

Національна академія наук України  
Міністерство освіти і науки України  
Наукова Рада НАН України з проблеми «Аналітична хімія»  
Українське біофізичне товариство  
Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського

**РІЧНА СЕСІЯ НАУКОВОЇ РАДИ  
З ПРОБЛЕМИ «АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ»  
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ**

Новий Світ, АР Крим, Україна  
25-30 травня 2009

mavis



PUBLISHER

Київ  
2009

В этой части я обычно размещаю информацию о Программном и Организационном комитетах

---

**УДК 543**  
**ББК 20.1я 43 + 26.23я 43**  
**Т 29**

**Тези доповідей річної сесії наукової ради з проблеми «Аналітична хімія» Національної академії наук України, 25 - 30 травня, 2009, Новий Світ, Україна. – Київ: Видавець В.С. Мартинюк, 2009. – 71 с.**

**ISBN 978-966-96879-3-7**

Збірник тез доповідей сесії наукової ради з проблеми «Аналітична хімія» Національної академії наук України. Розглянуто широкий спектр питань щодо сучасних методів та методичних підходів в аналітичній хімії.

Розрахований на учасників сесії наукової ради та коло фахівців з аналітичної хімії та суміжних областей знань.

**ISBN 978-966-96879-3-7**

**ББК 20.1я 43 + 26.23я 43**

© Автори тез, 2009

© В.С. Мартинюк, 2009, дизайн, обкладинка

---



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ПО ВЛИЯНИЮ ИХ АНИОНОВ НА СЕНСИБИЛИЗИРОВАННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЕВРОПИЯ (III) И ТЕРБИЯ (III)

Александрова Д.И.

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

Установлены условия образования и спектральные свойства интенсивно люминесцирующих комплексов производных фторсодержащих амидов оксохинолинкарбоновой кислоты (ОХКК) с ионами лантанидов Ln(III) цериевой и итриевой подгрупп.

В присутствии различных анионов изучены спектрально-люминесцентные свойства комплексов Eu(III) и Tb(III) с рядом производных тетрациклина: хлортетрациклином (ChTC), окситетрациклином (OxTC); а также с производными ОХКК, содержащими заместители 2-пиперазин (L<sub>1</sub>), 2-морфолин (L<sub>2</sub>) и 4-трифторметил-фенил (L<sub>3</sub>).

Найдено принципиально новое решение задачи определения ряда лекарственных препаратов (ЛП), применяемых в форме солей органических кислот и оснований, катионы которых не взаимодействуют с Ln(III), но анионы этих солей усиливают (цитрат (Cit)-, тартрат (Tart)-, малат (Malat)-, фторид- и фосфат-ионы) или тушат (фосфат-ионы) люминесценцию комплексов Ln(III) с органическими лигандами – сенсibilизаторами. Показано, что для люминесцентного определения лекарственных препаратов по их аниону необходимо использовать координационно-ненасыщенные комплексы Ln(III) : сенсibilизатор = 1 : 1. Для определения тушителей наиболее эффективны двойные комплексы Tb(III) – сенсibilизатор, обладающие высоким квантовым выходом (Ф>0.35), а для определения анионов, усиливающих интенсивность люминесценции, – слабolumинесцирующие комплексы Eu(III) - сенсibilизатор.

Обнаружена возможность определения фосфата кодеина (ФК), динатриевой соли фосфата дексаметазона (ФД), а также алендроната натрия (АН) и этидроната калия (ЭК) как по тушению интенсивности люминесценции (I<sub>люм</sub>) комплекса Tb(III) – L<sub>3</sub> так и по увеличению I<sub>люм</sub> комплекса Eu(III) – L<sub>1</sub>. Противоположные эффекты влияния фосфат-ионов (в случае ФК) и органических анионов (ФД, АН и ЭК) на люминесценцию комплексов Ln(III) – сенсibilизатор (тушение для Tb(III) и увеличение для Eu(III)) при одинаковом химизме образования разнолигандных комплексов объяснены спектроскопическими особенностями этих ионов лантанидов: малой (для тербия) и большой (для европия) разностью между энергиями триплетного уровня лиганда-сенсibilизатора и излучающего уровня Ln(III).

Определение всех остальных изученных ЛП (цитратов бутамина (ЦБ), аргинина (ЦА), сиднафила (ЦС), окселадина (ЦО), мосаприда (ЦМ), кломифена (ЦК) и тамоксифена (ЦТ); тартратов платифиллина (ТП) и буторфаноло (ТБ); малата цитруллина (МЦ) основано на усилении люминесценции Eu(III) в результате образования разнолигандных комплексов Eu : OxTC(ChTC) : Cit = 1:1:1, Eu : OxTC : Malat = 1:1:2, Eu : L<sub>1</sub> : Cit = 1:1:2 и Eu : L<sub>2</sub> : Tart = 1:1:2. В результате проведенных исследований разработаны методики высокочувствительного люминесцентного определения ряда ЛП. В таблице приведены найденные аналитические формы и установленные пределы обнаружения (ПО) определяемых ЛП.

Методика количественного определения кодеина фосфата в условиях теста «Растворение» для таблеток «Кодтерпин» апробирована и внедрена в практику работы фармацевтического предприятия ОАО «ИнтерХим».

Аналитическая форма	Eu- - ChTC- -Cit	Eu- - OxTC- -Cit	Eu- - OxTC- -Malat	Eu-L <sub>1</sub> -Cit	Eu-L <sub>2</sub> - Tart	Tb-L <sub>3</sub>
Определяемый ЛП	ЦБ и ЦА	ЦС	МЦ	ЦО, ЦК, ЦТ, ЦМ, АН и ЭК	ТБ и ТП	ФК и ФД
ПО, мкг/мл	0.17 и 0.12	1.2	1.0	1.0, 0.3, 0.3, 0.35, 0.03 и 0.03	1.0 и 0.85	0.03 и 0.03



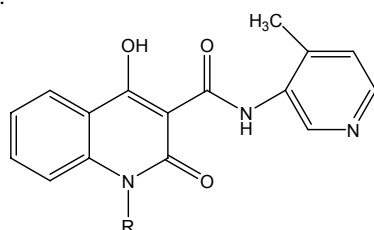
## ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНИДОВ С ПОМОЩЬЮ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ АМИДОВ 2-ОКСО-4-ГИДРОКСИХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Александрова Д.И., Леоненко И.И., Егорова А.В., Антонович В.П.

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

Для характеристики качества высокочистых оксидов лантанидов, широко используемых в производстве оптических материалов, актуален контроль содержания в них микропримесей посторонних редкоземельных элементов (РЗЭ). Одним из чувствительных способов решения таких задач является люминесцентный метод, основанный на использовании комплексов ