-05, ASTM D 7151-05, ASTM D 6595-00, ASTM D 6728-01). Основной проблемой при использовании прямых атомно-спектральных методов анализа нефтепродуктов является создание стандартных образцов, адекватных по составу анализируемой пробе. Предложено проводить анодное растворение металлов в органическом растворителе, готовить стандартные образцы растворением оксидов и солей в смеси органических растворителей, использовать растворы сульфонов, 2-этилксантогенатов, циклогексанбутиратов, ацетилацетонатов, лауратов, карбоксилатов в качестве градуировочных. Однако проблема адекватного эталонирования прямого АЭМС-ИСП метода анализа нефтепродуктов требует систематических исследований и научно-обоснованного решения.

НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ НА ОСНОВІ ІОННИХ АСОЦІАТІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДИКЛОФЕНАКУ ТА АСПІРИНУ

Кормош Ж.О.¹, Гунька І.П.¹, Лагановський А.В.¹, Базель Я.Р.²

¹Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
43021, м. Луцьк, пр. Волі, 13; kormosh@univer.lutsk.ua

²Університет ім. П.Й. Шафарика, Словачія,
04154, м. Кошице, вул. Мозешова, 11, yaroslav.bazel@upjs.sk

Важливість хімічного контролю фармацевтичної продукції, вимагає розробки високочутливих, простих, надійніших та точних аналітичних методик.

Лікарські препарати, зокрема, диклофенак та аспірин, широко застосовуються у сучасній терапевтичній практиці.

Диклофенак, 2-[(2,6-дихлорофеніл)аміно]бензен ацетат (ДК), синтетичний не стероїдний безпечний та жарознижувачий препарат, що використовується при перебігу багатьох хвороб, як, наприклад, ревматоїдного артрит, остеоартрит, ревматизм, при пошкодження суглоб. Використовують у вигляді таблеток, ін'єкцій та мазей.

Саліцилат (СК) та його аналоги, як, наприклад, ацетилсаліцилат (аспірин) (АСК) ефективно використовують у різних формах. СК має легку антисептичну дію. АСК проявляє жарознижувачу дію, сповільнює біосинтез простагландину.

Показано, що ДК, СК та АСК утворюють іонні асоціати (ІА) з основними барвниками (ОБ), які можуть бути ефективними аналітичними формами для їх визначення. Використовували барвники різних класів – трифенілметанові, родамінові, поліметинові. (Нами запропоновано декілька варіантів спек-

троскопічного застосування досліджених ІА:

- екстракція ІА органічними розчинниками з спектрофотометричним або спектрофлуориметричним детектуванням;
- без екстракційний варіант спектрофотометрії;
- спектроскопія резонансного Релеївського розсіювання.

Виділені у твердому вигляді ІА використовували як електродоактивних речовин іоноселективних електродів (ІСЕ):

- пластифікованих мембран на основі полівінілхлориду (ПВХ);
- вуглецево-пастові електроди.

Оптимізовані умови проведення реакції: кислотність середовища, іонна сила розчину, природа екстрагенту, концентрації реагентів, часові фактори та ін.

Встановлено, що оптимальні значення аналітичного сигналу ДК спостерігаються в межах рН 7-10, а для ІА СК рН 3-11.

ПВХ мембрани синтезували за типовими методиками – суміш ПВХ та ІА ретельно перемішували, вводили пластифікатор (дибутил-, діоктил-, диноніл-, діізобутилфталат, дибутилсебацат або трикрезилфосфат) та розчинник (циклогексанон або тетрагідрофуран) і після гомогенізації виливали у кварцове кільце, попередньо відшліфоване і приклеєне до чашки Петрі, та висушували протягом декількох діб. Отримані мембрани приклеювали до торця ПВХ-трубки, в яку заливали внутрішній розчин та опускали хлорид-срібний електрод порівняння.

У випадку вуглецево-пастового електроду – до суміші графітового порошку та ІА додавали пластифікатор та гомогенізували. Одержану гомогенну масу наносили на твердий струмовідвід.

В обох випадках оптимізували склади мембран та вивчили фактори, що впливають на стабільність потенціалу досліджених електродів.

Досліджено вплив різних іонів на стабільність аналітичного сигналу в досліджених системах. Розраховані основні хіміко-аналітичні характеристики ІА та електродів. Лінійність електродної функції виконується в межах 1-5 рС.

Розроблені нові методики визначення ДК, СК та АСК, які апробовані при їх визначенні у штучних сумішах та фармацевтичних формах.

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ ТА РУТЕНІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ОСНОВНИХ БАРВНИКІВ

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

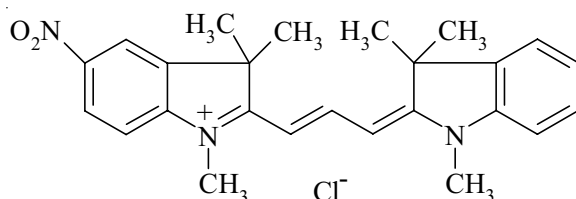
¹ Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
43021, м. Луцьк, пр. Волі, 13; kormosh@univer.lutsk.ua

² Університет ім. П.Й. Шафарика,
Словакія, 04154, м. Кошіце, вул. Мозешова, 11; yaroslav.bazel@upjs.sk

Відомо, що для визначення мікрокількостей осмію та рутенію широко використовуються фотометричні методи за участю органічних реагентів.

Екстракційно-фотометричні методи аналізу з використанням катіонних барвників володіють високою чутливістю, селективністю, експресністю та широко використовуються для визначення широкого кола елементів у різноманітних об'єктах.

Нами як реагенти для екстракційно-фотометричного визначення осмію та рутенію досліджено можливість використання катіонних поліметинових барвників на основі 1,3,3-триметил-3*H*-індолію, зокрема, 5НІК:



Показана можливість визначення різних форм осмію та рутенію при їх одночасній присутності.

Різними спектрофотометричними методами встановлений склад іонних асоціатів, а, також, їх основні хіміко-аналітичні характеристики.

В оптимальних умовах комплексоутворення та екстракції осмію та рутенію не заважають лужні, лужноземельні та рідкісноземельні елементи, нікель, кобальт, цинк, алюміній, хром та ін.

Розроблені нові високочутливі та селективні методики екстракційно-фотометричного визначення мікрокількостей осмію та рутенію, яка апробована при їх визначенні у модельних розчинах.

Показана можливість безекстракційного варіанту визначення різних форм Ru та Os з основними барвниками за спектрами резонансного Релеївського розсіювання.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В ВИЗУАЛЬНОМ ТЕСТОВОМ АНАЛИЗЕ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА И КСИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО С ПОВЫШЕННОЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ

Корнеев С.В., Холин Ю.В.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
61077, пл. Свободы 4; kholin@univer.kharkov.ua*

Важным направлением современной аналитической химии является создание гибридных органо-минеральных материалов, перспективных в качестве тест систем для обнаружения следовых количеств высокотоксичных ионов тяжелых металлов. Применяемые в качестве селективных аналитических реагентов металлохромные красители часто имеют высокую растворимость в водных растворах и, как следствие, материалы на их основе обладают недостаточной устойчивостью к вымыванию красителя. Этот недостаток часто устраняется применением в процессе синтеза различных ПАВ.

Исследования, проведенные нами ранее [1], показали возможность создания гибридного материала, обладающего высоким сродством к ионам тяжелых металлов, путем сорбционного закрепления ксиленолового оранжевого на поверхности силикагеля. Несмотря на удовлетворительные химико-аналитические характеристики, в водных растворах в диапазоне pH 1.0-6.0 вымывается до 10% красителя, что делает невозможным его многократное использование.

Нами изучена возможность применения золь-гель синтеза для создания гибридного материала на основе кремнезема и ксиленолового оранжевого. При проведении золь-гель синтеза использовали тетраэтоксисилан (ТЭС), водный раствор гексафторосиликата аммония (ГФСА) с концентрацией от 0,01 до 0,5 моль·л⁻¹ (катализатор), водный или этанольный растворы ксиленолового оранжевого (КО) с концентрациями 0.01 и 0.001 моль·л⁻¹ соответственно и этиловый спирт. Полученный в результате реакции каталитического гидролиза ТЭС гель высушивали с помощью СВЧ излучения в бытовой микроволновой печи, согласно [2]. Полученный ксерогель промывали дважды перегнанной водой до отрицательной реакции на фторид-ионы. На гидролитическую устойчивость материала наибольшее влияние оказывают количество и концентрация введенного в процессе синтеза катализатора и мощность СВЧ-излучения при высушивании. Гидролитическую устойчивость изучали, прибавляя к навескам материала (0.080-0.100 г) 25 мл растворов HCl (pH 1.0-3.0) или ацетатных буферных растворов с pH 4.0-6.0. Количество вымытого красителя определяли спектрофотометрически. Максимальная гидролитическая устойчивость (потери КО до 3.4%) наблюдалась у образца, полученного высушиванием геля при мощности СВЧ излучения 600 Вт в течение 7 мин, при исходном составе смеси: 2.5 мл ТЭС + 1 мл водного раствора КО (0.01 моль·л⁻¹) + 5 мл этанола + 2 мл водного раствора ГФСА (0.2 моль·л⁻¹).

Исследованы сорбционные и спектральные характеристики полученного материала. В спектре поглощения материала в видимой области наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 405-410 нм и 515-520 нм; спектр идентичен спектру гибридного материала, полученного сорбционным закреплением КО [1].

Показана возможность применения данного материала для визуального тестового определения ионов Cu²⁺, Zn²⁺ и Pb²⁺ и их суммы.

1. Morosanova E. I. // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 361. P. 305.
2. Корнеев С.В., Ю.В. Холин // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. С. 73.

КОНТРОЛЬ ПРОДУКЦІЇ ХАРЧОВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ, БІОТЕХНОЛОГІЇ ТА ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ НА ВМІСТ ТОКСИЧНИХ КОМПОНЕНТІВ

Костенко Є.Є., Ганчук В.Д., Христіансен М.Г.

*Національний університет харчових технологій,
Київ-33, вул. Володимирська, 68; kee@nuft.kiev.ua*

Порушення технологій, поява харчових продуктів та лікарських препаратів невідомого походження, екологічні проблеми, з одного боку, і плани України щодо входження в Світову організацію торгівлі, з іншого, ставлять перед науковцями нові завдання з контролю якості продукції харчової технології, біо-технології та об'єктів довкілля.

З цією метою в НУХТ використовуються як стандартні методи пробопідготовки і аналізу (“сухе” або “мокре” озонення і спектрофотометричне, полярографічне, атомно-абсорбційне визначення токсичних металів і хроматографічне – органічних речовин), так і сучасні розробки кафедри аналітичної хімії НУХТ і провідних наукових колективів України, Росії, тощо.

Для контролю вмісту металів впроваджуються в навчальний процес і науково-дослідну роботу кафедр комбіновані методи аналізу, зокрема, твердофазна спектрофотометрія, яка дозволяє поєднувати сорбційне концентрування і наступне фотометричне визначення у твердій фазі, виявляється дуже ефективним методом в аналізі завдяки використанню твердофазних реагентів, отриманих модифікуванням різних сорбційних матеріалів органічними сполуками, а також завдяки застосуванню експресної пробопідготовки. При цьому використання відомих органічних барвників у твердофазному варіанті дозволяє поліпшити їх аналітичні характеристики: підвищити чутливість і селективність, розширити діапазони значень рН і лінійності градувального графіка; підвищити експресність аналізу.

Розроблено нові методики аналізу різноманітних харчових та інших об'єктів на вміст купрум (II), плумбум (II), меркурію (II), станум (I), цирконію (I) тощо.

Пробопідготовка здійснюється ультразвуковим методом.

З огляду на те, що до організму людини потрапляють не тільки токсичні метали, а і нітрати, велика увага також приділяється моніторингу їх у плодоовочевій продукції.

Відомо, що нітрати характеризуються досить широким спектром токсичної дії. За певних умов вони відновлюються до нітритів, взаємодіють з радикалами інших сполук, зокрема з амінами, утворюючи канцерогенні речовини.

Основні фактори, які зумовлюють надходження нітратів до рослинної продукції – це біологічні особливості і сортові ознаки рослин, характер ґрунту, температура і вологість як ґрунту, так і повітря, інтенсивність і тривалість освітлення, технологія вирощування.

Контроль здійснюється стандартним іонометричним методом.

У роботі представлені результати визначення металів і нітратів у різних харчових об'єктах.

Результати вищезгаданих досліджень впроваджені у лабораторний практикум дисциплін “Методи контролю харчової продукції та сировини на нешкідливість” та “Інструментальні методи наукових досліджень”, а також у науково-дослідну роботу кафедр аналітичної хімії; біотехнології продуктів бродіння, екстрактів і напоїв, технології хліба, макаронних і кондитерських виробів та харчоконцентратів тощо.

РОЛЬ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ У ПІДГОТОВЦІ ФАХІВЦІВ З КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М.

*Національний університет харчових технологій,
Київ-33, вул. Володимирська, 68; kee@nuft.kiev.ua*

Нині якість є головним критерієм оцінювання продукції, процесів, послуг. Вона відіграє вирішальну роль у визначенні конкурентоспроможності вітчизняних виробників на світовому ринку. Внаслідок низької якості харчових продуктів свого часу були втрачені позиції не тільки на світовому ринку, а й на вітчизняному. До споживача надходила фальсифікована продукція: сурогатна горілка, вина, коньяки, навіть безалкогольні напої, води, лікарські препарати. Зараз ситуація змінилася на краще, тому основне

завдання – зробити ці зміни незворотними і прискорити темпи їх зростання.

Процес забезпечення якості продукції охоплює всі етапи виробництва – від контролю сировини до аналізу споживання певних продуктів

Важливу роль у цьому процесі відіграє підготовка висококваліфікованих фахівців, які були б конкурентоспроможними на європейському ринку праці. Такі спеціалісти повинні вільно володіти як знаннями з сучасних харчових технологій і біотехнологій, так і з різноманітних методів аналізу. Тобто роль аналітичної хімії у підготовці таких фахівців значно зростає і за об'ємом отриманих знань повинна дорівнювати відповідній спецтехнології.

Підготовка спеціалістів з контролю якості харчової продукції може здійснюватися у двох напрямках:

- 1) відкриття спеціалізації “Аналітичний контроль якості продукції харчових технологій, біотехнології та об’єктів довкілля” в рамках відповідних спеціальностей напряду, наприклад, “Харчова технологія”. 5-ти річне навчання завершується отриманням диплома спеціаліста як з відповідної технології, так і контролю якості продукції. Такий фахівець повинен мати пріоритетне право обіймати посади заступника директора з якості, завідувача лабораторією, інженера лабораторії тощо або матиме можливість працювати технологом;
- 2) після відкриття вищезазначеної спеціалізації, фахівці, які вже мають вищу технологічну освіту і обіймають посади, що стосуються контролю якості, повинні отримати другу вищу освіту за скороченим навчальним планом з метою одержання знань, навичок і відповідно диплома спеціаліста з контролю якості.

Досі Держстандарт України є монополістом у підготовці подібних фахівців для різних галузей. Ця установа має у своїй структурі навчально-методичний центр метрології, стандартизації і сертифікації, яка проводить підвищення кваліфікації спеціалістів з вищою освітою, знайомлячи слухачів з документацією, що стосується різних стандартів. Ніяких теоретичних і лабораторних занять з нових аналітичних методів і методик аналізу відповідних об’єктів не проводиться.

Оскільки підготовка фахівців з контролю якості різної промислової продукції і сировини не може зводитись тільки до користування і оформлення документації, яка стосується питань сертифікації, стандартизації і метрології, вважаємо за доцільне звернутися до Кабінету Міністрів і Міністерства освіти та науки про відкриття спеціальностей або спеціалізацій в рамках інших спеціальностей у відповідних вищих навчальних закладах, що мають належну матеріальну базу і висококваліфікований професорсько-викладацький склад.

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕНОЛІВ В ПРИРОДНІЙ ТА ПИТНІЙ ВОДАХ

Кущевська Н.Ф., Воробйова Т.В., Терлецька Г.В.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
03680, Київ-142, бульвар ак. Вернадського, 42, tanekhka@ukr.net*

На сьогодні фенол та його похідні відносяться до найбільш поширених забруднювачів водного середовища. В поверхневій воді, що є джерелами водопостачання, потрапляють феноли, як природного (продукти біохімічної трансформації органічних речовин) так і техногенного (стоки підприємств нафтопереробної, коксохімічної, фармацевтичної промисловості тощо) походження.

Фенол та його похідні відносяться до мутагенних та канцерогенних речовин, тому відповідно до нормативних документів мають досить низькі значення гранично допустимих концентрацій для індивідуальних сполук, які знаходяться на рівні 0,1-10 мкг/дм³. В той же час, завдяки своєму різноманіттю феноли можуть бути представлені у вигляді дуже складних сумішей, тому при їх аналізі досить часто обмежуються визначенням сумарного вмісту летких з парою фенолів – “фенольного індексу”.

Необхідність постійного контролю за чистотою природної та питної води вимагає розробки нових та вдосконалення відомих методів оперативного контролю. Аналіз фенолів являє собою складну аналітичну задачу, що обумовлено низькими значеннями ГДК та здатністю до деградації при консервуванні та зберіганні зразків.

Для аналізу питної води контролюючими органами використовуються міжвідомчі нормативні доку-

менти, а також методи аналізу, що викладено в керівництвах по аналізу води, міжнародних стандартах та журнальних публікаціях. Вони відрізняються між собою за чутливістю, селективністю та за класом використаної апаратури. Для поліпшення метрологічних характеристик методів визначення фенолів доцільно проводити їх попереднє концентрування. Для цього використовують екстракційне, сорбційне або екстракційно-сорбційне концентрування.

На сьогодні в Україні відсутні державні стандарти на методики визначення фенолу та його похідних в природній та питній воді. До найбільш поширених офіційно діючих нормативних документів належать екстракційно-фотометричні методики (ISO 6439, Уніфіковані методи дослідження якості води, КНД 211.1.4.036-95). Однак, вони не дозволяють визначати індивідуальні феноли. Флуориметричні методи (МВВ 104-12-98) характеризуються більшою чутливістю і дозволяють визначати мікрокількості фенолів. Для визначення вмісту фенолів на рівні ГДК найчастіше застосовують хроматографічні методи з полум'яно-іонізаційним та електронно-захватним детекторами (ЕРА, Метод 528; Руководство по химическому анализу морских вод РД 52.10.243-92). Крім наведених вище, для детектування фенолу та його похідних використовують електрохімічні та кінетичні методи.

Таким чином, актуальною на сьогодні є розробка нових чутливих та експресних методик визначення фенолу та його похідних в природній та питній водах з використанням вискоєфективних реагентів та методів реєстрації, що дозволить проводити санітарно-епідеміологічний контроль безпосередньо на місці відбору проби з високою відтворюваністю і точністю результатів.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СЛИТКЕ СПЛАВА Zr1%Nb И ГОДОВЫХ КОЛЬЦАХ ДЕРЕВА НА ВЫПУЩЕННОМ В АТМОСФЕРУ ПУЧКЕ ПРОТОНОВ

Левенец В.В., Щур А.А., Омельник А.П., Диордица В.А., Усиков Н.П., Зац А.В.

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ;
levenets@kipt.kharkov.ua*

Ядерно-физические методы анализа на пучках ионов (ЯФМА) в настоящее время достаточно широко распространены. Они обладают хорошими метрологическими характеристиками и универсальностью, что позволяет применять их для решения задач в различных областях науки и промышленности. Из существующего парка ускорителей во всем мире (~ 15000) несколько сотен используются для проведения радиоаналитической характеристики материалов. В большинстве случаев проведение исследований с помощью ЯФМА производится в вакууме, что несколько ограничивает возможности методов при проведении неразрушающего анализа различных объектов. Например, готовых изделий, объектов биологического происхождения, произведений искусства, археологических артефактов и т.д.

На аналитическом ядерно-физическом комплексе «Сокол» (АЯФК) в ННЦ ХФТИ был разработан и создан канал для проведения анализа объектов ЯФМА на выпущенном в атмосферу пучке ионов. Пучок протонов с энергией до 2 МэВ и током до 300 нА пропускается через фольгу толщиной в несколько микрон. При этом из-за страглинга несколько ухудшается энергетическое разрешение пучка, что в большинстве случаев не имеет решающего значения. Для предохранения вакуумной системы АЯФК от попадания воздуха в случае прорыва фольги создана система защиты.

Разработаны дополнительные устройства, позволяющие устанавливать в положение облучения объекты с различными геометрическими размерами и в различном агрегатном состоянии, с возможностью сканирования поверхности исследуемого образца. Регистрация возбужденного характеристического рентгеновского и гамма излучений осуществляется полупроводниковыми детекторами: Si(Li) для рентгеновского; Ge(Li) для гамма излучения. Мониторирование набранного заряда производится с помощью сцинтилляционного детектора NaJ(Tl), по интенсивности гамма излучения с энергией более 9 МэВ из ядерной реакции $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ на выпускной фольге.

Выполнены исследования по определению метрологических характеристик при анализе сплавов на основе циркония и биологических объектов. Полученные значения подобны им же в случае вакуумного варианта.

Были проведено изучение состава и распределения элементов в слитке сплава Zr1%Nb после элект-

ронно-лучевого и вакуумно-дугового пререплава. Приведены полученные характеристики.

Для определения изменений загрязнений воздушной среды тяжелыми металлами на протяжении последних 30 лет были проанализировано содержание элементов с $Z > 20$ в годовых кольцах липы. Из спиленного дерева (в рамках необходимой очистки площадки) был вырезан темплет толщиной 15 мм. Сканирование по кольцам осуществлялось пучком протонов диаметром ~ 1 мм. В качестве стандартного образца использовался специально приготовленный эталон на основе особо чистого углерода. Было показано, что в этот период существуют промежутки времени со значительным откликом в содержании техногенных элементов.

АЗОБАРВНИКИ - РЕАГЕНТИ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ

Левицька Г.Д., Оршуляк О.О.*

*Львівський Національний Університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія 6, Львів; *bilyk_oksana@mail.ru*

Цирконій та гафній широко застосовують в різних галузях промисловості. Незначні вмісти цирконію та гафнію підвищують теплостійкість алюмінієвих сплавів, а багатокomпонентні магнієві сплави при добавці цирконію $\sim 0,1-1\%$ стають корозійно-стійкішими. Тому визначення мікро кількостей даних металів є однією з важливих проблем. Аналітична хімія цирконію та гафнію характеризується незначною кількістю методів визначення. Переважно це спектрофотометричні методи, які не відзначаються високою чутливістю та селективністю. Полярнографічних методів є лише декілька. Оскільки поведінка цирконію та гафнію є складною, пряме їх визначення у водних розчинах практично неможливе. Однак їх можна визначати в присутності органічних реагентів, що здатні утворювати електроактивні комплекси. Такими реагентами можуть бути азобарвники, а саме калькон, кальцес та еріохром червоний В, які раніше були успішно використані для вольтамперометричного визначення Co(II) , Ni(II) , Pd(II) , In(III) та PZM(III) .

Дані реагенти містять електроактивну азогрупу, відновлення якої на ртутному крапаючому електроді (рт.кр.ел.) протікає з участю двох електронів і двох протонів. На вольтамперограмах калькону, кальцесу та еріохром червоного В спостерігаються чіткі катодні піки (I) при $-0,16$ В і $-1,02$ В для калькону ($\text{pH } 2,4$), $-0,09$ В для кальцесу ($\text{pH } 2,6$), $-0,45$ В для еріохром червоного В ($\text{pH } 5,5$). Цирконій та гафній не є електроактивними, про що свідчить ідентичність вольтамперограм фону у відсутності і у присутності металів. На вольтамперограмах азобарвників в присутності цирконію і гафнію в межах $\text{pH } \sim 0,7-8,5$ виникають додаткові піки (II) при негативніших потенціалах ніж піки вільних реагентів. Ці піки на всіх вольтамперограмах мають форму рівнобедрених трикутників, а відсутність анодних піків вказує на необоротність процесу відновлення. З підвищенням концентрації металу піки відновлення вільних реагентів зменшуються, а додаткових піків збільшуються. Це вказує на те, що додаткові піки зумовлені відновленням комплексних сполук металів з даними азобарвниками.

Методом циклічної вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу досліджено залежність вольтамперометричних характеристик комплексних сполук від кислотності середовища, іонної сили розчину, вмісту етилового спирту та концентрації реагентів. Вибрано оптимальні умови досліджень.

Для встановлення природи піків відновлення комплексних сполук і вільних реагентів, вивчені залежності їх висот від швидкості напруги поляризації. З підвищенням швидкості висоти всіх піків ростуть. Значення критерію швидкості однакові для піків вільних реагентів та комплексних сполук і в залежності від природи реагента мають значення від 0,6 до 0,9. Такі значення свідчать про внесок адсорбційних явищ у процес відновлення.

Отримані результати дозволяють вважати, що обидва піки на вольтамперограмах обумовлені відновленням ліганда: пік I відповідає відновленню вільного реагента, пік II-відновленню ліганда з комплексної сполуки.

Для визначення складу комплексних сполук користувались вольтамперометричними варіантом методу Жоба та методом Дефорда-Хюмена. Отримані результати вказують на утворення комплексних сполук із співвідношенням компонентів $M : R = 1:2$ (R = калькон, кальцес) та $M : R = 1:1$ (R = еріохром червоний В). Стійкість комплексних сполук оцінювали вольтамперометрично методом молярних відношень та методом Дефорда-Хюмена.

| Реагент | Іон | lgβ | |
|---------|--------|--------------------------|-------------------------|
| | | Метод молярних відношень | Метод Дефорда і Хьюмена |
| Калькон | Zr(IV) | 12,48±0,10 | 12,52±0,05 |
| | Hf(IV) | 12,59±0,08 | 12,66±0,03 |
| Кальцес | Zr(IV) | 12,71±0,15 | 12,79±0,24 |
| | Hf(IV) | 12,84±0,11 | 12,88±0,13 |
| ЕЧВ | Zr(IV) | 11,65±0,05 | 11,63±0,01 |
| | Hf(IV) | 11,70±0,03 | 11,79±0,01 |

Отримані результати показують, що цирконій і гафній утворюють з азобарвниками досить міцні комплекси, які за стійкістю практично не відрізняються між собою. Проте, комплексні сполуки цих металів з кальконом та кальцесом, в порівнянні з еріохром червоним В - стійкіші.

Лінійна залежність між висотою піків відновлення комплексних сполук і концентрацією металу може бути використана для аналітичного визначення цирконію та гафнію з нижньою межею 10^{-6} - 10^{-7} М.

Для з'ясування можливості визначення цирконію та гафнію в присутності сторонніх іонів досліджено вплив Ca(II), Mg(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Fe(II), Al(III), Mn(II), Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pt(IV), Pd(II) та Ti(IV). В ході досліджень цікавим виявився вплив титану та міді. Взаємодія Cu(II) і Ti(IV) з кальконом та кальцесом супроводжується виникненням нових піків, які зміщені катодно порівняно з піками вільних реагентів та анодно порівняно з піками комплексних сполук. Відповідно, це дає можливість визначати дані метали одночасно з титаном та міддю. Також встановлено, що цирконій та гафній можна визначати одночасно з такими металами, як Zn(II), Cd(II) та Ni(II), які самі відновлюються на рт.кр.ел. і дають хвилю відновлення.

На основі одержаних результатів розроблено метод визначення цирконію та гафнію і апробовано на модельних розчинах.

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПО РУКОВОДСТВУ EURACHEM/CITAC И ТРАДИЦИОННАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Логинова Л.П., Бойченко А.П.

Кафедра химической метрологии, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61077; loginova@univer.kharkov.ua

Понятие неопределенности (*uncertainty*) за последнее время получило широкое распространение в сфере обеспечения единства измерений на международном уровне и даже вошло в определение термина «метрология», приводимого Интернациональным Бюро Весов и Измерений (BIMP): «Metrology is the science of measurement, embracing both experimental and theoretical determinations at any level of uncertainty in any field of science and technology» [1]. В то же время общепризнанной тенденцией является сопротивление химиков и, прежде всего, химиков-аналитиков научно-исследовательских учреждений внедрению идеологии BIMP и концепции неопределенности в область химических измерений. Частично это объясняется тем, что в международной системе стандартизации до сих пор параллельно существуют документы, основанные как на концепции неопределенности [2], так и на концепции погрешности (*error*) [3]. К тому же международные программы по химической метрологии появились только в последние десятилетия, тогда как метрология физических измерений существует больше ста лет.

Чтобы преодолеть предубежденность химиков, рабочая группа EURACHEM на основе ISO 17025:1999 [4] разработала руководство [5], показывающее, как применить общее руководство [2] к химическим измерениям. Руководство [5] описывает следующие шаги оценивания неопределенности в химико-аналитических измерениях:

- 1) спецификация измеряемых величин;
- 2) идентификация источников неопределенности;
- 3) количественная характеристика составляющих неопределенности;
- 4) расчет объединенной неопределенности.

Ключевым доводом для предпочтения понятия *неопределенность* понятию *погрешности* является следующее: погрешность как разность между индивидуальным результатом и истинным значением измеряемой величины является идеализированной концепцией, и погрешности не могут быть точно известными.

Из внимательного рассмотрения отдельных шагов оценивания и примеров, их иллюстрирующих, следует, что оценивание неопределенности выполняется по тем же правилам и на основе тех же исходных данных, что и исследование погрешности. И в том, и в другом случае может использоваться как «восходящий алгоритм» (оценка вкладов отдельных стадий и операций анализа), так и «нисходящий алгоритм» (использование данных контроля качества измерений, например, результатов повторных анализов сертифицированного стандартного образца).

В работе сопоставлены подходы к оценке погрешности и неопределенности применительно к данным, опубликованным ранее для методики определения аммиачного азота в удобрениях [6]. Показана аналогия между отдельными характеристиками и совпадение численных значений оценок, полученных при использовании концепций неопределенности и погрешности.

Аналогичное совпадение численных значений оценок погрешности и неопределенности показано в работе [7], но, по мнению авторов, оно не гарантирует правильности результатов в случае, когда реальный аналитический процесс не соответствует модельным представлениям. Однако это обстоятельство не является недостатком какой-либо из концепций: при использовании любой из них несоответствия модельным представлениям должны быть выявлены специально при исследовании методики анализа. В руководстве [5] особое внимание обращено на необходимость выявления отдельных компонентов неопределенности, в частности, путем моделирования на основе теоретических представлений об аналитическом процессе.

Основной упрек в адрес концепции неопределенности обычно касается систематических отклонений (*bias*) и состоит в том, «что ни на одну часть неопределенности нельзя вводить соответствующую поправку» [7]. Однако это совсем не так. Раздел 7.15 руководства [5] посвящен значимости систематических эффектов и предусматривает коррекцию результата на все выявленные значимые систематические эффекты. Пример A4 [5] демонстрирует привычную для химика-аналитика процедуру выявления систематического отклонения результата методом «введено-найдено» с использованием критерия Стьюдента и последующее введение поправочного множителя в результаты анализа.

Таким образом, изложенный в руководстве EURACHEM подход к оцениванию неопределенности аналитических измерений, устраняя идеализированное понятие погрешности, не противоречит сложившейся практике обработки, оценки качества и представления результатов химического анализа. Предлагаемая в EURACHEM/CITAC Guide процедура постадийного исследования отдельных компонентов неопределенности соответствует подходу, развитому ранее в лучших отечественных разработках по метрологическому исследованию методик химического анализа.

1. International Bureau of Weights and Measures, <http://www.bipm.fr/en/bipm/metrology/>
2. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Geneva (1993). (ISBN 92-67-10188-9).
3. ISO 5725-1: 1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. ISO, Geneva, 1994.
4. ISO/IEC 17025: 1999 General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories. ISO, Geneva, 1999.
5. EURACHEM/CITAC Guide (2000) Quantifying uncertainty in analytical measurements, 2nd ed., Final Draft April 2000, 128 p. EURACHEM: <http://www.measurementuncertainty.org>
6. Анализ состояния химических измерений на некоторых предприятиях химической промышленности. Отчет о НИР под рук. Бугаевского А.А., Харьков, 1978.
7. Александров Ю.И., Беляков В.И. Погрешность и неопределенность результатов химического анализа // Журн. аналит. химии, 2002. - Т. 57, № 2. - С. 118-129.

ОБ ОПЫТЕ ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ ПОСЛЕДИПЛОМНЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УСЛУГ ДЛЯ ПЕРСОНАЛА АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

Логинова Л.П.¹, Решетняк Е.А.¹, Спирина С.В.²

¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
61077, Харьков, пл. Свободы, 4, кафедра химической метрологии; loginova@univer.kharkov.ua;

²Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь»,
61166, Харьков, пр. Ленина, 9, тел. (057)702-57-01 доб. 2-85

Внедрение новых национальных и международных стандартов качества, аттестация и переаттестация измерительных лабораторий химико-аналитического профиля требуют соответствующего кадрового обеспечения, важнейшей составляющей которого является повышение квалификации персонала лабораторий в области метрологии и стандартизации.

Вопросы метрологии химического анализа являются традиционными для научной и учебной работы кафедры химической метрологии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина; именно эти вопросы составили основу программ повышения квалификации, несколько разновидностей которых были реализованы в течение 2005 года.

В мае и сентябре совместно с сотрудниками Украинского государственного научно-технического центра «Энергосталь» проведены курсы повышения квалификации для персонала химико-аналитических лабораторий горно-металлургических и машиностроительных предприятий «Метрологическое обеспечение измерений химического состава материалов металлургического производства». Программа включала лекционные и практические занятия по темам:

1. Современная научная, законодательная, нормативная, техническая и организационная база Украины в области метрологического обеспечения измерений химического состава материалов металлургического производства. О внесении изменений в Закон Украины «О метрологии и метрологической деятельности».
2. Метрологические характеристики методов анализа и обеспечение качества результатов гравиметрии, титриметрии, потенциометрии, спектрофотометрии, атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа.
3. Порядок разработки и применения стандартных образцов.
4. Метрологический контроль средств измерительной техники и методик выполнения измерений химического состава материалов черной металлургии с применением стандартных образцов.
5. Порядок аккредитации и аттестации измерительных и калибровочных лабораторий.
6. Требования к компетентности лабораторий в соответствии с ДСТУ ISO/IEC 17025-2001.
7. В декабре 2005 г. реализована программа повышения квалификации, сориентированная, в соответствии с заказом, на вопросы хеометрики и аттестации методик химического анализа:
8. Введение в метрологию химического анализа.
9. Анализ данных. Критерии исключения промахов.
10. Статистика градуировочных графиков.
11. Метрологические характеристики отдельных методов анализа (титриметрия, спектрофотометрия, атомно-абсорбционный анализ, газовая хроматография).
12. Аттестация методик химического анализа.
13. Организация внутрилабораторного контроля качества результатов измерений.
14. Межлабораторный эксперимент.
15. Метрологическая аттестация стандартного образца предприятия.
16. Неопределенность результатов химического анализа. Термины и критерии. Руководство Eurachem «Оценивание неопределенности аналитических измерений».

Разработаны также варианты типовых планов для повышения квалификации персонала аналитических лабораторий широкого профиля: для специалистов с высшим образованием (инженеров, младших научных сотрудников) и более длительных курсов для лаборантов со средним специальным образованием. В последнем случае основное внимание уделяется методам статистической обработки результатов измерений; представлению результатов анализа; источникам погрешностей в отдельных методах анализа. Для всех слушателей предусмотрены практические занятия по анализу и теоретическому исследованию реальных методик выполнения измерений.

МЕТОДОЛОГІЯ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ ГІДРОФІЛЬНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК У ВИГЛЯДІ ДЕРИВАТІВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Мага І.М.

*Ужгородська прикордонна державна контрольно-токсикологічна лабораторія,
88000, м. Ужгород, вул. Станційна, 5; updktl@mail.uzhgorod.ua*

В зв'язку з розширенням асортименту використання органічних сполук в народному господарстві, промисловості, збільшенні об'ємів використання пестицидів в практиці захисту врожаїв від бур'янів шкідників та хвороб актуальність та глобальний масштаб набуває проблема вилучення їх залишкових кількостей в харчових продуктах, сільськогосподарських угідь, об'єктів оточуючого середовища. Така необхідність обумовлена високою токсичністю пестицидів та їх метаболітів для людини та фауни, а також фітотоксичними наслідками гербіцидів на культури.

Аналіз літератури показує, що в результаті деструкції пестицидів утворюються хлораміни, одноатомні феноли, заміщені індоли та інші.

Безпосереднє визначення цих сполук має ряд проблем (визначення, розділення, детектування).

В роботі пропонується використовувати ряд реакцій дериватизації для покращення метрології аналізу метаболітів.

Так при визначенні одноатомних фенолів (7-фенол, α -нафтол), заміщених амінів, а також похідних індолу запропоновано використовувати реакцію азосполучення. При цьому показано як на прикладі амінів, так і одноатомних фенолів, що не завжди можна отримати чітку і стабільну форму деривату, тобто механізм цих реакцій має дуже багато білих плям. Це стосується як впливу природи розчинників, (аміни) так і вихід продуктів азосполучення (одноатомні феноли).

Вивчено вплив кислотності середовища, концентрації реагенту інших хіміко-аналітичних показників.

Дослідження проведено хроматографічними (ТШХ, газова хроматографія, рідинна хроматографія з спектрофотометричним детектуванням), спектрофотометричним методом.

Для метаболітів з вільним пара-положенням успішно запропоновано використовувати реакцію з реактивом Гіббса.

Аналітичні форми запропонованих дериватів задовольняють усі параметри метрології.

БЛОК-СХЕМА, ЯК СТРУКТУРНО-ІНФОРМАЦІЙНИЙ ЕЛЕМЕНТ КРЕДИТНО-МОДУЛЬНОЇ СИСТЕМИ ВИКЛАДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ “АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ”

Малахова Н.М.¹, Чеботарьов О.М.¹, Зайцев В.М.²

¹*Одеський національний університет ім. І.І. Мечнікова, кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; alexch@ukr.net*

²*Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка,
кафедра аналітичної хімії, вул. Володимирська 60, Київ 01033; zaitsev@univ.kiev.ua*

При організації учбової діяльності в рамках кредитно-модульної системи особливе значення має чітке структурування та систематизація учбової інформації.

З нашої точки зору доцільно поділити дисципліну “Аналітична хімія” не менш ніж на 10 змістових модулів, які поєднують теоретичний матеріал та відповідний практикум, що дозволяє закріпити знання і набути навичок по їх використанню.

Найбільш важливим методологічним орієнтиром при вирішенні учбових та наукових задач, на наш погляд, є системно-структурно-функціональний підхід в пізнанні об'єктів, процесів та явищ, які вивчає аналітична хімія. Системно-структурний підхід в викладанні має за мету навчити студентів структурувати свої знання, підходити до вирішення конкретного завдання не хаотично, а упорядковано, розглядаючи його з точки зору кожного блоку або бази знань. Навігація по таким базам знань здійснюється послідовно, при чому кожний блок є необхідним функціональним етапом в вирішенні аналітичних задач.

Для реалізації такого підходу зміст кожного модулю упаковано в інформаційні блок-схеми. Будь-

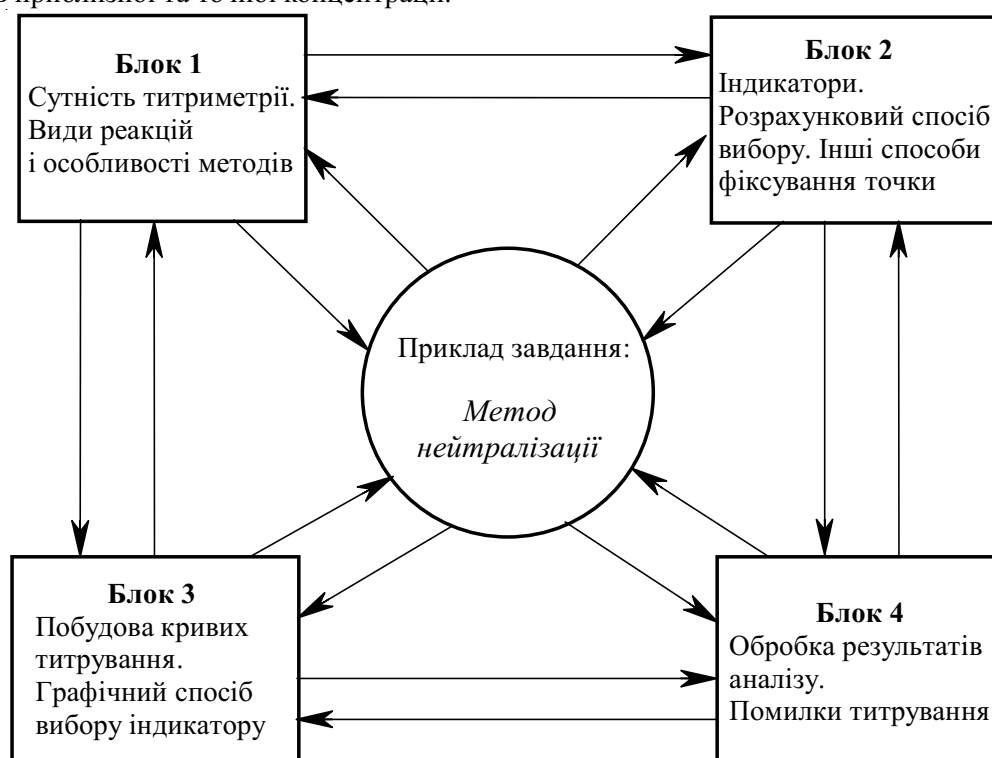
який метод, об'єкт, явище або процес описується з точки зору декількох позицій – блоків, які в свою чергу складаються з навчальних елементів. Традиційна лінійна система послідовного вивчення окремих методів хімічного аналізу замінена на блоки навчальних елементів загального характеру, які дозволяють студенту отримати всебічне уявлення про весь змістовий модуль, описати та використати на практиці будь-який з методів аналізу, який до нього входить. Кожний змістовий модуль може складатися з декількох блоків навчальних елементів, які реалізуються у вигляді лекцій, лабораторного практикуму, семінарських занять та самостійної роботи студентів. Кожний навчальний елемент такого блоку підтримується опорними конспектами, які містять довідковий матеріал, малюнки, графіки, таблиці за принципом: мінімум тексту – максимум інформації.

Навчальними елементами кожного блоку є основні загальнонаукові та спеціальні поняття, закони, теорії, розрахункові формули та графічні залежності, які складають базу знань необхідну для засвоєння і практичного використання певних методів хімічного аналізу.

Для прикладу докладніше розберемо побудову і зміст навчального модуля: "Титриметричні методи аналізу". Він складається з чотирьох блоків.

Блок № 1 включає такі навчальні елементи:

- Основні нові поняття - титр, титриметрія, молярна концентрація еквіваленту, точка стехіометричності, кінцева точка титрування, первинний та вторинний стандарти, стандарт-титр;
- Закони - закон дії мас, закон еквівалентів;
- Класифікації методів титриметричного аналізу та засобів титрування;
- Розрахунки, які пов'язані з приготуванням розчинів та характеристичними величинами кожного титриметричного методу, а саме рН, електрохімічний потенціалом, добутком розчинності, константою стійкості;
- Практичні роботи з отримання навичок роботи з мірним посудом, приготуванням робочих розчинів приблизної та точної концентрації.



Блок № 2 включає відповідні навчальні елементи:

- Нові поняття – показник титрування, інтервал переходу забарвлення індикатору, хромофори, аукохроми, таутомерна рівновага, ізоелектрична точка.
- Класифікація індикаторів: кислотно-основні, редокс-індикатори, адсорбційні, металохромні, обернені та необернені, специфічні.
- Теорії індикаторів: іонна та іонно-хромофорна.
- Розрахунки: складання алгоритму розрахункового вибору індикатору в залежності від типу хімічної реакції, яка лежить в основі методу.

- Практичні роботи пов'язані з набуванням навичок фіксування кінцевої точки титрування за допомогою індикаторів та безіндикаторними методами.

Блок № 3 містить навчальні елементи, які пов'язані з побудовою кривих титрування для чотирьох типів реакцій: кислотно-основних, окислювально-відновних, осадження та комплексоутворення.

Блок № 4 – поняття, розрахунки та практичні роботи, необхідні для обробки результатів титрування прямого, зворотного і методом заміщення; обчислення помилок титрування, пов'язаних з вимірюванням об'єму, кількістю та правильним вибором індикатору, іонною силою розчину.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИПРОФЛОКСАЦИНА В СТОЧНЫХ ВОДАХ ФАРМПРЕДПРИЯТИЙ

Малинка Е.В., Бельтюкова С.В., Бойченко В.Д.

*Одесская национальная академия пищевых технологий,
65039, г.Одесса, ул. Канатная, 112, тел. (0482) 29-10-12*

Производство готовых лекарственных средств требует значительного расхода чистой воды и сопровождается образованием загрязненных сточных вод. В настоящее время сточные воды фармацевтических предприятий поступают в городскую канализацию и подлежат биологической очистке. Поскольку основой биологической очистки является активное развитие и размножение природных микроорганизмов, присутствие в сточных водах антибиотиков, обладающих бактерицидным и бактериостатическим действием ингибирует процесс биологической очистки. Таким образом, возникает необходимость создания контрольных систем, позволяющих определять наличие антибиотиков в сточных водах фармпредприятий.

Цель данной работы состояла в разработке методики определения ципрофлоксацина в сточных водах методом тонкослойной хроматографии с последующим флуоресцентным детектированием.

Ципрофлоксацин - антибактериальное средство для системного применения. Фармакологическое действие препарата обусловлено нарушением механизма размножения бактерий. Активен относительно грамположительных и грамм отрицательных бактерий, устойчивых к пенициллинам, цефалоспорином и аминогликозидам.

Особенностью тонкослойной хроматографии является возможность последовательного использования нескольких реагентов для обнаружения органических соединений с различными функциональными группами. Установлено, что ципрофлоксацин, в молекуле которого есть α -кетокислотный скелет, образует с ионами тербия(III) (Tb(III)) комплекс, в котором происходит сенсibilизация люминесценции последнего за счет внутримолекулярного переноса энергии возбуждения от молекулы лиганда к иону лантанида. В связи с этим интенсивность люминесценции тербия повышается на несколько порядков. Наиболее интенсивной является полоса с максимумом при 545 нм (переход $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$).

Определение проводили на пластинках Silufol UV254 при применении в качестве подвижной фазы смеси: этанол-однозамещенный фосфорнокислый натрий-метанол-уксусная кислота-вода (30:10:5:4:5). Проявление пластинки проводили раствором хлорида тербия (III) в присутствии анионного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия и уротропина. Люминесценцию возбуждали свечением ртутно-кварцевой лампы СВД-120А со светофильтром УФС-2. Регистрацию интенсивности люминесценции осуществляли при $\lambda_{\text{излуч}} = 545$ нм и $\lambda_{\text{возб}} = 363$ нм. При визуальной оценке интенсивности люминесценции зоны сорбата предел обнаружения составляет 0,5 мкг/мл, с использованием спектрометра - 0,1 мкг/мл. При количественном определении проводят сравнение интенсивности люминесценции Tb(III) на пластинке со стандартной шкалой.

Точность, достоверность и правильность определения ципрофлоксацина проверена методом статистической обработки результатов анализа и методом «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение составляет 0,05-0,07.

ПОВЕДІНКА ТРИКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ В СЕРЕДОВИЩІ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

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

Дніпропетровський національний університет,
49050 м. Дніпропетровськ, вул. Наукова, 22; analyt@ff.dsu.ua

Різні форми стану поверхнево-активних речовин (ПАР) обумовлюють різноманітні механізми їхньої дії на аналітичні форми реактантів. Міцели, які утворюють при досягненні критичної концентрації міцелутворення (ККМ) мають сферичну форму. Під дією електролітів та інших додатків, а також при концентрації ПАР, що значно перевищує 10 ККМ, сферичні міцели, як правило, трансформуються у циліндричні, й розчинність при цьому додатково зростає. При солюбілізації реагентів в мікрофазі організованої системи суттєво змінюються властивості середовища в мікрооточенні частинок, а також їх гідрофобність, гідратація, “жорсткість” та конформація. У результаті зміни фізико-хімічних властивостей компонентів аналітичного процесу відбувається значне зростання інтенсивності аналітичного сигналу, оптимізація спектроскопічних параметрів і, як наслідок, ріст чутливості та селективності аналітичних визначень.

Вивчили спектрофотометричним методом вплив електролітів на комплексоутворення органічного реагенту фенілфлуорону з іонами металів в присутності та за умови відсутності поверхнево-активної речовини – полівінілпіролідону (ПВПД) (табл.).

Хіміко-аналітичні характеристики систем

| Система | λ_{max} , нм | $\Delta\lambda$, нм | $\epsilon \cdot 10^{-4}$ | C_{min} , мкг/л | Інтервал лінійності, М |
|---|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|---|
| U (VI) – ФФ | 536 | – | 2.0 | – | – |
| U (VI) – ФФ – ПВПД | 574 | – | 9.6 | 495.8 | $1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-5}$ |
| U (VI) – ФФ – ПВПД – KCl | 596 | 22 | 16.4 | 142.0 | $1.0 \cdot 10^{-6} - 4.5 \cdot 10^{-5}$ |
| Sn (II) – ФФ | 510 | – | – | – | – |
| Sn (II) – ФФ – ПВПД | 514 | - | 6.7 | 43.5 | $1.0 \cdot 10^{-6} - 4.0 \cdot 10^{-6}$ |
| Sn (II) – ФФ – ПВПД – KNO ₃ | 530 | 16 | 37.3 | 3.2 | $1.0 \cdot 10^{-6} - 5.5 \cdot 10^{-6}$ |
| Cu (II) – ФФ | 510 | – | 4.3 | – | – |
| Cu (II) – ФФ – ПВПД | 534 | – | 8.6 | 120.9 | $1.0 \cdot 10^{-6} - 1.5 \cdot 10^{-6}$ |
| Cu (II) – ФФ – ПВПД – Na ₂ SO ₄ | 585 | 71 | 95.0 | 6.4 | $1.0 \cdot 10^{-6} - 5.5 \cdot 10^{-6}$ |
| Cu (II) – ФФ – ПВПД – NaCl | 590 | 76 | 103.3 | 6.2 | $1.0 \cdot 10^{-6} - 6.0 \cdot 10^{-6}$ |

Збільшення іонної сили розчину сприяє зменшенню ступеня гідратації іонів металів. Послаблення взаємодії останніх з молекулами води призводить до заміщення їх органічним реагентом. Визначну роль у спостерігаємому ефекті відіграє й посилення у присутності електроліту гідрофобної взаємодії між неполярними фрагментами молекул органічного реагенту – ефект висолювання.

Аналіз експериментальних даних дозволяє виділити наступні характерні для систем Ме – ФФ – ПВПД – електроліт закономірності:

- різкий зріст інтенсивності смуги поглинання, що відповідає адукту з максимальною кількістю координованих лігандів ФФ при додаванні у розчин на основі ПАР електролітів;
- збільшення та стабілізація молярних коефіцієнтів поглинання комплексів на основі ПАР при оптимальній іонній силі;
- додатковий батохромний зсув смуги поглинання адукту на основі ПВПД при додаванні концентрації електроліту до оптимальної.

Таким чином, встановлено, що присутність у розчині на основі ПВПД сильних електролітів сприяє утворенню адукту з максимальною кількістю координованих лігандів. Спільна дія електролітів та ПВПД супроводжується синергетичним ефектом, що дозволяє різко збільшити вихід комплексів, стабілізувати їх спектри поглинання та молярні коефіцієнти поглинання.

ПРОТОНУВАННЯ МЕТИЛЕН-БІС-ТІОГЛІКОЛЯТ-ІОНА В РОЗЧИНАХ КСІ

Мельник В.В.*, Бочаров В.О., Корнус І.В.**

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
61077, м. Харків, пл. Свободи, 4; MelnikViktor@rambler.ru

**Малоданилівський ліцей; 62341, Харківська область, Дергачівський район

Метилен-біс-тіогліколева кислота та її солі широко використовують як органічні аналітичні реагенти, лікарські препарати, засоби захисту рослин та добавки при одержанні різних полімерів.

В літературі відсутні дані про константи протонування метилен-біс-тіогліколят-іонів (МБТГ) у водних розчинах калій хлориду, що ускладнює проведення технологічних розрахунків. Нами проведено їх визначення за методом М.П. Комаря [1]. В [1] задача вирішена в загальному вигляді стосовно рівноваги



де β_{ij} – загальна константа протонування на j -му ступені.

Застосовуючи до рівноваги (1) закон діючих мас (ЗДМ), одержуємо систему лінійних рівнянь

$$(\beta_{H1}^*)_I + \frac{\bar{n}_i h_i}{\bar{n}_i} (\beta_{H2}^*)_I = \frac{2 - \bar{n}_i}{\bar{n}_i} h_i^{-1}, \quad (2)$$

де $\bar{n}_i = - \left(\varphi_H h_i - \varphi_{OH} K_w h_i^{-1} + \frac{x_i}{V_i} \right) \frac{V_i}{A}$ – функція утворення системи, K_w – іонний добуток води, V_i – об'єм системи в процесі титрування при i -тому відліку; $A = A_0 V_0$ – концентрація та об'єм вихідного розчину кислоти; $x_i = x_0 w_i$, де x_0 – вихідний розчин лугу для титрування; w_i – його об'єм при i -тому відліку; $h_i = (H_3O^+)$; $j_m = f_m^+$ – величина, обернена до коефіцієнту активності m -ї частинки; $\beta_{H1}^* = (\varphi_{HA} - f_{A^{2-}} \beta_{H1})$ та $\beta_{H2}^* = (\varphi_{H2A} f_{A^{2-}} \beta_{H2})$ – змішані константи протонування.

Титрування вихідного розчину кислоти розчином NaOH у відповідності до [2] дає всі значення, які необхідні для розрахунку величин $\frac{\bar{n}_i h_i}{\bar{n}_i - 1}$ та $\frac{2 - \bar{n}_i}{\bar{n}_i - 1} h_i^{-1}$, що входять у систему (2). Згортаючи систему (2) за способом найменших квадратів та вирішуючи одержану систему нормальних рівнянь, знаходимо найбільш ймовірне значення змішаних констант протонування β_{H1}^* та β_{H2}^* .

Повторюючи вимірювання при різних іонних силах I від 0,1 моль/л до 3,0 моль/л, що створені за допомогою KCl, ми отримали ряд значень $(\beta_{H1}^*)_I$ та $(\beta_{H2}^*)_I$. Для опису експериментальних даних за змішаними константами протонування при різних іонних силах випробувались різні рівняння. В результаті було виявлено, що найкращий опис експериментальних даних дає рівняння (3):

$$y = y_0 + a_1 I^{1/3} + a_2 I + a_3 I^2 \quad (3)$$

Таблиця. Значення $\lg \beta_{H1}^*$, їх дисперсій S^2 , відхилень (Δ), які розраховані за рівняннями (3,4) від експериментальних та число вимірювань (n) для метилен-біс-тіогліколят іона на фоні KCl при $25 \pm 0,1^\circ C$

| I | $\lg \beta_{H1}^*$ | $S^2_{\lg \beta_{H1}} \cdot 10^6$ | $\Delta \cdot 10^3$ | n | $\lg \beta_{H2}^*$ | $S^2_{\lg \beta_{H2}} \cdot 10^6$ | $\Delta \cdot 10^3$ |
|-----|--------------------|-----------------------------------|---------------------|----|--------------------|-----------------------------------|---------------------|
| 0,1 | 3,961 | 1,7 | 4,293 | 35 | 7,120 | 0,9 | 12,602 |
| 0,2 | 3,888 | 2,1 | 2,240 | 35 | 7,010 | 0,8 | 3,567 |
| 0,3 | 3,832 | 2,4 | -15,665 | 35 | 6,940 | 3,0 | -12,322 |
| 0,4 | 3,812 | 2,7 | -5,127 | 37 | 6,910 | 2,1 | -10,639 |
| 0,5 | 3,816 | 2,2 | 4,103 | 41 | 6,909 | 2,7 | 6,375 |
| 0,6 | 3,806 | 2,4 | 1,081 | 40 | 6,885 | 3,4 | -8,975 |
| 0,7 | 3,804 | 3,3 | 1,561 | 40 | 6,888 | 2,8 | -4,225 |
| 0,8 | 3,804 | 3,8 | 0,653 | 40 | 6,899 | 1,9 | 3,187 |
| 0,9 | 3,812 | 3,4 | 5,107 | 27 | 6,900 | 4,1 | -3,682 |
| 1,0 | 3,818 | 2,7 | 5,461 | 22 | 6,922 | 4,8 | 6,922 |
| 1,2 | 3,834 | 2,9 | 5,358 | 28 | 6,960 | 1,7 | 10,522 |
| 1,5 | 3,860 | 1,4 | -1,157 | 34 | 7,022 | 0,8 | 13,654 |
| 1,8 | 3,900 | 2,8 | -0,026 | 37 | 7,085 | 4,2 | 12,708 |
| 2,0 | 3,919 | 2,3 | -9,177 | 37 | 7,148 | 3,7 | -1,311 |
| 2,1 | 3,938 | 1,4 | -4,722 | 36 | 7,150 | 1,6 | 4,343 |
| 2,3 | 3,975 | 1,6 | 2,503 | 40 | 7,225 | 1,8 | -23,846 |
| 2,5 | 4,002 | 1,9 | -0,915 | 40 | 7,315 | 1,3 | -11,901 |
| 3,0 | 4,084 | 0,9 | 3,858 | 40 | 7,484 | 1,7 | 3,615 |

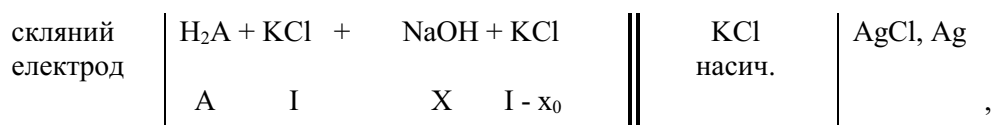
$$\lg \beta_{H1}^* = (4,34 \pm 0,01) + 0,408 I - 0,922 I^{1/3} + 1,760 \cdot 10^{-2} I^2 \quad (4)$$

$$\lg \beta_{H2}^* = (7,65 \pm 0,02) + 0,555 I - 0,297 I^{1/3} + 3,750 \cdot 10^{-3} I^2 \quad (5)$$

Вільні члени рівнянь (4, 5) є термодинамічними константами протонування.

Розраховані значення констант протонування наведені в табл. 1. В роботі використовувалась двічі перегнана вода, очищена від CO_2 кип'ятінням [1]. Метилен-біс-тіогліколева кислота була очищена перекристалізацією з бензолу. Чистоту кислоти перевіряли за температурою плавлення (129°C) та шляхом титрування. Знайдене значення молярної маси кислоти дорівнювало 196,40 г/моль. Концентрацію лугу було встановлено за *o*-гідрофтальматом калію, бензойною та адипіновою кислотами. Розчини фонових електролітів готували з точних наважок KCl марки «х.ч.»

Нейтральність солі перевіряли за феноловим червоним [1]. Вимірювання е.р.с. проводили у водяному термостаті при $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Активність іонів гідрогену в процесі титрування вимірювали потенціометричним методом в ланцюгу з переносом:



який градувався перед кожним титруванням за стандартними буферними розчинами. Вимірювання рН виконували на потенціометрі Р-307, як нуль-інструмент використовували рН-121. У роботі застосовували спеціально відібрані скляні електроди з стійкою водневою функцією.

1. Н.П. Комарь, О.С. Мусаилов, Ты Вьет Шанг. // Журн. аналит. химии. - 1967. - Т. 22. - С. 973.
2. J.C.Сресман. // J. Chem. Soc.- 1940. - р. 855.

РОЗРОБКА ТА АТЕСТАЦІЯ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ В ГЛИНАХ, ЯКІ ЗАСТОСОВУЮТЬ В ГУМАННІЙ ТА ВЕТЕРИНАРНІЙ МЕДИЦИНІ

Мельник В.В.* , Корнус І.В.**

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
61077, м. Харків, пл. Свободи, 4; MelnikViktor@rambler.ru

** Малоданилівський ліцей, 62341, Харківська область, Дергачівський район
mdschool@dergachi.net

Глини здавна використовуються в гуманній та ветеринарній медицині. Ними зараз лікують ракові пухлини, печінку, серце, зуби, вуха, зір, легені, статеві органи, кістки, паралічі та багато інших захворювань. Останнім часом їх успішно використовують як ентеросорбенти.

Для успішного застосування глин у лікувальній практиці потрібно знати і контролювати їх склад. Проведений літературний огляд показує, що в даний час відсутні експресні та селективні методики визначення цинку в глинах. В зв'язку з цим ми поставили за мету розробити експресну методику визначення Zn в глинах і використати для дослідження складу глин, які відібрані з кар'єру села Лужок Дергачівського району Харківської області. Ці глини рекомендовані Харківською державною зооветеринарною академією для лікування мікроелементозів.

Відомо, що атомно-абсорбційний метод є високо-селективним методом. Саме цим зумовлений наш вибір методу для розробки експресної та селективної методики визначення Zn в глинах. Проведені дослідження по метрологічній атестації методики виконання вимірювань (МВВ) цинку в глинах. Визначені основні метрологічні характеристики методики. Досліджені різні способи пробопідготовки. Встановлено, що розроблена методика відрізняється своєю експресністю, селективністю, точністю. В доповіді наведені результати досліджень.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНОГО ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ

Мещанинова Н.В., Алемасова А.С.

Донецкий национальный университет
83055, Донецк, Университетская, 24; maverick@skif.net

В сложных многокомпонентных объектах электротермический атомно-абсорбционный (ЭТАА) метод не всегда обеспечивает необходимый предел обнаружения определяемых элементов. Матричные помехи могут быть минимизированы в рамках концепции температурно-стабилизированной печи с платформой, однако в ряде случаев задачу анализа фоновых количеств металлов с необходимой точностью удастся решить только с использованием методов предварительного разделения и концентрирования. Метод экстракционного концентрирования по-прежнему остается одним из самых распространенных в атомно-абсорбционной спектроскопии. Сочетание органического экстракта с электротермическими атомизаторами, в частности с графитовой печью, не всегда приводит к снижению предела обнаружения, т.к. природа экстракта в значительной мере определяет метрологические характеристики последующего атомно-абсорбционного определения. Так, при анализе экстрактов сталкиваются с проблемами, обусловленными свойствами органических растворителей и комплексообразователей: высокие погрешности дозирования, пропитывание и смачивание графита атомизатора, потери на стадиях термообработки, высокий уровень неселективных помех.

Нами были изучены основные метрологические характеристики (чувствительность и воспроизводимость) гибридного ЭТАА метода при определении непосредственно в экстрактах металлов, отличающихся механизмом атомизации (Cd, Pb, Sb, Bi, Cr). Для сравнительного изучения были выбраны экстракционные системы, отличающиеся механизмом экстракции и термическими свойствами экстрагентов. Это хелатообразующие реагенты пирролидиндитиокарбамат в бутилацетате и дифенилкарбазид в расслаивающейся двухфазной системе, а также ассоциатообразующий реагент хлорид триоктиламина в метилизобутилкетоне. Были установлены оптимальные температурно-временные условия определения Pb(II), Cd(II), Sb(III), Bi(III) и Cr(VI) в органических экстрактах. Исследованы максимально допустимые температуры пиролиза определяемых элементов и определены значения характеристических масс (показатель чувствительности) при испарении исследуемых экстрактов как с графитовой платформы, так и со стенки графитовых печей с пиропокрытием различных фирм-производителей. Установлено, что матрица экстрактов (пирролидиндитиокарбамат, триоктиламин, органические растворители) играет роль своеобразного химического модификатора, повышающего максимально допустимую температуру пиролиза аналитов и обеспечивающего чувствительность определения элементов в экстрактах, близкую к водным растворам. При этом воспроизводимость результатов измерений S_r не превышает 0,1. В случае определения хрома в двухфазной водной системе на основе дифенилкарбазида-этанола-сульфата аммония-воды, чувствительность определения ухудшается. Показано, что это связано в первую очередь с депрессирующим влиянием сульфат-ионов. Чувствительность определения хрома в экстракте в значительной мере определяется качеством пиропокрытия печи. Предложены химические модификаторы для устранения депрессирующего влияния матрицы при экстракционном атомно-абсорбционном определении высокотоксичного Cr(VI) с помощью экобезопасной двухфазной водной экстракционной системы с высаливателем.

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОГРАНИЧЕННО-ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Милюкин М.В.

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины,
03680, г. Киев, бульвар Вернадского, 42; m_milyukin@yahoo.com*

Применение хлорирующих и окислительных агентов при подготовке питьевой воды из природной приводит к образованию хлорированных и окисленных летучих, ограниченно-летучих (ОЛОС) и нелетучих органических соединений в концентрациях от $\mu\text{кг/л}$ до мкг/л . Это зависит от многих факторов: суммарного содержания органических соединений в природной воде и наличия среди них легкоокисляемой / легкохлорируемой составляющей части органических соединений, от типа окислительного агента, его используемой дозы, температуры воды и др.

Основным направлением данного исследования является разработка научных основ методологии анализа и проведения контроля технологических вод и водных систем для решения общих и целевых задач идентификации и определения микропримесей органических соединений и практическое применение их для систематического контроля токсичных соединений в этих объектах.

Для изучения качественного и количественного состава микропримесей ОЛОС природных и питьевых вод, обладающих слабокислотными, нейтральными и слабоосновными свойствами, представлялось необходимым разработать методологию аналитического исследования этих соединений, применение которой позволило бы наиболее полно решать идентификационную задачу и задачу определения основных и/или наиболее токсичных соединений, содержащихся в них, методом ГХ/МС.

Идентификацию и определение органических соединений в водной матрице на уровне наноконцентраций еще длительное время следует считать сложной задачей фундаментального характера, требующей нетривиальных подходов как в подготовке проб к анализу, так и в проведении определения качественного и количественного состава с обязательным валидированием.

Цель данной работы – разработка методологии исследования ОЛОС природных и питьевых вод, содержащих повышенные концентрации гуминовых и фульвокислот (60–80% от общих органических соединений, массовая концентрация которых достигает от 15 до 30 мг/л), которая включает выделение, концентрирование, идентификацию и определение микроколичеств мутагена МХ и его геометрического изомера Е-МХ, хлорорганических пестицидов (ХОП), изомерно-специфического состава полихлорированных бифенилов (ПХБ), дибензофуранов, дибензо-*n*-диоксинов, хлорфенолов, фталатов, карбоновых кислот в этих водах.

Разработана аналитическая методология исследования ОЛОС, в том числе токсичных персистентных ХОП, ПХБ, мутагена МХ и Е-МХ в природных и питьевых водах бассейна Днепра методом ГХ/МС при масс-селективном детектировании. Исследования направлены на улучшение чувствительности (sensitivity) и селективности (selectivity) определяемых соединений при использовании релевантных растворителей (solvents) и достижении определенной скорости (экспрессности) анализа (speed) (4s-критерий). Повышение чувствительности аналитического сигнала органических соединений, регистрируемого масс-селективным детектором как многоканальным физико-химическим сенсором, может быть достигнуто за счет повышения степени концентрирования целевого аналита и степени его очистки или превращения их в другие дериваты, обладающие лучшими масс-спектральными характеристиками при электронно-ударной ионизации. При использовании фракционирования выделенных органических соединений из концентратов растворителями, их высокоэффективного хроматографического разделения и масс-селективного детектирования решены вопросы селективности при анализе целевых соединений в сложных смесях при достижении определенной экспрессности.

Методом твердофазной экстракции с помощью пористых полимерных сорбентов (ППС) систематически изучено препаративное выделение в оптимальных условиях слабокислых, нейтральных и слабоосновных фракций нелетучих и ОЛОС природных и питьевых вод с последующим выделением и концентрированием из них антропогенных и образующихся в процессах хлорирования и озонирования токсичных ОЛОС.

Основными этапами работы являются: твердофазно-экстракционное выделение этих соединений из вод (кислая среда) ППС; концентрирование; получение основного концентрата при полном метилировании соединений кислого характера; фракционирование неполярных и слабополярных соединений органическими растворителями (гексан, циклогексан, бензол); идентификация мутагена МХ в гексано-

вой фракции основного концентрата в режиме селективного мониторинга ионов (SIM); идентификация микропримесей загрязняющих веществ в основных концентратах и концентратах их фракций в режиме полного ионного тока; жидкостно-экстракционное выделение ХОП и ПХБ из органическо-кислотной массы, образующейся после обработки основных концентратов и/или концентратов их фракций концентрированной серной кислотой и/или олеумом; идентификация и определение ХОП и изомерно-специфического состава ПХБ в режиме SIM.

Методом жидкофазной экстракции после проведения дериватизации карбонильных соединений 2,4-динитрофенилгидразином проведено выделение и концентрирование соответствующих производных.

В результате проведенных исследований идентифицировано более 60 классов ОЛОС, включая высшие *n*- и *изо*-алканы, высшие алифатические *n*- и изомерные монокарбоновые кислоты и их этиловые эфиры, алифатические *n*- и изомерные дикарбоновые кислоты, алифатические ненасыщенные *n*-монокрбоновые и дикарбоновые кислоты с одной, двумя и тремя двойными связями, разветвленные (метилениприсоединенные) алифатические ненасыщенные дикарбоновые кислоты, оксо- и гидроксипроизводные алифатических моно- и дикарбоновых кислот, алифатические трикарбоновые кислоты, ароматические моно-, ди- и трикарбоновые кислоты, алифатические дихлоркарбоновые кислоты, моно- и дихлорбензойные кислоты, фталаты, фенолкарбоновые кислоты, стероиды, высшие алифатические спирты, алифатические карбонильные соединения, хлоралифатические кетоны, алкил-, циклоалкил- и алкенилбензолы, хлоралкилбензолы, алкилфенолы и алкилхлорфенолы, алкиларилмочевины, арилсульфоны, азот- и серосодержащие гетероциклические соединения, азот- и фосфорсодержащие соединения, поверхностно-активные вещества – моно-, ди- и тритретбутилфенолэтоксилаты, нонилфенолэтоксилаты и др.

Проведено количественное определение C_1 – C_6 карбонильных соединений, мутагена МХ и Е-МХ, хлорфенолов, образующихся в процессах хлорирования, озонирования и фотоозонирования в условиях подготовки питьевой воды, и антропогенных загрязняющих веществ – фталатов, ХОП – α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ, ДДЕ, ДДД, ДДТ, общего изомерно-специфического состава ПХБ (три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта- и октахлоризомеры) в режимах SCAN и SIM. Методика определения ХОП и ПХБ имеет соответственно MDL – 0,01–0,1 и 0,17–0,38 нг/л при $K = (1,50–4,00) \cdot 10^5$.

КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ТА ВМІСТУ ПОЛІМЕРУ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ – ПОЛІВІНІЛПІРРОЛІДОНА І ЙОГО ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ

Мікуленко О.В., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О.

*Дніпропетровський національний університет,
49050 м. Дніпропетровськ, вул. Наукова, 22; analyt@ff.dsu.ua*

До якості лікарських препаратів і субстанцій, що входять до їх складу, висувають особливі вимоги. Їхнє дотримання вимагає розвитку нових і модифікацію відомих аналітичних методик з використанням сучасних підходів хімічного аналізу.

При використанні фізіологічно-активного полімеру – полівінілпірролідона (ПВПД) і лікарських препаратів на його основі як плазмозаміщуючих розчинів для дезінтоксикації організму людини, виявлений ефект накопичення високомолекулярного препарату в організмі і тривале його виведення. Контроль якості субстанції полівінілпірролідона на вміст високомолекулярних фракцій і їхній розподіл дозволяє уникнути цієї проблеми.

На основі проведених нами досліджень взаємодії ПВПД різних молекулярних мас з органічними реагентами ряду азо-, трифенілметанових барвників, триоксифлуоронів, а також з комплексами іонів металів з даними органічними реагентами запропонований ряд закономірностей поведінки полімеру. Це дозволило розробити ряд нових методик визначення вмісту ПВПД, його середньої молекулярної маси, а також розподіл вмісту в препараті фракцій ПВПД різних молекулярних мас.

Для контролю лікарських препаратів, що містять ПВПД, нами були запропоновані нові спектрофотометричні, іонометричні і хроматографічні методики аналізу. Розроблені методики визначення вмісту ПВПД апробовані на лікарських препаратах “Гемодез-Н”, “Медихронал-Дарниця”, “Имудон”, методики визначення молекулярної маси – на лікарському препараті “Гемодез-Н” різних виробників.

Спектрофотометричні і йонометричні методики аналізу вмісту ПВПД і його молекулярної маси, а також вмісту високомолекулярних фракцій полімеру засновані на взаємодії в двохкомпонентній системі

ПВПД – органічний реагент. Досліджували взаємодії з використанням органічних реагентів різних класів – азобірвників, трифенілметанових і ксантенових барвників (всього понад 20) та ПВПД різних молекулярних мас ($8,0 \cdot 10^3$, $1,2 \cdot 10^4$, $2,4 \cdot 10^4$, $4,0 \cdot 10^4$, $3,6 \cdot 10^5$). Знайдені оптимальні умови застосування отриманих аддуктів: інтервали визначуваних концентрацій і молекулярної маси ПВПД, кислотність середовища, співвідношення реагуючих речовин і т.д.

У роботі розроблений новий підхід до фотометричного визначення молекулярної маси полімеру у водних розчинах, що заснована на утворенні аддуктів полівінілпіролідону з азобарвником брильянтовим жовтим.

Положення максимуму поглинання аддуктів ПВПД – брильянтовий жовтий залежить від молекулярної маси полімеру (довжини ланцюга). Максимальний вплив молекулярної маси полімеру спостерігається в кислому середовищі ($\text{pH} < 1$) при співвідношенні реагентів 1 молекула барвника на 14-18 ланок полімеру. Градувальний графік для визначення молекулярної маси ПВПД є лінійним в інтервалі $(8-360) \cdot 10^3$.

Методом високоефективної рідинної хроматографії запропонована методика визначення молекулярної маси і молекулярно-масового розподілу ПВПД із реєстрацією сигналу рефрактометричним і спектрофотометричним (з використанням аддуктів ПВПД з органічними реагентами) методами. Поділ проводили на хроматографічному устаткуванні, що складається з насоса високого тиску HPP-400, рефрактометру RIDK 101, інжектору LKB, самописцю TZ 4620, колектору фракцій LKB 2211, термостату MLN-8, колонки TSK-G 4000 SW розміром $7,5 \times 600$ мм. Як рухоми фазу використовували дегазовану дистильовану воду та розчин 20% ацетонітрилу в 0,1 М розчині натрію нітрату зі швидкістю 0,5 мл/хв. Спектрофотометрично вміст ПВПД у різних фракціях контролювали за кольоровою реакцією полімеру з брильянтовим жовтим у лужному середовищі ($\text{СБЖ} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{pH} > 10,5$), молекулярну масу ПВПД у різних фракціях визначали за реакцією з брильянтовим жовтим у кислому середовищі ($\text{pH} < 1$) на спектрофотометрі SPECORD M 40. Внесок різних фракцій ПВПД у зразках оцінювали за площею піків.

Методики визначення вмісту ПВПД у лікарських препаратах засновані на спектрофотометричному вимірі інтенсивності забарвлення аддукта органічного реагенту з ПВПД в обраних умовах; на йонометричному вимірі концентрації ПВПД за допомогою виготовлених мембранних електродів на основі аддуктів ПВПД з органічними реагентами. Методики визначення молекулярної маси ПВПД засновані на різній швидкості виходу полімеру з колонки при використанні методу високоефективної рідинної хроматографії і на одержанні аддуктів барвників із ПВПД різного забарвлення при використанні спектрофотометричного методу.

Розроблені методики відтворювані і прості в експлуатації.

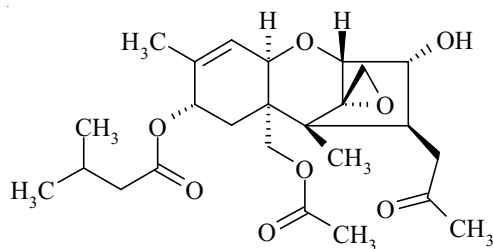
Таким чином, узагальнені нові запропоновані нами методики визначення якості лікарських препаратів на основі низькомолекулярного ПВПД.

Т-2 ТОКСИН ТА ЙОГО АНАЛОГИ. АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ЯКІСНОГО ТА КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ У СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКІЙ СИРОВИНІ

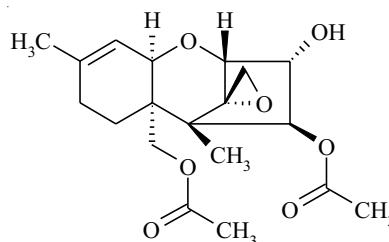
Писарева І.В., Писарев Є.О., Темертей Г.Г.

*Центр контролю якості продукції Українського науково-дослідного інституту
спирту та біотехнології харчових продуктів
03190, Київ, пров. Бабушкіна, 3; evgeniy_pisarev@spirt.kiev.ua*

Т2-токсин та його аналоги належать до групи високотоксичних природних контамінантів сільськогосподарської сировини із групи трихотеценів, що продуцуються грибами *Fusarium*, які можуть уражати більшість зернових культур і, особливо, – кукурудзу:



Т2-токсин



Диацетоксискирпенол (DAS)

Вміст Т2-токсину регламентується в більшості міжнародних та національних нормативних документів щодо безпеки харчової продукції та сільськогосподарської сировини (ГДК - масова частка на рівні 100 мкг/кг). Тож проблема визначення вмісту Т2-токсину на даний час є дуже актуальною. В той же час, слід підкреслити, що офіційна міжнародна методика (на рівні ISO, EN та ін.) визначення Т2-токсину відсутня. Внаслідок цього лабораторії виконують дослідження або використовуючи застарілі методики або за власними методиками, що також ускладнює задачу його контролю та порівняння одержаних результатів, які зазвичай дуже суттєво відрізняються.

Крім складності вилучення із матриці, проблема визначення вмісту Т2-токсину полягає також в складності його детектування. Він не має суттєвого поглинання в УФ- та видимій областях спектру, не має здатності до флуоресценції. Детектування за допомогою рефрактометричного детектору можливо тільки для великих концентрацій токсину – від 200 мкг/дм³. Досить поширеним в аналізі трихотеценів є метод ГХ з використанням ЕЗ та ПІ детекторів. Але він потребує дериватизації для отримання летких похідних токсину, що ускладнює процес підготовки проби та призводить до зростання похибки вимірювання. Крім того, при використанні різних детекторів та реагентів для дериватизації отримані результати досліджень також відрізняються. До останнього часу найбільш поширеним методом визначення вмісту Т2-токсину була ТШХ, але цей метод теж має невисоку чутливість та низьку селективність.

За останній час в аналізі токсинів поширюються метод імуноферментного аналізу (ІФА - ELISA та т.ін.), що приваблюють простотою та швидкістю дослідження. Такий метод для аналізу Т2-токсину має невисоку чутливість – приблизно від 75 мкг/кг, але достатню для забезпечення вимог, що регламентують вміст Т2-токсину не більше 100 мкг/кг. Його недолік полягає в чутливості антитіл Т2-токсину також і до сполук, що близькі до Т2-токсину: НТ2-токсин, Т2-триол та деякі інші. Цей метод класифікується тільки як „скринінговий”, тому, якщо результат аналізу наближається до значення гранично дозвolenої концентрації (ГДК), випробування треба повторювати із використанням арбітражного („підтверджуючого”) методу. На даний час такими методами вважаються ГРХ та ВЕРХ із мас-спектрометричним детектором.

Розроблена методика визначення Т2-токсину та його аналогів у сільськогосподарській сировині з використанням методу ВЕРХ з мас-спектрометричним детектуванням. Оптимізовано умови вилучення аналітів із складних матриць (переважно – зернові культури та продукти їх переробки). Оптимізовано умови хроматографічного розділення та мас-спектрометричного детектування Т2-токсину та його аналогів. Ідентифікацію піків на хроматограмі виконували за часом утримання, методом стандартних добавок та за мас-спектрами сполук, що складаються з кластерних іонів: $(M+H)^+/Z$, $(M+NH_4)^+/Z$, $(M+Na)^+/Z$, $(M+K)^+/Z$ у характеристичному співвідношенні за даних умов хроматографування та іонізації (електро-спрей іонізація, позитивний режим). Кількісне визначення масової концентрації токсинів проводили по загальному іонному струму ТІС, що відповідає сумарній інтенсивності усіх кластерних іонів.

У 2005-2006 рр. Національним аналітичним центром проведено раунд № 6 програми „ПРОФТЕСТ” міжлабораторних порівнянь результатів вимірювань по визначенню Т2-токсину у натуральному зразку кукурудзи. У раунді прийняли участь 27 українських лабораторій, що займаються контролем якості та безпеки харчової продукції та сільськогосподарської сировини. Отримані результати вимірювань лабораторій-учасників раунду знаходяться в межах від 30 мкг/кг до майже 5000 мкг/кг (тобто різниця в 160 разів!). Тільки 35% знаходяться в межах 51 мкг/кг - 76 мкг/кг (оцінений вміст Т2-токсину складає 70 мкг/кг). Результати досить наочно демонструють вельми незадовільний стан вимірювань у цій галузі.

Розроблена методика прийнята за основу при розробці національного стандарту України на метод визначення Т2-токсину та його аналогів у сільськогосподарській сировині.

ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛ КАК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ

Рахлицкая Е.М., Чеботарев А.Н.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, ул. Дворянская 2, Одесса 65026; alexch@ukr.net*

Известно, что реакции элементов-аналогов подгруппы алюминия с органическими реагентами протекают в сходных условиях ($pH=3\div 6$) и близки по спектральным характеристикам. Поэтому методы определения их микроколичеств, как правило, недостаточно избирательны и требуют предварительного разделения и концентрирования. В числе наиболее перспективных коллекторов для этого в литературе выделяются оксигидратные сорбенты и их модифицированные аналоги, характеризующиеся доступностью, устойчивостью и рядом ценных физико-химических свойств.

Однако при выборе соответствующего сорбента возникают определенные трудности, связанные с необходимостью четкой дифференциации вклада в общую энергию сорбции электростатической и химической составляющей, отсутствием прямого доказательства одновременной сорбции как нейтральных, так и заряженных форм сорбата, что в свою очередь не позволяет однозначно определиться в действующем механизме сорбции. Хотя именно это позволило бы сделать выбор между довольно большим числом предлагаемых моделей адсорбции: электростатической, ионообменной, координационной, кислотно-основной, неоднородного сорбата и сорбента, гетерогенного гидролиза и т. д. В тоже время, учитывая определяющее влияние воды приповерхностного слоя в образовании адсорбционных центров оксигидратных сорбентов, а также в выделении из ряда ионно-молекулярных форм сорбата наиболее сорбционно-активной, становится очевидным немаловажное значение природы среды (растворителя) для формирования в целом механизма сорбции в конкретной гетерогенной системе. Несомненно, что наиболее наглядно это влияние будет проявляться для легкогидролизуемых элементов, например таких как элементы-аналоги подгруппы алюминия, сорбционное разделение которых возможно осуществлять с учетом их способности к гидролизу и различии кислотно-основных свойств гидролизovaných форм.

Как показал анализ полученных нами данных по сорбции микроколичеств ($10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л) $Al(III)$, $Ga(III)$, $In(III)$, $Ti(IV)$, $Fe(III)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Cd(II)$ оксигидратами кремния (IV), олова (IV) и титана (IV) в зависимости от pH среды и времени контакта фаз, указанные сорбенты нивелируют эти различия в случае легкогидролизуемых, близких по свойствам элементов, вследствие протекания в приповерхностном слое дополнительного гидролиза их катионных форм. На основании полученных изотерм адсорбции и изменения величин термодинамических функций процесса сорбции Al , Ga , In на оксигидратных сорбентах, показано, что в данном случае адсорбцию в целом можно представить как результат ионного обмена с заметным вкладом ковалентной составляющей, величина которой определяется кислотно-основными свойствами компонентов гетерогенной системы. Показано, что с увеличением основности поверхностных групп оксигидратных сорбентов и склонности иона металла к гидролизу становится заметнее вклад реакции комплексообразования в общий сорбционный процесс. Сделан вывод о возможности регулирования механизма сорбции и, как следствие, прогнозирования основных факторов, влияющих на извлечение и разделение легкогидролизуемых элементов за счет сведения к минимуму процесса гидролиза сорбата в приповерхностном слое в результате замены гидратного слоя на сольватный. Последний легко получить гидрофиллизацией органическими растворителями диполярной природы (спирты, кетоны и др.) гидрофобной поверхности некоторых модифицированных оксигидратных сорбентов.

В настоящей работе, с целью избирательного выделения микроколичеств элементов подгруппы алюминия при их совместном присутствии (с последующей разработкой соответствующих методик), проведено сравнительное исследование химико-аналитических и сорбционных свойств аэросила А-300 и его модифицированного диметилдихлорсиланом аналога К-7-30 по отношению к Al , Ga , In , Ti , Fe , Zn , Co , Ni , Cd .

Исследуемый диметилхлорсиланаэросил (ДХСА) вследствие максимальной гидрофобности его поверхности (> 99%) практически не распределяется в водной фазе. В качестве гидрофилизаторов использовали этанол, изопропанол, ацетон и ацетонитрил. Такой набор органических растворителей позволил изучить влияние природы сольватной оболочки на процессы, протекающие у поверхности кремнеземной матрицы, и в первую очередь заметно уменьшить приповерхностный гидролиз катионных форм сорбата.

На основании изучения зависимости сорбции микроколичеств Al, Ga, In от pH среды при добавлении различных количеств этанола, изопропанола, ацетона и ацетонитрила показано, что в случае растворителей, донорное число которых меньше, чем у воды ($D = 18$), pH максимальной сорбции исследуемых элементов смещается в кислую область. Если донорное число растворителя больше 18, то pH максимальной сорбции элементов смещается в щелочную область pH. При увеличении содержания растворителей (от 5 до 50 % об.) происходит как смещение pH максимальной сорбции, так и незначительное изменение степени извлечения исследуемых элементов.

Анализ изотерм сорбции Ga и In при различных pH и содержании этанола в принципе показал, что влияние растворителей связано как с изменением емкости сорбента по отношению к указанным элементам, вследствие взаимодействия молекул растворителя с поверхностью ДХСА, так и с изменением степени гидролиза металлов в присутствии растворителей. Образующая при этом сольватно-гидратная оболочка придает поверхности ДХСА полифункциональный характер, что позволяет разделять элементы-аналоги подгруппы алюминия, основываясь на значениях pH образования их нейтральных форм соответствующим водным растворам.

На основании полученных результатов показана возможность использования ДХСА для отделения микроколичеств Al от Ga и In в присутствии этанола и разделения Ga и In в присутствии ацетона при варьировании pH среды. Эксперименты по разделению Al, Ga, In проводили в два этапа и их результаты представлены в таблице.

Таблица

Результаты сорбционного разделения Al(III), Ga(III), In(III) при их совместном присутствии с использованием диметилхлорсиланаэросила К-7-30 ($n = 3$, $S_r = 0,02$)

| Этапы | Содержание в исходном растворе, мкг/мл | | | Al:Ga:In | Остаточная концентрация, мкг/мл | | | Степень извлечения, % | | | Фактор разделения |
|-------|--|-----|-----|----------|---------------------------------|------|------|-----------------------|-----|-----|-------------------|
| | Al | Ga | In | | Al | Ga | In | Al | Ga | In | |
| I | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 1:1:1 | 5,0 | 0,70 | 3,75 | 0 | 90 | 25 | 19 |
| | 5,0 | 0,5 | 0,5 | 10:1:1 | 5,0 | 0,04 | 0,37 | 0 | 87 | 27 | 31 |
| | 0,5 | 5,0 | 0,5 | 1:10:1 | 0,5 | 0 | 0,48 | 0 | 100 | 4 | 120 |
| | 0,5 | 0,5 | 5,0 | 1:1:10 | 0,5 | 0,03 | 4,7 | 0 | 94 | 19 | 96 |
| II | 5,0 | - | 5,0 | | 5,0 | - | 0 | 0 | - | 100 | 1250 |
| | 5,0 | - | 0,5 | | 5,0 | - | 0 | 0 | - | 100 | 1250 |
| | 0,5 | - | 0,5 | | 0,5 | - | 0 | 0 | - | 100 | 1250 |
| | 0,5 | - | 5,0 | | 0,5 | - | 0 | 0 | - | 100 | 1250 |

Условия сорбции: I этап – $V = 50$ мл, $m = 0,2$ г, $pH = 2,5$, $t = 60$ мин, ацетон (5% об.), $t = 18^\circ C$

II этап – $V = 25$ мл, $m = 0,1$ г, $pH = 5,0$, $t = 60$ мин, этанол (5% об.), $t = 18^\circ C$

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ТА ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ, ЩО ВХОДЯТЬ ДО СКЛАДУ АНТИДЕТОНАЦІЙНИХ ПРИСАДОК, В БЕНЗИНАХ

Рокун А.М.

*Донецький національний університет
83055, м. Донецьк, вул. Університетська, 24; rokun@ukr.net*

Для покращення екологічних і експлуатаційних властивостей товарних бензинів до їх складу додають різні антидетонаційні металовмісні присадки, в тому числі діциклопентадієнілзалізо (фероцен) та метилциклопентадієнілтрикарбонілмарганець (ММТ). Це найбільш ефективні присадки в боротьбі з димо- та сажоутворенням. Шляхом додавання цих присадок можна підвищити октанове число низькооктанових бензинів до 92 та до 95 за дослідницьким методом. Необхідний суворий контроль за вмістом металів-присадок в бензинах в зв'язку з тим, що їх надлишок призводить до того, що при згоранні бензину в автомобільних двигунах утворюються оксиди металів та інші сполуки, що погіршує їх експлуатаційні характеристики та призводить до збільшення кількості шкідливих викидів продуктів згорання. Контроль бензинів на вміст металів-присадок необхідний також з метою виявлення фальсифікованих автомобільних бензинів. Крім того, економічно доцільно введення оптимальних концентрацій металів-присадок в автомобільні бензини різного компонентного складу.

В зв'язку з цим розробка методів контролю якості товарних бензинів на вміст металів-присадок є актуальною проблемою. Сучасні нормативи вмісту важких металів в паливі диктують необхідність використання селективних методів їх визначення. При проведенні оперативного контролю якості моторних палив на вміст металів-присадок необхідні експресні та безпечні методи.

Для визначення діциклопентадієнілзаліза та метилциклопентадієнілтрикарбонілмарганцю в бензинах нами розроблено комплекс методик, які дозволяють контролювати якість бензину на АЗС і в стаціонарних хімічних лабораторіях. Методика атомно-абсорбційного визначення включає вилучення заліза та марганцю з органічної фази в водну, яка безпосередньо розпорошується в полум'я ацетилен-повітря. Досліджено вплив кислот і комплексоутворювачів на повноту вилучення заліза та марганцю. Складність переведення заліза та марганцю із бензину в водну фазу пов'язана з високою ароматичністю і сендвічевою структурою діциклопентадієнілзаліза та метилциклопентадієнілтрикарбонілмарганцю. При розробці методики враховували високий вміст ненасичених вуглеводнів в бензині - продуктів деструктивної переробки нафти: термічного крекінгу, піролізу і аналогічних процесів. Розроблена методика відрізняється доброю відтворюваністю, експресністю, використанням дешевих та доступних реагентів, екологічністю.

Спосіб вилучення заліза та марганцю із бензину в водну фазу покладено і в основу фотоколориметричної методики визначення діциклопентадієнілзаліза та метилциклопентадієнілтрикарбонілмарганцю. Вибрані перспективні реагенти і оптимальні умови отримання забарвлених сполук для селективного фотометричного визначення заліза та марганцю в бензинах. Розроблено два варіанти методики: експресний екстракційно-фотоколориметричний метод і візуально-колориметричний тест-метод. Правильність розроблених методик доказана методом добавок і порівнянням з результатами аналізу незалежними методами. Розроблені методики перевірено при аналізі бензинів, що реалізуються на АЗС міста Донецька.

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕДОКС-РЕАКЦІЙ КУПРУМУ (III) З ОСНОВНИМИ БАРВНИКАМИ

Рушак М.М.¹, Балог Й.С.^{1,2}

¹*Ужгородський національний університет,
88000 м. Ужгород, Підгірна, 46; depchem@univ.uzhgorod.ua*

²*Вища школа в Ниредьгазі, Угорщина; baloghj@nyf.hu*

В аналітичній хімії відомо багато методів визначення Купруму, проте, як правило, всі дослідження стосуються його одно- та двовалентних форм. Необхідність розробки нових чутливих і селективних методик визначення Купруму (III) пояснюється науковими дослідженнями останніх десятиріч явища надпровідності і, зокрема, купрумвмісних метало-оксидних надпровідників. Виявилось, що дана висо-

котемпературна кераміка має здатність до надпровідності при формальному ступені окиснення Купруму, який дещо відрізняється від +2 і знаходиться в діапазоні від +2,05 до +2,25. Зрозуміло, що це можливо лише при наявності в метало-оксидних надпровідниках тривалентного Купруму, і здатність до надпровідності у таких сполук буде прямо пропорційна його кількості.

Перспективним напрямком для вирішення проблеми визначення мікрокількостей Купруму (III) в об'єктах надпровідників є використання реакції взаємодії Купруму (III) з катіоном карбоціанінового барвника. Ця реакція носить окисно-відновний характер і в результаті її перебігу Cu(III) відновлюється до Cu(II), а барвник знебарвлюється внаслідок переходу в окиснену форму. Таким чином, про кількість Купруму (III) можна судити по зменшенню інтенсивності забарвлення розчину барвника.

Авторами були досліджені редокс-реакції Купруму (III) з основними барвниками N,N'-диметиліндодикарбоціаніном (ДІДК), N,N'-диметилоксиіндодикарбоціаніном (ДОІДК) та N,N'-диметиліндо-трикарбоціаніном (ДІТК). Були досліджені основні фактори, які впливають на перебіг редокс-реакції Купруму (III) з катіонами карбоціанінових барвників.

Встановлено, що досліджувані редокс-реакції ефективні у водно-органічному середовищі. Було здійснено підбір органічного розчинника, використання якого є найкращим для перебігу редокс-реакції. Встановлено, що оптимальним є використання ацетону, причому оптимальним співвідношенням розчинників вода-ацетон можна вважати співвідношення 4:1 (20 об. % ацетону). Для кожного барвника було побудовано калібрувальний графік, розраховано рівняння прямої прямолінійного відрізка залежності оптичної густини розчину барвника від концентрації Купруму (III).

Селективність перебігу реакції Cu(III) з катіонами карбоціанінових барвників пояснюється можливістю визначати Купрум (III) в присутності Купруму (II), а також інших типових компонентів метало-оксидних надпровідників (Y^{3+} , La^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Визначенню Купруму (III) будуть заважати сильні відновники, які здатні відновити Cu(III) до Cu(II), а також сильні окисники, які за даних умов досліду також здатні вступати в реакцію взаємодії з катіоном карбоціанінового барвника. Отже, дані редокс-реакції можна використати для визначення мікрокількостей Купруму (III) в зразках об'єктів надпровідників.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ МОНОМЕРОВ В СОПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЯХ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Самченко Ю.М.¹, Косенко О.А.¹, Покровский В.А.², Герцюк М.Н.³, Ульберг З.Р.¹

¹Институт биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренко НАН Украины,
03132, Киев, бульв. Вернадского, 42; yulsam@yahoo.com

²Институт химии поверхности НАН Украины; 03164, Киев, ул. Генерала Наумова, 17

³Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя; 03680, Киев, ул. Героев Оборона, 6

Гидрогели на основе акриловых мономеров (акриламид, акрилонитрил, акриловая кислота и др.) в последние годы находят широкое применение в медицине в качестве мягких контактных линз, противоожоговых и раневых покрытий, имплантатов для пластической и реконструктивной хирургии, носителей лекарственных препаратов с пролонгированным высвобождением. Вследствие своей мягкости и эластичности, а также не имеющей аналогов биосовместимости, гидрогели медицинского назначения весьма комфортны для пациентов. Однако необходимо принимать во внимание, что их изготавливают из довольно токсичных мономеров.

Проблема интенсификации отмывки гидрогелей от остаточных количеств мономеров была исследована применительно к разработанным нами стоматологическим аппликаторам на основе гидрогелевого сополимера акриламида и акрилонитрила (ТУ У 24.5-05834678-001-2002), предназначенным для ухода за полостью рта, а также профилактики и лечения стоматита, кариеса, пародонтоза, воспаления и кровотечения десен. Контроль остаточного содержания мономеров в гидрогелевых аппликаторах осуществлялся с использованием масс-спектрометрических и хроматографических методов анализа.

Температурно-программированное масс-спектрометрическое исследование гидрогелей было проведено в диапазоне температур от 30 до 800°C и в диапазоне массовых чисел от 10 до 200 Дальтон. Были изучены механизмы термодеструкционных процессов и идентифицированы основные продукты термовыделения. Показано, что вплоть до температур около 350°C в продуктах термовыделения отсутствуют

высокотоксичные продукты деполимеризации – мономерные акриламид и акрилонитрил. Более глубокие деструкционные процессы, затрагивающие функциональные группы гидрогелей и макромолекулярную углеводородную цепь начинают проявляться при температурах свыше 350°C.

Для экспресс-анализа остаточного содержания акриламида и акрилонитрила были разработаны хроматографические методики. Для экстрагирования мономеров из геля к его навеске массой около 0,5 г прибавляли 5 мл раствора, содержащего 90% метанола и 10% воды. Смесь перемешивали в течение 3 часов, после чего подвергали хроматографированию. Содержание акриламида определяли с использованием жидкостного хроматографа производства фирмы “Waters”, оснащенного диодно-матричным спектрофотометрическим детектором и колонкой с Nucleosil C 18 (25×4 мм). В качестве элюента использовали смесь метанола с водой при их соотношении 1:9. Скорость подачи растворителя 1 мл/мин при температуре 20°C. Время выхода пика мономерного акриламида составляло 2,35 мин. Концентрации акриламида определялись на основании градуировочного графика. Для градуировки готовили стандартные растворы акриламида в водно-метанольной смеси. Диапазон измеряемых концентраций составлял 0,1-50 мкг/г. Ультрафиолетовый детектор был установлен на 205 нм, что соответствует максимуму поглощения акриламида.

Для газовой-хроматографического определения акрилонитрила 2 мл паро-газовой смеси вводили в хроматограф «Цвет 500», оснащенный пламенно-ионизационным детектором и колонкой, заполненной хромосорбом с 5% карбовакса 20М. Нижний предел обнаружения составлял 0,01 мкг/мл.

Показано, что экстракция водой при температуре 45°C и соотношении между массой геля и массой воды 1:4 на протяжении 6 суток является эффективным методом снижения концентрации акриламида и акрилонитрила. При использовании указанного режима отмывки остаточное содержание акриламида (определяемое методом ВЭЖХ) и акрилонитрила (определяемое методом газовой хроматографии) составляло менее 1 мкг/г, что не превосходит их допустимых концентраций.

ПРОБОВІДГОТОВКА З КОМБІНОВАНОЮ ДІЄЮ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ТА МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ В АНАЛІЗІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Сидорова Л.П., Бохан Ю.В., Бакланов О.М., Чмиленко Ф.О.

*Дніпропетровський національний університет, хімічний факультет
49050 Дніпропетровськ, вул. Наукова 13; analit@ff.dp.ua*

Для покращення існуючих методів і прийомів пробовідготовки харчових продуктів використовують високоагресивні реактиви та їх суміші, автоклавну техніку мінералізації, а також дію різних фізичних полів (акустичних, електромагнітних). Найбільш перспективним видається використання фізичних методів впливу на речовину: мікрохвильового (МХ) випромінювання та ультразвуку (УЗ).

Представлені результати порівняння в аналізі харчових продуктів техніки звичайної і мікрохвильової карбонізації та ультразвуку на стадії стабілізації водної суспензії золи карбонізованого зразка при електротермічному атомно-абсорбційному методі визначення. За таким способом визначення металів істотне значення мають розмір і концентрація частинок суспензії карбонізованих зразків. Показано, що зменшення розміру частинок суспензії сприяє покращенню метрологічних характеристик аналізу, що можна пояснити більшою повнотою та кращими умовами випару таких дрібнодисперсних частинок суспензії. Мінімальна величина S_r досягалася, коли проба мала вигляд стійкої дрібнодисперсної суспензії з розміром частинок до 10 мкм і концентрацією 20 мг/мл. Її одержували, обробляючи карбонізовану пробу УЗ з параметрами: частота від 18 до 47 кГц, інтенсивність від 3 до 5 Вт/см², час впливу 1 хв. Встановлено, що використання суспензії з концентрацією >30 мг/мл негативно впливає на метрологічні характеристики аналізу.

Ще кращих результатів вдається досягти, доповнюючи мікрохвильову карбонізацію застосуванням ультразвуку для стабілізації одержаної суспензії. Механічне перемішування для одержання однорідної водної суспензії карбонізованого зразка призводить до поганої відтворюваності результатів; при цьому величина відносного стандартного відхилення $S_r > 0,14$ не задовольняє вимогам аналізу харчових продуктів. Ультразвукова стабілізація суспензії помітно покращує характеристики відтворюваності; при цьому забезпечується більша однорідність частинок, зменшуються їх розміри та усувається злипання дрібних частинок.

Таким чином, розроблені способи спільного використання МХ та УЗ впливу з метою підвищення ефективності пробопідготовки при аналізі харчових продуктів. Мікрохвильова карбонізація харчових продуктів у сполученні з ультразвуковою стабілізацією водною суспензії золи карбонізованого зразку дозволяє покращити метрологічні характеристики результатів аналізу та зменшити загальний час аналізу порівняно із використанням класичного сухого озолення.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОЗАРЯДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ, ЦИНКА, МОЛИБДЕНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ И ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Симонова Т.Н., Гонтарь Е.С.

*Донецкий национальный университет
ул. Университетская 24, Донецк 83055; groza21@gala.net*

Разработка новых ускоренных методик анализа с применением экстракции перспективна при извлечении платиновых металлов из сложного и непостоянного по составу вторичного сырья.

Величина заряда ацидокомплекса, устойчивость, стерические факторы, сольватация и др. оказывают значительное влияние на извлечение и разделение простых и комплексных анионов [1,2]. Состояние родия (III), рутения (III) в виде высокозарядных ацидокомплексов (ВЗА) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ является доминирующим при разложении проб, содержащих платиновые металлы. Эти комплексы проявляют химическую инертность в экстракционных процессах с третичными алкиламинами и кислородсодержащими органическими растворителями. Изучены закономерности, связывающие строение и свойства первичных алкиламинов нормального строения C_{12} - C_{18} , разнорадикальных третичных алкиламинов в хлороформе с их способностью экстрагировать ВЗА родия (III) и рутения (III) из хлоридных растворов.

Методами насыщения, химического анализа органической фазы, электронной, ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии установлен внешнесферный механизм экстракции и строение экстрагируемых ассоциатов. Уменьшение объема радикалов третичных алкиламинов путем замены двух алкилрадикалов на метильные позволяет снизить стерические эффекты и использовать разнорадикальные третичные алкиламины типа диметил-н-додециламина для извлечения ВЗА родия (III) и рутения (III) с сосредоточенным зарядом, ранее не применяемые для этих целей.

Платиновые металлы образуют с роданид-ионами в водных растворах разнозарядные ацидокомплексы. Установлено, что для экстракционного извлечения и концентрирования роданидных комплексов платиновых металлов могут применяться водорастворимые экстрагенты в присутствии высаливателя. Осуществлена экстракция роданидных комплексов палладия (II), рутения (III), родия (III) и комплекса платины (II) с хлоридом олова (II) этиловым, изопропиловым спиртами, ацетоном, полиэтиленгликолем. Степень извлечения роданидных комплексов платиновых металлов составляет 99-100%. Найдены оптимальные условия расслаивания фаз и извлечения комплексов платиновых металлов и сопутствующих элементов на примере цинка(II) и молибдена(V). Показана возможность отделения низкозарядных ацидокомплексов от ВЗА в исследованных двухфазных водных системах. Установлено влияние природы высаливателя, изменения величины заряда путем введения различных комплексообразователей на образование и разделение разнозарядных комплексов платиновых, редких и цветных металлов. Предложен способ отделения рутения(III) от родия, фактор разделения составляет 100.

При выборе высаливателя учитывали ряд устойчивости ацидокомплексов платиновых металлов в последовательности соответствующих лигандов: $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^-$. На полноту извлечения влияют кислотность среды, концентрация экстрагента, соотношение водной и органической фаз, концентрация лиганда, устойчивость комплексных соединений в водной фазе. Состав экстрагируемых соединений установлен методами ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии, спектрофотометрии в видимой области, газовой хроматографии, методами насыщения, сдвига равновесий, химического анализа. По гидратно-сольватному механизму в органическую фазу извлекаются соединения, в состав которых входят одно- и двухзарядные ацидокомплексы: $[\text{M}_2\text{Pd}(\text{SCN})_4 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{MRu}(\text{SCN})_4 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{M}_2\text{MoO}(\text{SCN})_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{MZn}(\text{SCN})_3 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, где $\text{M} - \text{NH}_4^+$, H^+ . Рассчитаны константы

экстракции соединений.

Разработаны, апробированы и внедрены новые ускоренные методики экстракционно-фотометрического определения Pd, Pt, Rh, Ru в отходах, экстракционно-атомно-абсорбционного определения Mo в водах, экстракционно-комплексометрического определения Zn в сплавах на медной основе. Использование двухфазных водных систем на основе малоопасных и дешевых экстрагентов позволяет улучшить метрологические характеристики методик по сравнению с ГОСТ, при этом исключается многостадийность процессов экстракции, уменьшается расход экстрагента.

1. Шевчук И.А. Экстракция органическими основаниями.- Киев: Вища школа, 1978.
2. Шевчук И.А., Симонова Т.Н. Экстракция соединений цветных и редких металлов из карбонатных, серусодержащих и галогенидных растворов. – Донецк: ДонГУ, 1999.

СНИЖЕНИЕ ОПАСНОСТИ ЭКСТРАГЕНТОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ ГЕРМАНИЯ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Симонова Т.Н., Федотов А.Н.

*Донецкий национальный университет
ул. Университетская 24, Донецк 83055; maverick@skif.net*

Определение германия в углях и рудах выполняют по ГОСТ фотометрическим методом с предварительным отделением от мешающих элементов отгонкой или экстракцией четыреххлористым углеродом из 9 М HCl. Экстракционное извлечение отличается экспрессностью.

При выборе экстрагента наряду с полнотой извлечения, избирательностью и экономичностью необходимо учитывать экологические факторы, связанные с безопасностью условий труда. В связи с этим снижение опасности экстрагентов представляет интерес для аналитических лабораторий. Для извлечения GeCl_4 наиболее часто применяют органические растворители, которые по степени опасности можно расположить в ряд:

хлороформ > четыреххлористый углерод > 1,2 - дихлорэтан > бензол > *o*-ксилол > толуол > гексан.

С этой целью исследовано извлечение GeCl_4 смесью гексана с вазелиновым маслом (летучесть гексана в смеси снижается). Рассмотрен механизм экстракции. Установлены оптимальные условия экстракционного извлечения Ge(IV): кислотность среды, время контакта фаз (2 мин.), соотношение гексана и вазелинового масла (2:1). Германий (IV) извлекается на 96% смесью гексана и вазелинового масла при соотношении 2:1 из 11 М HCl. Эта же степень извлечения Ge(IV) достигается в присутствии высаливателя LiCl из менее концентрированного раствора хлороводородной кислоты (6 М HCl).

Реэкстракция германия осуществляется дистиллированной водой, при этом экстрагент регенерируется и многократно используется в последующих определениях. Содержание германия в реэкстракте определяют фотометрическим методом с фенилфлуороном, атомно-абсорбционным и другими методами.

На основе проведенных исследований разработана методика фотометрического определения германия с фенилфлуороном после его экстракционного отделения в виде GeCl_4 смесью гексана с вазелиновым маслом. Методика использована для определения германия в отходах производства и продуктах переработки угля, руд. Правильность методики проверена сравнением с ГОСТ и атомно-абсорбционным методом. Методика отличается хорошей избирательностью ($S_r = 0.02$), проведением извлечения из менее концентрированного раствора хлороводородной кислоты, многократным использованием экстрагентов с меньшей токсичностью.

Показана возможность и изучены факторы, влияющие на полноту извлечения Ge(IV) в двухфазной водной системе на основе водорастворимых спиртов и других экстрагентов.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В МЫШЕЧНЫХ ТКАНЯХ РЫБ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ – МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Скринник М.М.¹, Милюкин М.В.²

¹ ЗАО “Трудовой коллектив Киевского предприятия по производству
бактерийных препаратов “Биофарма”,

03038, г. Киев, ул. Н. Амосова, 9; tax_skrinnyk@yahoo.com

² Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины,
03680, г. Киев, бульвар Вернадского, 42; m_milyukin@yahoo.com

Хлорорганические пестициды (ХОП) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются устойчивыми загрязняющими веществами объектов окружающей среды. Определение их в водных экосистемах может дать представление о степени риска для здоровья человека и животных.

Разработана экспрессная методика идентификации и определения ХОП и ПХБ в мышечных тканях рыб, которая включает следующие процедуры:

- ускоренная жидкофазная экстракция (УЖЭ) органическими растворителями и их смесями;
- минерализация экстракта концентрированной серной кислотой и/или олеумом;
- препаративное отделение ХОП и ПХБ от балластных соединений матрицы методом обращенно-фазной ВЭЖХ;
- препаративное выделение десяти копланарных ПХБ методом обращенно-фазной ВЭЖХ;
- хромато-масс-спектрометрическое определение ХОП и ПХБ в концентратах проб мышечной ткани рыб.

Определение ХОП и ПХБ в тканях рыб – длительный, трудоемкий и дорогостоящий процесс. Разработанная экспрессная методика пробоподготовки позволяет получить хорошо очищенные растворы целевых соединений со степенью открываемости аналитов, составляющей 80–90%.

Подобраны оптимальные условия быстрой (10 мин) УЖЭ ступенчатыми градиентами органических растворителей и их смесей. Степень извлечения ХОП и ПХБ определена методом ГХ/МС на реальных пробах мышечной ткани рыб из Днепра. Для сравнения использовали экстракты тех же проб мышечной ткани, полученные по методу исчерпывающей экстракции в аппарате Сокслета.

Перед препаративным выделением ХОП и ПХБ проводили минерализацию экстрактов концентрированной H_2SO_4 , при этом достигали уменьшение массы балластных веществ матрицы в пробе на 2-3 порядка без потери целевых соединений. После этой процедуры использовали препаративную ВЭЖХ в аналитическом масштабе для удаления из проб оставшихся соединений, мешающих определению ХОП и ПХБ. Балластные соединения идентифицировали методом ГХ/МС и удаляли хроматографически практически полностью из концентратов.

Очистка одной пробы занимает 10 мин, при использовании 15 мл растворителей.

Особый аналитический интерес представляет определение копланарных ПХБ. Данные соединения определены при использовании дополнительной очистки от некопланарных изомеров. Для подготовки проб использовали микропрепаративную ВЭЖХ в обращенно-фазном варианте с привитым ПАУ на сорбенте в качестве функциональной группы. Метод позволяет в течение 8 мин выделить до 10 копланарных ПХБ со степенью очистки от некопланарных более 88% (в зависимости от числа выделяемых изомеров).

Разработана методика экспрессного и информативного определения ХОП и ПХБ в мышечных тканях рыб, которая отличается экономичностью используемых реактивов.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 2-ОКСО-4-ГИДРОКСИХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В БИОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Скрипинец Ю.В.

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
65080, г. Одесса Люстдорфская дорога, 86; antonovich@te.net.ua*

В настоящее время перспективными являются люминесцентные методы анализа с использованием характеристической f-f люминесценции лантанидов (Ln) для целей иммунофлуоресцентного анализа, а также для высокочувствительного определения широкого круга биологически-активных веществ.

В данной работе обобщены результаты исследований по использованию сенсibilизированной люминесценции ионов лантанидов с производными 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты, обладающими антибактериальным и противотуберкулезным действием. Изучены процессы внутримолекулярной передачи энергии, комплексообразования и оптимизация аналитического сигнала лантанидов.

На основании проведенных исследований:

- разработана высокочувствительная методика определения двуспиральной ДНК с использованием нового люминесцентного зонда – Tb(III) – норфлоксацин с пределом обнаружения 0,5 нг/мл; рассчитаны константы связывания с молекулами ДНК и показана принципиальная возможность использования данного зонда для изучения связывания противовирусных лекарственных препаратов с молекулами ДНК;
- предложен эффективный проявляющий раствор для многократного мечения в иммунофлуоресцентном анализе, позволяющий проводить одновременное определение Tb(III), Eu(III), Dy(III), Sm(III) с использованием в качестве органического сенсibilизатора амида 4-гидрокси-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты, позволяющий повысить чувствительность определения ионов тербия на порядок и диспрозия на два порядка величин, по сравнению с описанными в литературе;
- используя характеристическую люминесценцию комплексов Tb(III) разработана высокочувствительная методика определения фосфат-ионов и АТФ с пределом обнаружения 0,1 мкМ;
- показана возможность применения комплекса Eu(III) для люминесцентного определения пероксида водорода в промывных водах фармацевтических предприятий с пределом обнаружения 0,06 мкг/мл;
- разработана методика высокочувствительного определения ряда противотуберкулезных биологически активных веществ, предел обнаружения которых составил 0,25 мкг/мл в плазме крови;
- с использованием эффекта гашения люминесценции комплекса Tb(III) фосфат-ионами, выделяющимися в результате гидролиза фенилфосфата и нитрофенилфосфата, разработана методика определения активности щелочной фосфатазы с пределом обнаружения 0,15 мУ/мл.

ПРО ПІДГОТОВКУ ТА ПРОФЕСІЙНЕ ТЕСТУВАННЯ ПЕРСОНАЛУ ВИПРОБУВАЛЬНИХ І КАЛІБРУВАЛЬНИХ ЛАБОРАТОРІЙ ВІДПОВІДНО З ВИМОГАМИ МІЖНАРОДНОГО СТАНДАРТУ ISO 17025

Соломієнко В.П., Захарія О.М., Рожнов М.С., Голомовзий Є.М.

*НВЛ «ХІМТЕСТ» 65014, м. Одеса, вул. Чорноморська, 10; anz@real.ua,
ДП «Одесстандартметрологія», НВІ «Укрметртестстандарт»,
Одеський національний університет ім. І.І. Мечнікова*

Контроль якості і безпеки речовин та матеріалів є одним з найважливіших компонентів національної системи безпеки життєдіяльності людини, створення конкурентно спроможної промисловості в Україні. Особлива увага при цьому приділяється постачанню на вітчизняний ринок високоякісної продукції харчування та сільського господарства. Відповідно до Закону України “Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини” (6 вересня 2005 року, № 2809-IV, м. Київ) відмічається роль та вносяться пояснення щодо значення уповноваженої акредитованої лабораторії, якій надається

право випробовувати відповідно до спеціальних методів та процедур різноманітні матеріали та речовини, допоміжні матеріали для переробки, допоміжні засоби і матеріали для виробництва та обігу з метою проведення розширеного контролю (перевірки).

Значення таких лабораторій та вимоги до них є дуже високими і постійно зростають, вони підлягають акредитації і особливому державному контролю Національним агентством України з акредитації щодо дотримання вимог, в т.ч. до їх персоналу для проведення вимірювань згідно з правилами національного та міжнародних стандартів, інструкцій і рекомендацій.

Виконання робіт в таких лабораторіях нерозривно пов'язано з необхідністю використання сучасних методів аналітичної хімії, удосконалення методик виконання відповідних вимірювань, з підготовкою кваліфікованого персоналу. Ситуація, що склалася в Україні з підготовкою кадрів, достатньо кваліфікованих для роботи в сучасних випробувальних хіміко-аналітичних лабораторіях – незадовільна. Вона потребує значних змін та поліпшення. В значній мірі це обумовлено тим, що їх переважна кількість укомплектована кадрами, які не мають необхідної вузівської професійної підготовки. Це, по-перше, потребує багато часу на перенавчання відповідних фахівців та придбання ними необхідного досвіду у даній галузі і, по друге, знижує надійність та якість результатів вимірів, підвищує їх вартість. На жаль, в жодному з вищих навчальних закладів України досі не ведеться підготовка спеціалістів в галузі контролю якості та безпеки речовин і матеріалів для подальшої роботи у відповідних випробувальних та калібрувальних лабораторіях.

В значній мірі слідством цього є часто недосконалий технологічний контроль якості різноманітної продукції вітчизняного виробництва, її недостатня конкурентна спроможність на світовому ринку, великі екологічні ризики підприємств, малоефективна система контролю безпеки чисельних речовин та матеріалів.

В останні роки в країнах Західної Європи та США величезне значення надається професійній підготовці фахівців в галузі аналітичного контролю у розвитку національної системи якості та безпеки. Це примусило європейські держави та США звернути увагу на роль рівня освіти у вищих навчальних закладах, її ринкову спрямованість, а також на удосконалення системи якості у цілому. Для виконання деяких з найважливіших робіт в галузі контролю якості і безпеки в США, наприклад, створено «Національний реєстр», який ретельно контролює рівень підготовки відповідних спеціалістів випробувальних, наприклад екологічних та токсикологічних лабораторій. У Європі активну роботу в цьому напрямку ведуть чисельні організації: EUROLAB, EURACHEM, EPTIS, EUROMET і т.п.

Серед актуальних завдань «Національної доктрини розвитку освіти» (Указ Президента України від 17 квітня 2002 р., № 347/2002) відмічена підготовка професійно мобільних, конкурентно спроможних на ринку праці випускників, подальша інтеграція вищих навчальних закладів, наукових установ та підприємств, запровадження гнучких освітніх програм і технологій навчання, а також оптимізація системи перепідготовки працівників і підвищення їх кваліфікації з одночасною модернізацією системи післядипломної освіти на базі відповідних державних стандартів.

Приймаючи до уваги, що на промислових підприємствах України у сфері контролю якості та безпеки відповідної продукції у хімічних лабораторіях працює приблизно 100 тис. чоловік, а також очікуваний вступ до СОТ, необхідним стає вдосконалення систем якості, подальше підвищення рівня та конкурентної спроможності вітчизняного виробництва, гармонізації національних стандартів з міжнародними (ISO 9000 та інш.), організація роботи випробувальних та калібрувальних хімічних лабораторій підприємств відповідно вимогам стандарту ISO 17025. За умов євроінтеграції України неминучим також стає зростання відповідальності вимірювальних лабораторій за результати своєї роботи, що зокрема досягається дотриманням високих вимог щодо рівня професійної підготовки їх персоналу та його постійного професійного тестування на протязі усього часу роботи, в тому числі участю у міжлабораторних порівняльних випробуваннях та створенню системи підвищення кваліфікації.

Участь у раундах Програми міжлабораторних порівнянь результатів вимірювань харчової продукції, продовольчої сировини та питної води за показниками якості та безпеки, що була організована Координатором - НВЛ «ХІМТЕСТ» за допомогою ДП «Одесстандартметрологія» дозволила виявити головні недоліки у системі контролю якості роботи деяких випробувальних лабораторій регіону та оцінити рівень професійної підготовки їх персоналу.

На жаль, у «Переліку напрямів та спеціальностей, за якими здійснюється підготовка фахівців у вищих навчальних закладах за відповідними освітньо-кваліфікаційними рівнями» до наступного часу в

Україні не здійснюється підготовка спеціалістів вищого рівня кваліфікації (бакалаврів та магістрів) для подальшої роботи в випробувальних та калібрувальних лабораторіях. Так, відповідно з «Переліком» за спеціальністю «Природничі науки» у напрямку підготовки – «Хімія» (шифр 0703) передбачається спеціальність – «Аналітичний контроль якості хімічних сполук», але тільки з освітньо-кваліфікаційним рівнем – «Молодший спеціаліст» (шифр 5.070302). Це не відповідає вимогам сучасного виробництва, негативно впливає на роботу хімічних лабораторій, контроль якості продукції що виробляється.

Таким чином, важливою і актуальною для України є:

- підготовка в Університетах за спеціальністю «Природничі науки» у напрямку підготовки – «Хімія» (шифр 0703) фахівців за спеціальністю – «Аналітичний контроль якості хімічних сполук» з освітньо-кваліфікаційним рівнем – «магістр»;
- створення «Регіональних центрів» підвищення кваліфікації та перепідготовки персоналу випробувальних та калібрувальних лабораторій;
- формування «Національного реєстру» з оцінки рівня професійної підготовки спеціалістів випробувальних лабораторій у галузі контролю якості та безпеки стратегічної продукції: металургія, екологія, фармацевтичні виробі, харчова продукція.

ОПТИЧНІ ГАЗОВІ СЕНСОРИ ЛЕТКИХ АМІНОСПОЛУК

Студеньак Я.І., Ляшин Я.Є.

*Ужгородський національний університет,
м. Ужгород, вул. Підгірна, 26; depchem@univ.uzhgorod.ua*

В останній час приділяється значна увага до розробки оптичних сенсорів, завдяки деяким перевагам останніх порівняно з електрохімічними. Не зважаючи на певні досягнення одержані в цій галузі аналітики, поки що залишається нез'ясованим ціла низка питань пов'язаних з їх розробкою, функціонуванням та використанням.

На основі дослідження сенсорних матеріалів, чутливих до летких аміносполук розглянуто основні фактори та параметри, що впливають на одержання аналітичного сигналу оптичних сенсорів – поглинання, відбивання та флуоресценція.

Досліджено вплив природи матриці, пластифікатора, хромофорного реагента на основні характеристики сенсорних матеріалів – оборотності, кінетики відгуку, чутливості, селективності та ін.

Встановлена вирішальна роль природи та форми системи: "полімерна матриця – пластифікатор" на оборотність та кінетику відгуку сенсорів. Обговорюються питання впливу на хіміко-аналітичні характеристики товщини плівки, та способів її одержання. В якості матриці досліджено полімерні матеріали з використанням органічних гомо- та гетерополімерів на основі стиролу, акрилової, малеїнової кислот та їх похідних, полівінілхлориду, полівінілового спирту та похідних, акриламід, акрилонітрилу, триацетил- та карбоксиметил- целюлози та ін. Як хромофорні реагенти досліджено кислотно-основні барвники різної природи – сульфоталеїнові та ціанінові.

З використанням отриманих матеріалів розроблено методики визначення третинних амінів (триметиламін, триетиламін) в модельних сумішах та рибопродуктах. Чутливість визначення амінів залежить від ряду факторів – природи та товщини чутливого елементу, умов проведення експерименту, матеріалу та об'єму аналітичної комірки. Селективність визначення у присутності первинних, вторинних, ароматичних та гетероциклічних амінів досягається проведенням аналізу в умовах газової екстракції, фіксації аналіту в газовій фазі над розчином та при використанні маскуючих засобів.

Час відгуку розроблених сенсорів лежить в межах 1-5 хвилин.

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ МЕТАЛІВ З ОРГАНІЧНИМИ ПОХІДНИМИ ГІДРАЗИНУ В МОНІТОРИНГУ ДОВКІЛЛЯ

Сухарев С.М., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю.

*Ужгородський національний університет, хімічний факультет,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 4; depchem@univ.uzhgorod.ua*

Моніторинг об'єктів довкілля є однією з найбільш важливих ланок у розв'язанні ряду екологічних проблем, зокрема проблем транскордонного забруднення територій, проблем контролю джерел забруднення, тощо. Сучасні вимоги до методів контролю стану об'єктів довкілля є досить високими, адже часто виникає необхідність фонових моніторингу ряду інгредієнтів, що в свою чергу вимагає пошуку нових аналітичних форм для визначення цих компонентів. Одним із шляхів вдосконалення методів визначення йонів металів в об'єктах довкілля є використання нових органічних реагентів, які б забезпечували як підвищення достовірності аналітичних даних, так і чутливості методики аналізу, причому нові органічні реагенти використовуються в спектрофотометрії, атомно-абсорбційній спектрометрії, потенціометрії, тощо.

Серед сучасних органічних реагентів, які використовуються для визначення йонів металів, особливу роль відіграють органічні похідні гідразину, комплекси яких з йонами металів є ефективними аналітичними формами для визначення металів, тощо. Органічні похідні гідразину, зокрема гідразони різних класів, ді- та триазолі, є відносно доступними реагентами і в той же час достатньо ефективними для концентрування і визначення ряду йонів металів. Так, на основі комплексних сполук йонів металів з органічними похідними гідразину, нами розроблено та апробовано ряд нових методик фотометричного та екстракційно-фотометричного визначення металів в різноманітних об'єктах довкілля, причому ряд методик характеризуються високою чутливістю та вибірковістю. Методики екстракційно-фотометричного визначення йонів Al(III), Hg(II), Co(III), Cr(III), Ir(III) та Rh(III) з використанням цих реагентів та симетричних ціанінових барвників похідних 1,3,3-триметил-3*H*-індолінію не мають аналогів і є конкурентоздатними.

Використання гідразонів карбонових кислот декількох класів, як модифікаторів матриці в безполум'яній атомно-абсорбційній спектрометрії, дозволило розробити та апробувати нові методики прямого визначення йонів металів в різноманітних природних об'єктах, в тому числі морських водах і природних розсолах. При цьому, ці модифікатори по ефективності близькі до відомих дорогих модифікаторів на основі сполук Паладію і при цьому значно дешевші останніх. Спостерігається не тільки зростання аналітичного сигналу металів при використанні цих модифікаторів матриці, але і його відтвореність, що підвищує достовірність одержаних результатів.

Полімеризація гідразонів різних класів та сульфурвмісних триазолів дозволила винайти нові класи реагентів для селективного вилучення і концентрування йонів металів і показала можливість розробки на основі цих реагентів тест-систем. При цьому, за необхідності, можливо один і той же клас реагентів використати як для концентрування йонів металів (екстракція, йонний обмін в поєднанні з комплексотворенням), так і для кількісного їх визначення. Комплекси йонів металів з органічними похідними гідразин можуть бути використані як йоноактивні речовини в прямій потенціометрії.

Всі ці дослідження показують перспективність використання комплексних сполук металів з органічними похідними гідразину як ефективних аналітичних форм для визначення йонів металів в об'єктах довкілля. Широке впровадження в аналітичну практику органічних похідних гідразину дозволить не тільки вирішити проблему достовірності даних аналізу, але і проблему доступності органічних реагентів.

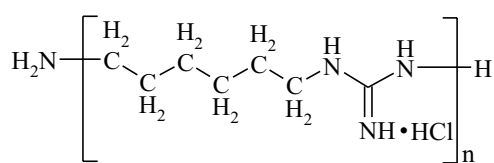
ВОДОРОЗЧИННІ ПОЛІАМІНИ ЯК АНАЛІТИЧНІ РЕАГЕНТИ

Терещенко О.В., Чмиленко Т.С., Жук Л.П., Мікуленко О.В., Чмиленко Ф.О.

Дніпропетровський національний університет
49050 м. Дніпропетровськ, вул. Наукова, 13; analyt@ff.dsu.dp.ua

Водорозчинні полімери (полісульфони, полівінілпірролідон, поліаміни та ін.) можуть бути використані для одержання аддуктів з реагентами різної природи, за допомогою яких ведеться їх кількісне визначення різними аналітичними методами, або як модифікатори аналітичних реакцій аналогічно поверхнево-активним речовинам катіонної, аніонної чи неіонної природи.

Поліаміни є полімерами, що містять у повторюваній ланці макромолекули первинні, вторинні, третинні чи четвертинні аміногрупи. Серед водорозчинних синтетичних поліамінів особливий інтерес для хімічного аналізу становлять полігуанідини, а саме водорозчинний полігексаметиленгуанідину хлорид (ПГМГ-хлорид M_r 2-5 тис.) і так званий метацид, який є ПГМГ-хлоридом з $M_r \approx 10$ тис., нині відомий як полісепт.



Загальна формула полігуанідинів

Поліаміни застосовують як флоакулянти, стабілізатори колоїдних систем (у промисловості, біотехнології й ін.), як іоніти, текстильно-допоміжні речовини, ПАР, антикорозійні і диспергуючі домішки до мастил, комплексоутворювачі в гальванотехніці, гідрометалургії, зневоднюючі агенти у виробництві паперу та ін. У медицині поліаміни використовуються для створення штучних вакцин, при діагностиці ракових захворювань, для проведення біохімічних аналізів.

Особливу роль відведено полігуанідинам як катіонним поліелектролітам і пов'язано з тим, що до цієї категорії речовин належать біологічні ферменти, білки, нуклеїнові кислоти, висока селективність реакцій яких вказує на перспективність досліджень у цьому напрямку для створення нових аналітичних систем. Унаслідок широкого діапазону практично цінних властивостей вони привертають все більше уваги. Вагомою особливістю цих речовин є відсутність токсичності, розчинність у більшості органічних розчинників і воді, висока схильність до комплексоутворення.

Спектрофотометрично встановлено взаємодію метацида з 4 групами органічних реагентів:

- 1) трифенілметановими барвниками (хлорфеноловим червоним, бромкрезоловим пурпурним);
- 2) оксифлуоронами (фенілфлуороном, еозином, бромпірогаллоловим червоним);
- 3) азобарвниками (тороном, кальціоном, стильбазо, алізариним жовтим Р і магнезоном ХС);
- 4) фенолкарбоновими кислотами трифенілметанового ряду (хромазуолом S) з утворенням забарвлених асоціатів.

При введенні у розчини вивчених барвників поліамінів спостерігаються незначні зсуви максимумів спектрів поглинання. Вони коливаються від декількох до десятків нм, причому метацид менше впливає на хромофорну систему барвників – максимальний зсув, наприклад для МГ, складає 23 нм, а в присутності полігуанідину досягає 52 нм. Можливо, що просторові розташування ділянок молекул полімеру з меншою M_r роблять активні центри доступнішими для взаємодії.

Значний батохромний зсув відзначений для іонного асоціату ПГМГ-хлориду з азобарвником стильбазо - в інтервалі кислотності середовища від рН 5 до 10 складає 110-120 нм і сульфоталеїновим барвником хромазуолом S - при рН 11, досягає 180 нм. В цих же умовах спостерігається дво-триразове зменшення світлопоглинання. Причому на інші барвники (АЖ, МГ, БФС) вплив полігуанідина подібний метациду.

Змінюється і інтенсивність поглинання. Порівнюючи вплив на азобарвники, можна відзначити, що для АЖ ці зміни не мають сталого характеру, тоді як для МГ оптична густина зменшується в усьому вивченому діапазоні кислотності в присутності обох поліелектролітів. Імовірно, це пояснюється тим, що маючи більшу ділянку незарядженої молекули, гідрофобні взаємодії в цьому випадку дають більший внесок. Найбільша різниця оптичної густини асоціатів і реагентів спостерігається для бромкрезолового пурпурного при рН 5,05, для бромпірогаллолового червоного при рН 4,20, для хлорфенолового червоного в інтервалі рН 5,05-5,45. При цих рН барвники знаходяться у виді аніонів, що уможливорює їх взаємодію з катіонною поверхнево-активною речовиною за рахунок електростатичних і іон-дипольних взаємодій, що доповнені водневими зв'язками і гідрофобною взаємодією, але більший внесок належить

асоціації іонів.

У присутності полігуанідинів спостерігаються зміни протолітичних властивостей органічних кислот. Дисоціація реагентів зміщається як у кислоту, так і в лужну області. Аналіз значень pK та $pH_{1/2}$, свідчить, що в усіх випадках введення полімерів сприяє посиленню внутрішньомолекулярних водневих зв'язків в молекулах барвників, внаслідок чого сила кислоти зменшується і спостерігається зсув уявних констант дисоціації в лужну область. У випадках, коли водневі зв'язки відсутні, спостерігається зсув констант у кислоту область. Причому полігуанідин створює більший вплив, що підтверджує припущення про зв'язок просторових обмежень взаємодії з молекулярною масою ПАР.

Наявність змін оптичних і протолітичних характеристик органічних реагентів у присутності полігуанідинів свідчить про наявність взаємодії і утворення "специфічних" іонних асоціатів (ІА).

Методами молярних відношень та Бенга-Френча визначений склад отриманих іонних асоціатів. Встановлене ступінчасте зв'язування між полімерами і бромкрезоловим пурпурним, бромпірогаллоловим червоним, бромфеноловим синім, алізариновим жовтим і магнезоном ХС: на одну молекулу полімеру приходить 1,4, 10 чи 20 молекул барвника, отримане співвідношення в іонних асоціатах із хлорфеноловим червоним - 30:1 може бути пояснене більш розмитим перегином на кривій насичення і погрішністю при екстраполяції. Наявність у молекулі більш електронегативного замісника (хлору) приводить до зниження міцності комплексу. Невідповідність числа приєднаних молекул ПГМГ-хлориду числу дисоційованих груп барвників свідчить про інший механізм взаємодії, ніж для КПАВ. Можливо, максимальне число асоційованих молекул барвника обмежується ступенем полімеризації. Але наявність максимальних змін в кислотній області подібна до дії катіонних ПАР як неолімерної, так і полімерної природи.

Таким чином, присутність полімерної речовини полісульфонілпіперидиніл-метилентгідроксида змінює хіміко-аналітичні властивості органічних реагентів: їх спектральні характеристики і реакційну здатність. Спроможність ПГМГ-хлориду модифікувати органічні реагенти обумовлена поліфункціональністю реакційних груп ПГМГ-хлориду: через дисоціацію хлорид-іону утворюються електростатичні зв'язки з барвником; мезомерні структури ПГМГ-хлориду відповідальні за електростатичні донорно-акцепторні взаємодії, метинові групи полімерного ланцюга – за гідрофобні.

Взаємодія метацида з бромкрезоловим пурпурним, бромпірогаллоловим червоним, хлорфеноловим червоним, бромфеноловим синім і еозином використана для спектрофотометричного визначення метациду. При цьому мономери, з яких синтезують метацид, що є присутніми у реальних об'єктах аналізу, з барвниками не реагують. При використанні бромкрезолового пурпурного визначається 0,01-0,20 мг метациду, бромпірогаллолового червоного - 0,01-0,10 мг, хлорфенолового червоного - 0,10-1,00 мг, бромфенолового синього і еозину – 0,002-0,005 мг в пробі об'ємом 25 мл ($S_r \ll 0,03$).

При застосуванні магнезону ІРЕА при рН від 3,5 до 6,5 градувальний графік для визначення вмісту ПГМГ-хлориду лінійний в інтервалі концентрацій $(0,1 - 1,0) \cdot 10^{-6}$ моль/л або (1,0-5,0) мг/л, коефіцієнт кореляції дорівнює 0,997. Рівняння градувального графіка: $A = 4,518 \cdot 10^{-2} + 2,589 \cdot 10^5 \cdot C$ ($S_r \ll 0,03$).

СИЛИКАГЕЛЬ С ПРИВИТЫМИ 1,3,4-ТИОДИАЗОЛ-2-ТИОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ – НОВЫЙ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ

Трофимчук А.К., Бойченко И.Н., Лосев В.Н.

*Киевский национальный университет им. Т. Шевченко
01033 Киев, ул. Владимирская, 64; aktrof@svitonline.com*

Несмотря на значительные успехи в создании комплексообразующих кремнезёмов и их применения, ковалентное связывание с поверхностью SiO_2 новых соединений способных к комплексообразованию остаётся актуальным, как в плане развития нового раздела координационной химии – комплексообразование на поверхности, так и создания новых материалов, прежде всего сорбентов различного назначения.

Нами осуществлено ковалентное связывание с поверхностью силикагеля 1,3,4-тиодиазол-2-тиольных групп (ТДТ-С) комплексообразование которых не исследовалось в гомогенных средах, прежде всего по причине нерастворимости молекулярного аналога как в воде, так и неводных средах. Синтез ТДТ-С подтвержден ИК-спектральными данными: в спектрах наблюдаются полосы поглощения колебаниям $N=N$ кольца - 2263 и 2299 cm^{-1} , деформационным колебаниям NH -связи – 1560 cm^{-1} , а также

CCO[Si](CCO)CCNC(=O)Nc1ncnc(S)c1

ние указанных окислительно-восстановительных процессов подтверждается также данными люминесцентного анализа.

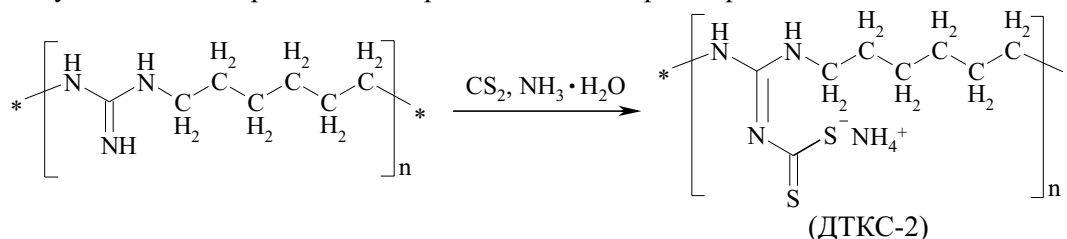
Например, при облучении ультрафиолетовым светом влажных сорбатов, охлажденных до температуры жидкого азота (77 К), в фазе сорбента возникает желто-оранжевая люминесценция ($\lambda_{\text{max}}=580$ нм), использованная в качестве аналитического сигнала при разработке низкотемпературной методики сорбционно-люминесцентного определения меди. Предел обнаружения составляет 0,1 мкг/0,1 г сорбента. Определению меди не мешают 10^4 -кратные количества Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ca(II), Mg(II), Al(III) и 100-кратные - Fe(III).

Трофимчук А.К.¹, Лещенко В.Н.², Андрианова Е.Б.², Легенчук А.В.²

²Институт биокolloидной химии имени Ф.Д. Овчаренко НАН Украины,
03680 Киев, бульв. Вернадского, 42; aktrof@svitonline.com

Нами синтезированы и исследованы сорбенты на основе силикагеля с функциональной дитиокарбаминатной группой, закрепленной на поверхности двумя способами:

- 1) путем известного метода ковалентного связывания с поверхностью SiO_2 аминопропильных групп и их последующим взаимодействием с сероуглеродом (ДТКС-1);
- 2) предварительным импрегнированием силикагеля полигексаметиленгуанидин-хлоридом и его последующее дитиолирование в спиртовых и водных растворах по схеме:



78

ла 0,25 і 0,43 ммоль/г для ДТКС-1 і ДТКС-2.

Проведенне сравнительного концентрування міді(I), міді(II) і палладія(II) на синтезованих сорбентах показало, що сорбційні характеристики ДТКС-1 і ДТКС-2 близькі. Количественне извлечение палладія(II) на їх поверхності происходит при $\text{pH} \geq 3$. Іони міді(II) количественно извлекаются в двух областях, pH 0,5-1,5 і 5-7, що по всій видимості обумовлено окислювально-відновлювальними процесами, що відбуваються на поверхності. Іони міді(I) количественно сорбуються во всій досліджуваній області кислотності від pH 0 до 7 обоими сорбентами.

Швидкість встановлення сорбційного рівноваги на ДТКС-2 (приблизно 15-20 хв) декілька гірше по порівнянню з ДТКС-1 (приблизно 5 хв). Однак просте отримання ДТКС-2 розширює можливості для аналітичного застосування сорбентів з дітіокарбамінатної групою.

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ЕКОЛОГІЧНОГО ВИХОВАННЯ ПРИ ВИВЧЕННІ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Федорченко Ю.М.

*Запорізький національний технічний університет
69063, м. Запоріжжя, вул. Жуковського, 64; fj@zntu.edu.ua*

Однією з основних глобальних проблем сьогодення є екологічна проблема. Питання збереження природи надзвичайно швидко і непомітно переросло в проблему виживання цивілізації, довгострокове існування якої можливе лише в рамках суворо заданих навантажень на природні комплекси. Пояснюючі появу екологічних проблем можна посилаючись на те, що технології недосконалі, розвиток економіки недостатній та на безліч інших причин, але при цьому слід враховувати "суб'єктивний фактор", тобто саму людину, що має безперервно зростаючі потреби і, в остаточному рахунку, є "центром кристалізації" усіх антропогенних впливів на природне середовище.

Для того, щоб вирішувати екологічні проблеми, людині потрібно зрозуміти своє місце в навколишньому світі і передбачати наслідки своєї техногенної діяльності. А це можливо лише за умови зміни свідомості людства, швидкого розвитку планетарного інтелекту. Сьогоднішні фахівці незалежно від галузі, в якій вони спеціалізуються, повинні не тільки розуміти важливість екологічних проблем, а й бути спроможними їх розв'язувати. Саме тому потрібна екологізація освіти, тобто привнесення в практику викладання різних дисциплін елементів екологічного підходу.

Особливо це стосується хімічних дисциплін. Однією з задач сучасної аналітичної хімії є розробка надійних, експресних методів контролю ступеню очистки стічних вод та газопилодимових викидів. Контроль питної води та харчових продуктів, дослідження забруднення повітря, водних ресурсів та ґрунтів, ефективність боротьби з цим забрудненням у великій мірі залежать від можливостей та досягнень кількісного аналізу. Хімія може і повинна озброїти молодих спеціалістів знаннями щодо збереження та "лікування" довкілля, бо воно отруєно саме "великою хімією".

Слід також зазначити, що екологічні приклади і факти роблять викладання аналітичної хімії більш емоційно активним та максимально цікавим, а як відомо саме емоційна пам'ять має величезні переваги над усіма іншими різновидами сприймання і засвоєння інформації людиною.

Особливу увагу екологізації освіти потрібно приділяти в навчальних закладах промислових міст. В Запорізькому регіоні історично склалась напружена обстановка, пов'язана з високим рівнем антропогенного забруднення навколишнього середовища. В процесі індустріалізації не враховувались перенасиченість промисловими підприємствами, природні, географічні та інші особливості територій. Ця ситуація посилюється відсутністю до теперішнього часу комплексних досліджень техногенного забруднення регіону.

На кафедрі хімії та екології Запорізького національного технічного університету з введенням курсів "Аналітичний контроль металургійного виробництва" та "Основи загальної екології" проводиться екологічний моніторинг водойм, ґрунтів і рослинності міста Запоріжжя та області. На лабораторних практикумах в якості об'єктів використовуються модельні та реальні відходи металургійних виробництв. За відомими та оригінальними методиками проводяться дослідження по визначенню вмісту нітратів і важких металів у воді, ґрунтах та харчових продуктах, що на них вирощено. Хімічними та фізико-хімічними методами визначаються найважливіші показники якості води з багатьох джерел та водойм області. Проведені співробітниками кафедри і студентами дослідження дозволяють виявити об'єктивну картину хімічного забруднення регіону.

ТІОПІРОНДИМЕРКАПТИДИ ЯК НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ ОСМІЮ

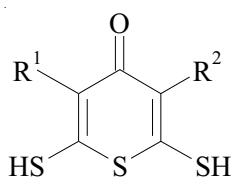
Худякова С.М., Чмиленко Ф.О.

Дніпропетровський національний університет, хімічний факультет
49050, Україна, Дніпропетровськ, вул. Наукова, 13; analyt@ff.dsu.dp.ua

Осмій – один із самих рідких і розпорошених елементів. Цей метал застосовують там, де він не може бути замінений ні на який інший, або там, де його використання приносить великий практичний чи економічний ефект: у вигляді сплавів в приладобудуванні й електронній техніці, як каталізатор для паливних елементів і в органічному синтезі, у медико-біологічних і томографічних дослідженнях. Зростаючий попит у наш час на благородні метали (БМ) та Осмій у тому числі, диктує необхідність удосконалення і розвитку аналітичної хімії металів цієї групи. Визначення Осмію в присутності інших БМ у різних об'єктах складного складу продовжує залишатися важкою й актуальною аналітичною задачею.

Задачі аналітичної хімії, геохімії, технології вилучення Осмію з руд і т.д. не можуть бути вирішені без експресних і надійних методів визначення його малих вмістів. При визначенні Осмію в природних і технологічних об'єктах інструментальними методами потрібно його попереднє концентрування. Досить ефективні екстракційні і сорбційні методи вилучення і концентрування Осмію в різних ступенях окиснення за допомогою сульфурвмісних реагентів, що дозволяють одержати досить високі ступені концентрування, однак, недостатньо селективні.

У ряді різних сульфурвмісних реагентів для визначення металів гідне місце займають похідні димеркаптотіопірону (ДТ), загальної формули:



Замісниками R^1 і R^2 в молекулі реагенту ДТ можуть бути різноманітні атоми чи групи атомів. Ці реагенти дозволяють у силу особливості будови поєднувати хімізм їхньої взаємодії з можливістю вилучення, концентрування і детектування. Використання різнотипних реакцій ДТ дозволяє розширити можливості застосування різних методів визначення багатьох близьких по хімічних властивостях елементів, включаючи БМ. Для багатьох з них відомі комплекси – аналітичні форми для чутливого і селективного фотометричного й електрохімічного визначення. Тому є доцільним одержання і дослідження аналітичних форм Осмію на основі похідних ДТ.

Розроблено схему кількісного визначення Осмію після лужно-окисного розкладання проби без відгону його тетраоксиду, яка включає концентрування і наступне детектування елемента на основі його комплексів з похідними ДТ.

Для вирішення цих задач методами спектрофотометрії, амперометрії і потенціометрії вивчено комплексоутворення $Os(IV)$ і $Os(VI)$ з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M). Встановлено оптимальні умови одержання, склад і властивості сполук, що утворюються.

Показано можливість концентрування Осмію у вигляді його комплексів з H_2M , незалежно від ступеня окиснення елемента і хімічної форми існування в розчинах. Визначено основні параметри, що впливають на ступінь вилучення і коефіцієнт концентрування Осмію з розчинів технологічних і розкриття проби лужно-окисним сплавленням. Оптимізовані умови селективної флотації метилтіопірондимеркаптідів (МТД) Осмію амілацетатом з розчинів, що містять БМ. При цьому МТД $Pt(IV)$, $Pd(II)$, $Ag(I)$ і $Au(III)$ екстрагуються даним розчинником. Ступінь вилучення Осмію дорівнює 98,0-99,9%. Можливо роздільне виділення Осмію із різних сполучень БМ, а також його відділення від інших супутніх компонентів. H_2M забезпечує 10-40-кратне концентрування Осмію з розчинів розкриття в діапазоні концентрацій 0,005 - 10 мкг/мл при його переведенні у водне чи водно-органічне середовище.

Розроблено способи мінералізації флотоконцентрату Осмію. Показано можливість 50-100 – кратного концентрування з наступним визначенням $Os(VI)$ і $Os(IV)$ з однієї аліквоти амперометричним титруванням розчином H_2M після мінералізації МТД.

Запропонований метод концентрування узгоджується з наступним визначенням Осмію різними інструментальними методами в умовах мінералізації МТД і без неї, тобто є гібридним.

Пропонуються МТД Осмію як аналітичні форми для його визначення спектроскопічними й електрохімічними методами.

Вилучені з кислих розчинів МТД Осмію добре розчиняються в лугах і диметилформаміді (ДМФА). Отримані розчини придатні для спектроскопічних визначень. При цьому виключається вплив фону на величину аналітичного сигналу, оскільки надлишок H_2M видаляється при промиванні осаду МТД амілацетатом перед розчиненням. Проведено прискорене спектрофотометричне визначення Осмію. У роз-

чинах ДМФА інтервал лінійності градувального графіка $(0,4-19,0) \times 10^{-5}$ моль/л, коефіцієнт кореляції 0,997 ($\lambda_{\text{опт.}} = 312,6$ нм). У цьому випадку чутливість нижча в порівнянні з визначенням Осмію у водних середовищах після мінералізації МТД, а точність і відтворюваність вищі за рахунок виключення проміжних стадій.

Здійснене послідовне спектрофотометричне титрування компонентів бінарних систем: Os(VI) – Ru(VI), Os(VI) – Pt(IV), Pd(II) – Os(VI).

Показано можливість атомно-абсорбційного визначення Осмію у вигляді його МТД методом ЕТА.

Теоретично обґрунтовано і практично здійснено послідовне амперометричне титрування бінарних систем: Ag(I) – Os(VI), Au(III) – Os(VI), Pd(II) – Os(VI), Os(VI) – Pt(IV) і Os(VI) – Ru(VI). Знайдено оптимальні умови амперометричного визначення Os(VI) і супутніх йому компонентів без попереднього поділу в потрібних системах: Pd(II) – Os(VI) – Pt(IV), Ag(I) – Os(VI) – Pt(IV), Pd(II) – Os(VI) – Ag(I), Au(III) – Os(VI) – Pt(IV), Au(III) – Pd(II) – Os(VI). Визначенню Os(VI) не заважають 10 - 100 – кратні надлишки цих компонентів. Відносне стандартне відхилення при титруванні 1-100 мкг Осмію в 5-10 мл проби не перевищує 0,05, а в більшості випадків - 0,03. Нижня границя обумовленого вмісту Os(VI) складає 0,05 мкг/мл у 5-10 мл проби. Цілеспрямовано змінюючи кислотність, температуру, кількість доданого H_2M і швидкість його додавання, можна відтитрувати Os(VI) з утворенням сполук з відповідним співвідношенням компонентів.

Проведено послідовне визначення Os(IV) і Ru(IV) у їхній суміші потенціометричним методом у широкому діапазоні концентрацій: від 1 мкг до 200 мкг у 20 мл проби.

Уперше показана можливість використання ДТ для одержання електродноактивних речовин мембран іонселективних електродів. Ці мембрани містять МТД Os(VI) з певними іоноактивними формами Осмію. Встановлено умови їх використання в розроблених іонселективних електродах. З цими електродами проведено потенціометричне титрування Осмію в багатокомпонентних системах, включаючи Платину та Паладій. Дані дослідження становлять інтерес не тільки з погляду можливостей створення іонселективних електродів для визначення Осмію, але й для вивчення стану Осмію в розчинах, механізму процесу за участю відповідних іонних форм Os(VI) і органічного сульфурвмісного реагента H_2M .

Розроблено методики прискореного визначення Осмію в технічних і природних об'єктах. Ці методи характеризуються задовільними метрологічними характеристиками.

ІЧС АНАЛІЗ В ПІДГОТОВЦІ ФАХІВЦІВ-АНАЛІТИКІВ

Чагір Т.С.

Донецький національний університет

83000 м. Донецьк, вул. Університетська, 24; maverick@skif.net

Підготовка аналітиків-спеціалістів вищої кваліфікації вимагає володіння сучасними методами аналізу і дослідження, до яких відноситься і метод аналітичної абсорбційної спектрометрії в інфрачервоному діапазоні (ІЧС аналіз).

ІЧС аналіз є одним з найкращих недеструктивних методів для аналізу складних молекулярних систем, що посідає найвищу молекулярну специфічність і селективність, а також найбільш інформативним методом, при чому характер отримуваної інформації носить об'єктивний характер і залежить винятково від властивостей речовин, що досліджуються. Майже єдиний недолік – це не зовсім достатня чутливість для визначення нано- та мікродошуків в прямому варіанті. Дев'яності роки відрізнялися бурхливим сплеском розвитку аналітичних версій як самого методу, так і його сучасних різновидів (IR-FT, вимірювань в ближній ділянці, дифузійного відбиття тощо), ефектом чого було поширене використання ІЧС аналізу в харчовій промисловості, митній службі, в екомоніторингу та експертному аналізі, в аналітичному контролі ліків та багатьох інших галузях, що підтверджено матеріалами Пітсбургських конференцій з аналітичної хімії в 2002-2004 рр. та кількістю публікацій в провідних світових журналах (Analytical Chemistry).

Вивчення ІЧС аналізу в Донецькому національному університеті починається в загальному курсі, де передбачено відповідну лекцію, а також лабораторне заняття «ІЧС ідентифікація речовин». Параметри подальшого вивчення методу студентами різних спеціалізацій в дисциплінах вільного вибору представлено в таблиці:

| Назва спеціалізації | Назва дисципліни вільного вибору | Семестр | Години | |
|---------------------------------|--|---------|--------|-----|
| | | | лек | лаб |
| <i>Аналітична хімія</i> | Оптичні методи аналізу | 8 | 18 | 16 |
| | Молекулярна абсорбційна спектрометрія в аналізі | 9 | 12 | 14 |
| <i>Хімічна екологія</i> | Методи контролю та моніторингу об'єктів довкілля | 8 | 8 | 4 |
| | Сучасні проблеми аналітичної хімії об'єктів довкілля | 9 | 8 | 6 |
| <i>Хімія харчових продуктів</i> | Фізико-хімічні методи аналізу харчових продуктів | 7 | 6 | 6 |

Як видно, оволодіння ІЧ методом студентами спеціалізацій “аналітична хімія” та “хімічна екологія” відбувається в два етапи.

На першому етапі студенти набувають необхідні знання та вміння для фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня “бакалавр” з теорії ІЧ спектрів, техніки експерименту, ідентифікації речовин, для яких відомі літературні спектри, кількісного аналізу окремих речовин в об'єктах, що найбільш відповідають майбутній спеціалізації, метрологічних характеристик.

Отримана навчальна база дозволяє в наступному семестрі (**другий етап**) до розгляду більш складних питань, що дають змогу розв'язувати найскладніші аналітичні задачі та отримувати відомості про характер і властивості складних аналітичних процесів і систем (освітньо-кваліфікаційні рівні “спеціаліст” та “магістр”). Це стосується оптимізації аналізу та покращення метрологічних характеристик за рахунок впровадження попереднього концентрування. Розглядаються спеціальні методи ідентифікації – поведінка смуг поглинання під впливом міжмолекулярних взаємодій, хімічних перетворень, ізотопного обміну, агрегатного стану тощо, що дає змогу свідомо і надійно експериментально визначити структурні компоненти в складних реальних об'єктах. При вивченні кількісного аналізу реалізується головна перевага методу – **висока селективність**, за рахунок чого є можливим одночасне окреме визначення кількох компонентів в складних сумішах. Апаратною базою лабораторного практикуму є ІЧ спектрометр “SPECORD 75IR”, а також ІЧ спектрометри з Фур'є перетворенням в деяких установах Донецька.

Навчальний процес супроводжується широким застосуванням комп'ютерної техніки, баз даних та програмного забезпечення, що розроблене на кафедрі, зокрема, розрахункових програм для обробки даних аналізу складних сумішей, навчальних комп'ютерних програм для вивчення теоретичних та експериментальних питань методу, його сучасних різновидів (ІЧС аналіз в ближній області, ІЧ спектрометрія з Фур'є перетворенням тощо), логіко-структурних схем ідентифікації неорганічних та органічних (вуглеводнів, кисневмісних) сполук та ін.

При вивченні методу студентами спеціалізації “хімія харчових продуктів” передбачено розгляд можливостей його використання для тестування якості харчових продуктів.

Такий підхід дає змогу здійснювати більш ефективну підготовку фахівців-аналітиків, здатних після закінчення навчального закладу вирішувати більш широке коло як виробничих, так і наукових задач.

СОЗДАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА СОВРЕМЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ПЕСТИЦИДОВ

Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н.

СКТБ с ОП ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины
65011, г. Одесса, ул. Пушкинская, 37; sctb@farlep.net

Применение стандартных образцов состава является одним из наиболее эффективных и экономически выгодных средств обеспечения достоверности и точности результатов анализа сырья, пищевой и промышленной продукции, объектов окружающей среды. В СКТБ с ОП ФХИ НАН Украины разработаны и выпускаются около двухсот типов стандартных образцов состава растворов ионов металлов, ани-

онов и органических токсикантов для метрологического обеспечения методов анализа питьевых, природных и сточных вод, почв, пищевой и промышленной продукции. В частности, разработаны стандартные образцы состава растворов наиболее широко используемых, а также запрещенных к применению пестицидов: хлорорганических (линдан, гептахлор, ДДЕ, ДДД, ДДТ, метоксихлор, гексахлорбензол), фосфорорганических (метафос, карбофос, фосфамид, фозалон), *симм*-триазинов (симазин, атразин, пропазин), синтетических пиретроидов (дельтаметрин, цигалотрин, сумицидин, циперметрин). Для борьбы с вредителями картофеля, сахарной свеклы и пшеницы в настоящее время в Украине используется инсектицид японского производства банкол. Однако стандартный образец состава, необходимый для идентификации действующего вещества препарата банкол и градуировки в хроматографических методах анализа, до настоящего времени отсутствует.

Нашей целью была разработка технологии выделения и очистки, методик оценки чистоты и методов аттестации стандартного образца состава инсектицида банкол.

Действующим веществом банккола (другие торговые названия: виктенон, рубан, бенсултап) является S,S' -[2-(диметиламино)-триметилен]добензотиосульфат, которое было выделено из технического препарата и очищено. Идентификация полученного вещества была проведена по температуре плавления, а также масс-спектрометрическим методом*.

Для определения банккола в воде, почвах и атмосферном воздухе рекомендованы методы газо-жидкостной хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором и тонкослойной хроматографии с обнаружением зон локализации с помощью бромфенолового реагента. Однако по литературным данным банкол термически нестабилен и разлагается при температуре выше 150°C. Проведенные нами исследования также показали, что банкол в условиях ГЖХ разлагается в хроматографической колонке. В связи с этим оценка чистоты исходного препарата была проведена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором. Хроматографирование проводили на обращенно-фазовой колонке C18 в изократическом режиме. В качестве элюента использовали смесь метанола и дистиллированной воды (60:40). Детектирование проводили на длинах волн 220 и 254 нм. По результатам ВЭЖХ-УФ метода чистота полученного препарата более 99,0%.

Наличие алкилтио- и аминогрупп в молекуле бенсултапа (банккола) обуславливает возможность его электрохимического окисления. В связи с этим нами была исследована возможность применения для селективного определения микроколичеств банккола метода ВЭЖХ с амперометрическим детектором. Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза» с амперометрическим детектором (НПО «Химавтоматика», Россия). Сигнал банккола был получен в окислительном режиме с применением стеклоуглеродного электрода. Отклик детектора для банккола максимален при величине напряжения рабочего электрода +1200 мВ и при снижении напряжения рабочего электрода отклик детектора снижается. Чувствительность определения банккола с амперометрическим детектором может быть повышена добавлением электролита (буферного раствора) в элюент.

Однако применение относительных физико-химических методов для аттестации стандартного образца требует проведения трудоемкого межлабораторного эксперимента. Для аттестации стандартного образца в одной лаборатории необходимо привлечение точного абсолютного метода (титриметрического, кулонометрического). Поскольку препарат банкол по функциональному признаку относится к классу аминов, для оценки его чистоты и аттестации соответствующего стандартного образца может быть использован метод кислотно-основного титрования. Для аттестации препарата банкол была предложена методика, основанная на титровании основного вещества S,S' -[2-(диметиламино)-триметилен]добензотиосульфата хлорной кислотой в среде уксусной кислоты с индикатором метиловым фиолетовым. Установку точной концентрации раствора хлорной кислоты проводили с применением ГСО 1 разряда бифталата калия, аттестованного на образцовой кулонометрической установке с точностью 0,03% в Уральском НИИ Метрологии (г. Екатеринбург, Россия).

Таким образом, при разработке стандартных образцов современных пестицидов, предназначенных для метрологического обеспечения хроматографических методов анализа, может быть предложена программа аттестации, включающая ряд этапов: получение и очистку исходного вещества, его идентификацию, оценку чистоты хроматографическими методами и установление аттестованной характеристики титриметрическим методом с использованием стандартного образца более высокого разряда.

* Авторы благодарят к.х.н. А.В. Мазепу и И.М. Ракипова за оказанное содействие.

ІОННІ АСОЦІАТИ НІТРОФЕНОЛІВ З ОСНОВНИМИ ПОЛІМЕТИНОВИМИ БАРВНИКАМИ У СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ ТА ІОНОМЕТРІЇ

Шкумбатюк Р.С., Базель Я.Р.

*Ужгородський національний університет
88000 м. Ужгород, Підгірна 46; bazel1956@mail.ru*

Нітрофеноли широко використовуються в промисловості і є одними з основних забрудників, які присутні в промислових стічних водах при виробництві деяких отрутохімікатів (контактні гербіциди, інсектициди, фунгіциди), синтетичних барвників, вибухових речовин, індикаторів, полімерів та ін. Відомо, що речовини даного класу є токсичними щодо живих організмів і характеризуються високими міграційними властивостями в навколишньому середовищі. Тому актуальним є питання пошуку та розробки надійних і високочутливих методів контролю вмісту нітрофенолів в різних біологічних та промислових об'єктах.

Відомо, що введення електроноакцепторної нітрогрупи ($-\text{NO}_2$) в структуру ароматичних кислот (феноли, бензойна, саліцилова кислота та ін.) посилює їх кислотні властивості. Це створює умови для утворення сполук типу іонних асоціатів із катіонними барвниками, які можуть виступити ефективними аналітичними формами при визначенні таких речовин. Проте можливості таких методів аналізу залишаються практично не реалізованими. Нами пропонується новий клас поліметинових барвників (ПБ), які характеризуються наявністю ланцюга спряжених подвійних зв'язків, що складається з метинових груп та електронодонорних замісників типу $[\text{R}^1-(\text{CH})_n-\text{R}^2]^+\text{X}^-$, де R^1 , R^2 - похідні індолю та бензтіазолію; $n = 3$. Методами NMR, UV- та VIS- спектрофотометрії, з врахуванням квантовохімічних розрахунків встановлено, що дані барвники можуть перебувати у водних розчинах у трьох формах - однозарядній (R^+), протонованій двозарядній (RH^{2+}) і гідролізованій (типу псевдооснови ROH). Вивчено їх важливіші хіміко-аналітичні характеристики.

Показано, що іонні асоціати (ІА), утворені нітрофенолами та ПБ, можуть служити ефективними аналітичними формами для прямого безекстракційного фотометричного визначення мікрокількостей нітрофенолів у водній фазі. При цьому практично реалізовані два варіанти визначення - у присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) та без них. Згідно першого - ІА стабілізують різними ПАР і фотометрують. За другим - осад ІА відділяють центрифугуванням або фільтруванням, розчиняють в полярному органічному розчиннику і фотометрують. Вивчено вплив різних факторів на процес осадження. При певних концентраційних умовах можливе утворення дрібнокристалічної суспензії, колір якої різко відрізняється від кольору власне барвника. Виділені в осад ІА добре розчинні в полярних розчинниках. Молярний коефіцієнт поглинання ІА тринітрофенолу (ТНФ) з ПБ досягає значення $\epsilon = (7,0-8,5) \cdot 10^4$.

Більш ефективним є екстракційно-спектрофотометричний варіант методу [1-3]. ІА, утворені іонами нітрофенолів та поліметиновими барвниками, кількісно вилучаються сумішами "інертних" (ароматичні, аліфатичні вуглеводні, естери ацетатної кислоти) та "активних" (кетони, галогенозаміщені вуглеводні) розчинників у широкому інтервалі кислотності. Причому, для багатьох сумішей спостерігається синергетичний ефект. Встановлено склад і основні хіміко-аналітичні характеристики екстрактів ІА. Найкращі результати були одержані при використанні таких барвників, як хлорид 2-[4'-N,N'-диметиламіностирил]-1,3,3-триметил-3H-індолю (Базакрил брильянтовий червоний G, ББЧ), хлорид 2-[4'-N,N'-діетиламіностирил]-1,3,3-триметил-3H-індолю (Астразон фіолетовий 3R, АФ-3R), хлорид дііндокарбоціаніну (Астрафлорсин ФФ, АФ), борофторид 1,3,3-триметил-2-[(1E,3E,5E)-6-(1H-1-піроліл)-1,3,5-гексатриєніл]-3H-індолю (МППТ), борофторид 2-[(1E,3E,5E)-6-диметиламіно-1,3,5-гексатриєніл]-1,3,3-триметил-3H-індолю (МАГТ). Молярні коефіцієнти поглинання екстрактів ІА нітрофенолів з даними барвниками досягають значень $\epsilon = (3,0-14,5) \cdot 10^4$; разовою екстракцією ІА вилучаються на 85-96%. Рівновага екстракції досягається за 30-45 с. Оптична густина забарвлених екстрактів залишається незмінною щонайменше 2 години.

На відміну від тринітрофенолу, ІА якого екстрагуються в широкому інтервалі кислотності рН 2-10, сполуки, утворені динітрофенолами (ДНФ) вилучаються тільки з лужного середовища рН 7,5-9,5, а феноли та мононітрофеноли за даних умов практично не вилучаються. Дана відмінність дозволяє одночасно визначати нітрофеноли у сумішах. Цікаво відзначити, що за певних умов можливо навіть роздільно визначати ізомерні форми динітрофенолів у суміші.

Показана також можливість використання виділених у твердому вигляді ІА нітрофенолів з ПБ як

електродоактивних речовин для іоно-селективних електродів (ICE). Вивчення електрохімічних властивостей пластифікованих мембран з вмістом ІА в межах 1-10% показало, що всі вони дають відгук на пікрат-іони в інтервалі концентрацій від $5 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-5} моль/л. При цьому кут нахилу електродних характеристик близький до теоретичного (44-55 мВ/рС) для однозарядних іонів. Кращими хіміко-аналітичними характеристиками володіють мембрани на основі ІА з АФ. Вплив кислотності середовища на електродний потенціал вивчали в розчинах з сталою концентрацією ТНФ. Робоче значення кислотності середовища знаходиться в межах рН 5-10, що відповідає області домінування аніонної форми пікрату у водному розчині. Дрейф потенціалу не перевищує 2-5 мВ/год; стає значення електродного потенціалу встановлюється за 30-60 секунд. Електроди зберігають кондиційність щонайменше 4 місяці. Коефіцієнти селективності електроду розраховували згідно рекомендацій IUPAC при сталій концентрації сторонніх іонів та змінній – пікрату. В доповіді приводяться дані щодо порівняння селективності екстракційно-спектрофотометричного та потенціометричного (з використанням ICE) методів визначення НФ. В обох випадках визначенню НФ не заважають чимало неорганічних (SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , NO_3^- та ін.) а також органічних речовин (бензойна, саліцилова, сульфосаліцилова та інші ароматичні кислоти).

Розроблені нові методики екстракційно-спектрофотометричного та потенціометричного (з використанням ICE) визначення нітрофенолів в штучних сумішах та реальних об'єктах. Розраховані їх основні хіміко-аналітичні та метрологічні характеристики.

1. Shkumbatiuk R., Bazal Y.R., Andruch V., Torok M. Investigation of 2-[(E)-2-(4-diethylaminophenyl)-1-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium as a New Highly Sensitive Reagent for the Spectrophotometric Determination of Nitrophenols // Anal. Bioanal Chem. -2005. – V. 382, № 6. – P. 1431-1437.
2. Шкумбатьок Р.С., Базель Я.Р. Екстракційно-фотометричне визначення нітрофенолів у суміші // Укр. хім. журн. - 2004. – Т. 70, № 3. - С.60-64.
3. Базель Я.Р., Шкумбатьок Р.С., Воронич О.Г. Применение полиметиновых красителей для экстракционного разделения и спектрофотометрического определения нитрофенолов // Журн. аналит. химии. - 2006. - Т. 61, № 3, с. 255.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРЕННОЙ СОЛИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Експериандова Л.П., Щербаков И.Б.

*ГНУ «НТК “Институт монокристаллов”» НАН Украины,
просп. Ленина, 60, Харьков, 61001; eksperand@isc.kharkov.com*

Ранее [1] было показано, что при низкотемпературной направленной кристаллизации (ННК) водных растворов солей (снизу вверх в цилиндрических стеклянных контейнерах) получаемые ледяные слитки состоят из нижней непрозрачной и верхней прозрачной областей. Было показано также, что по длине непрозрачной части слитка можно достоверно оценить общую минерализацию природной воды [2]. Этот автоматизированный метод является альтернативой стандартному гравиметрическому методу и отличается от него небольшой длительностью, малым расходом анализируемой воды и простотой исполнения.

Нами показано, что по характеру видимых дефектов в структуре прозрачной части ледяного слитка можно предварительно, без проведения анализа, визуально устанавливать доминирующий анион природной воды (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-). Специальные опыты по ННК воды в разных режимах помогли понять механизм образования непрозрачной части и дефектов в структуре прозрачной части слитка.

1. Л.П. Экспериандова, И.И. Фокина, В.Д. Паникарская, А.Б. Бланк. Стекловидные излучатели на основе сахарозы: получение и физико-химические свойства // Вестник Харьковск. ун-та, 2001, № 532. Химия, вып. 7(30), с.91-95.
2. Л.П. Экспериандова, И.Б. Щербаков, А.Е. Васюков. Низкотемпературная направленная кристаллизация – альтернатива определению сухого остатка в природных и питьевых водах // Ж. аналит. химии. 2005, т. 60, № 10, с.1110-1114.

ПІДВИЩЕННЯ ЧУТЛИВОСТІ, ВИБІРКОВОСТІ ТА ТОЧНОСТІ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИХ ВИЗНАЧЕНЬ

Юрченко О.І., Шкумат А.А., Титова Н.П.

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна;
61077, м. Харків, пл. Свободи, 4; drozd@univer.kharkov.ua*

Нині у зв'язку з вирішенням ряду екологічних проблем, підвищенням вимог до рівня визначення мікрокількості токсикантів в об'єктах навколишнього середовища, нових матеріалах, з посиленням вимог до якості продуктів харчування та питної води все гостріше стає проблема межі виявлення мікрокількості елементів та підвищення точності методів їх визначення. Атомно-абсорбційний метод є одним із основних методів визначення мікрокількостей металів у різних об'єктах. При атомно-абсорбційному аналізі багатокомпонентних зразків значні похибки можуть давати такі явища, як утворення труднодисоційованих в полум'ї сполук та іонізація, які занижують концентрації вільних атомів елементу, що визначається. Крім цього, при високому вмісті солей супутніх компонентів в розчинах, що атомізують, може виникати неселективне поглинання внаслідок присутності в ньому великої кількості твердих частинок, що викликає значне завищення результатів аналізу. Створення нових середовищ та зразків складу дозволить знизити межу виявлення мікрокількостей токсикантів та значно підвищити точність атомно-абсорбційних вимірювань.

Звичні водяні розчини все частіше поступаються місцем іншим робочим розчинам – організованим середовищам, представником яких є водяні міцелярні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) та їх суміші. В нашій роботі на основі ПАР створено нові середовища для підвищення чутливості атомно-абсорбційних вимірювань. На модельних розчинах досліджено вплив мінеральних кислот та супутніх компонентів на аналітичний сигнал свинцю, кадмію та хрому в полум'ї пропан-бутан-повітря. Для підвищення вибіркової атомно-абсорбційних вимірювань досліджуваних елементів запропоновано спектроскопічні буферні розчини на основі ПАР. Розроблено проекти методик визначення свинцю та кадмію в продуктах харчування, а хрому в стічних водах різних підприємств з використанням запропонованих модифікаторів. Оцінено межу виявлення токсикантів. Використання модифікаторів на основі ПАР при полум'яному атомно-абсорбційному визначенні свинцю, кадмію та хрому в реальних об'єктах дозволяє перейти від полум'я ацетилен-повітря до полум'я суміші пропан-бутан-повітря з підвищенням чутливості в 2 рази та вибіркової.

Підвищення вимог до точності результатів аналізу приводить до пошуку та дослідження речовин, які задовольняють всім вимогам, що пред'являються до стандартних зразків складу. Тільки всебічно досліджені стандартні зразки можуть гарантувати необхідну точність вимірювань. Утворення поліфункціональних стандартних зразків є однією із актуальних проблем сучасної аналітичної хімії. Нами на основі ацетилацетонатів свинцю, кадмію та хрому створено стандартні зразки: вони однорідні; стабільні в твердому стані та розбавлених розчинах; достатньо розчинні в органічних розчинниках; похибка визначення основного компонента в зразку не перевищує 0,2%. Розроблено проект методики екстракційно-атомно-абсорбційного визначення хрому в стопах з використанням нового зразка. Шляхом використання ацетилацетону для екстракції, а ацетилацетонату хрому (III) для градування вимірювань досягаємо ідентичності аналізованих розчинів та розчинів порівняння. Достатня розчинність зразка в метилізобутилкетоні дозволяє скоротити час проведення аналізу, асортимент реактивів, знизити нижню межу вимірюваних кількостей та підвищити точність екстракційно-атомно-абсорбційного визначення хрому.

Використання модифікаторів на основі ПАР та ацетилацетонатів металів, як стандартних зразків складу дозволило розробити методики атомно-абсорбційного визначення свинцю, хрому та кадмію в маслах для бензинових двигунів. Застосування β -дикетонатів металів у полум'яній атомній абсорбції дозволяє збільшити час утримання атомів у полум'ї, що істотно підвищує точність атомно-абсорбційних визначень.

Таким чином, використання модифікаторів на основі ПАР дозволило підвищити чутливість, вибірковість та знизити межу виявлення мікрокількостей токсикантів, а використання β -дикетонатів металів як стандартних зразків складу, значно підвищило точність атомно-абсорбційних та екстракційно-атомно-абсорбційних вимірювань.

ДИСПРОПОРЦЮВАННЯ ЙОДУ ТРИЙОДИДУ КАЛІЮ В ПРИСУТНОСТІ ДЕЯКИХ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ І ВИКОРИСТАННЯ ЦЬОГО ЯВИЩА В ЕЛЕКТРОТИТРИМЕТРІЇ

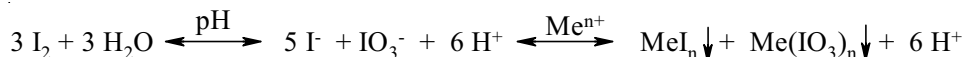
Ярошенко М.В., Новохатко О.В., Федорова Н.Г., Супрунович В.І.

* Український державний хіміко-технологічний університет

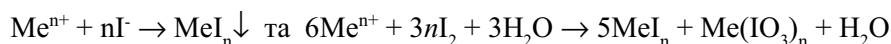
м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна 8; ugxtu@dicht.dp.ua

** Інститут економіки і нових технологій м. Кременчуг

Розчини йоду, приготовані з фіксаналів, містять недисоційовані іони I_3^- , надлишок I^- і вільний I_2 . Співвідношення концентрацій I_3^- і I_2 залежить від надлишку KI і загальної концентрації титранту. Трикомпонентна система має широкий спектр реакційної здатності. Вона являє собою не тільки м'який окисник (I_3^- , I_2) або відновник (I^-), але і комплексоутворюючий ліганд (I^-). Крім того в певних умовах: рН розчину, наявність метало-іонів, які утворюють міцні йодиди та йодати, спостерігається окисно-відновне розкладання молекул I_2 , внаслідок утворення малорозчинних або малодисоційованих сполук з продуктами диспропорціювання:



Використання KI_3 , що містить зворотну окисно-відновну пару $I_2/2I^-$, дозволило розробити надійні методики визначення $Pd(II)$ і $Au(III)$ амперметричним титруванням з двома індикаторними електродами [1, 2] і експресного визначення срібла у присутності кольорових металів з візуальною фіксацією [3]. При титруванні у розчинах одночасно проходять дві реакції:



Для розрахунків результатів аналізу використовують титр досліджуваного іона за KI_3 , знайдений експериментальним титруванням відповідного стандартного розчину.

Складні процеси, пов'язані з диспропорціюванням йоду в різних умовах, вивчені ще дуже мало. Нами досліджені реакції KI_3 з ртуттю (II, I) і платиною (IV) в умовах електротитриметрії. Знайдена аналогія та індивідуальні особливості процесів, що відбуваються.

Для ртуті (II) в оцтових середовищах чітко фіксуються проміжні різнолігандні комплекси: $HgAcI$ і $HgAcIO_3$. У процесі титрування $Hg(I)$ поблизу точки еквівалентності проходить диспропорціювання Hg_2I_2 (лимонно-жовті осад) з виділенням HgI_2 (червоного кольору).

Визначені умови для титрування $Pt(IV)$: кислотність, $[Pt(IV)]:[I^-]$, інтервал додавання KI_3 (τ , сек), припустима концентрація Cl^- -іонів та ін., які необхідні для утворення різнолігандної, малорозчинної хлорид-йодидної комплексної сполуки платини (IV). Доказано, що в знайдених умовах відбувається внутрішньосферне заміщення тільки одного хлориду іодид- або йодат-іонами. На фоні 0,5M H_2SO_4 послідовно відтитровані $Pd(II)$ і $Pt(IV)$.

Виявлено каталітичну дію церію (IV) на швидкість реакції $Pt(IV)$ з KI_3 і просто з KI . У присутності $Ce(SO_4)_2$ значно збільшується не тільки швидкість реакції, але і припустима концентрація хлоридів. Змінюється також склад продукту реакції – в осад випадає тетраїодид платини (IV) – PtI_4 . Обговорені можливі маршрути процесів, що відбуваються.

Розроблені методики визначення Pt і Pd у каталізаторах, прискорюючих спалювання палива.

1. В.І. Супрунович, Н.Г. Фёдорова, О.В. Новохатко // Вопросы химии и химической технологии. 2001. № 2. С. 12-14.
2. В.І. Супрунович, О.В. Новохатко // Вопросы химии и химической технологии. 2000. № 3. С. 4-6.
3. О.В. Новохатко, Т.Н. Авдиенко, В.І. Супрунович // Заводская лаборатория. 2003. Т. 69. № 1. С. 16-18.

Авторський покажчик

А

Алемасова А.С. 59
Андрианова Е.Б. 78
Андрух В.А. 10
Андрющенко А.Ю. 14
Антонович В.П. 9, 42
Ахметшин А.Г. 23

Б

Базель Я.Р. 10, 43, 44, 84
Бакланов О.М. 68
Балог Й.С. 10, 66
Белик В.М. 12
Бельтюкова С.В. 12, 55
Блажесвський М.Є. 13
Бланк А.Б. 14, 15, 33
Богдевич О.П. 34
Бойченко А.П. 50
Бойченко В.Д. 55
Бойченко И.Н. 77
Бонішко О.С. 15
Бохан Ю.В. 68
Бочаров В.А. 24
Бочаров В.О. 57
Бутенко О.М. 46

В

Васильєв В.П. 16
Васюков А.Е. 17, 32
Винокурова Е.К. 18
Вищеревич І.В. 18
Воробйова Т.В. 47
Воронич О.Г. 10
Воронов С.А. 16
Воропаєв В.О. 19
Врублевська Т.Я. 15

Г

Гайдук О.В. 33
Ганчук В.Д. 46
Герцюк М.Н. 67
Глушкова Л.В. 14
Голомовзий Є.М. 72
Гонтарь Е.С. 69
Гудзенко Л.В. 15
Гузенко Е.М. 20
Гуменний М.І. 21
Гунька І.П. 43

Д

Дегтярева Л.Ф. 17
Демид А.Є. 23
Диордица В.А. 48

Довбня А.Н. 24
Дрозд А.В. 12

Є

Єгоров О.А. 28
Єгорова А.В. 24

Ж

Жук Л.П. 76

З

Зінчук В.К. 21
Заврина С.В. 26
Зайцев В.М. 53
Запорожець О.А. 27, 28, 28, 29
Захарія О.М. 31, 72
Зац А.В. 48
Звір О.Я. 15
Зверева Л.В. 32

І

Іванько Л.С. 28
Іщенко М.В. 28

И

Ивкова Т.И. 15, 33
Измайлова Д.Н. 34
Исаенко Е.Э. 36

К

Калініченко І.О. 18
Калініченко О.О. 37
Калиниченко Е.А. 41
Калиниченко Е.В. 27
Качан І.А. 28
Кельина С.Ю. 38
Кириак А.В. 40
Коваленко М.С. 41
Ковальчук Т.Н. 42, 82
Колодяжный А.В. 42
Кормош Ж.О. 43, 44
Корнеев С.В. 45
Корнус І.В. 57, 58
Коробова І.В. 26
Корольчук С.І. 44
Косенко О.А. 67
Костенко Є.Є. 46, 46
Крушинська О.А. 29
Кулак С.А. 41
Кущевська Н.Ф. 47

Л

Лагановський А.В. 43
Левенец В.В. 48

Левицька Г.Д. 49
Легенчук А.В. 78
Лещенко В.Н. 78
Ливенцова Е.О. 12
Логинова Л.П. 50, 52
Лосев В.Н. 77
Ляшин Я.Є. 74

М

Мікуленко О.В. 56, 61, 76
Мага І.М. 53
Малахова Н.М. 53
Малинка Е.В. 55
Маншилин В.И. 18
Масалитин Н.Д. 24
Маторіна К.В. 56
Мельник В.В. 57, 58
Мешкова С.Б. 40
Мещанинова Н.В. 59
Милюкин М.В. 60, 71

Н

Никитина С.В. 17
Новохатько О.В. 87
Нужная О.В. 27

О

Омельник А.П. 48
Оршуляк О.О. 49

П

Панталер Р.П. 15, 33
Панченко Ю.В. 16
Писарев Є.О. 62
Писарева І.В. 62
Покровский В.А. 67

Р

Рахлицкая Е.М. 64
Решетняк Е.А. 52
Рожнов М.С. 72
Рокун А.М. 66
Рушак М.М. 66

С

Самченко Ю.М. 67
Сидорова Л.П. 68
Симонова Т.Н. 69, 70
Скринник М.М. 71
Скрипинец Ю.В. 72
Смык Н.И. 27
Соломієнко В.П. 72
Спирина С.В. 52
Студеняк Я.І. 10, 74
Супрунович В.І. 87
Сухарева О.Ю. 10
Сучова К.О. 28

Т

Темертей Г.Г. 62
Терещенко О.В. 76
Терлецька Г.В. 47
Теслюк О.И. 12
Титова Н.П. 86
Тишакова Т.С. 12
Трофимчук А.К. 77, 78

У

Уberman В.И. 17
Ульберг З.Р. 67
Усиков Н.П. 48

Ф

Федорова Н.Г. 87
Федорченко Ю.М. 79
Федотов А.Н. 70

Х

Холин Ю.В. 45
Христіансен М.Г. 46
Худякова С.М. 80

Ц

Цымбал В.А. 24

Ч

Чагір Т.С. 81
Чеботарьов О.М. 20, 31, 53, 64
Черба О.В. 37
Чмиленко Т.С. 56, 61, 76
Чмиленко Ф.О. 19, 26, 56, 61, 68, 76, 80
Чугунов Б.М. 82

Ш

Шахов Д.Ю. 24
Шевцов Н.И. 14
Шкумат А.А. 86
Шкумбатюк Р.С. 10, 84
Штительман З.В. 14
Штокало М.Й. 46

Щ

Щербаков И.Б. 85
Щур А.А. 48

Э

Экспериандова Л.П. 15, 85

Ю

Юрченко О.І. 86

Я

Ярошенко М.В. 87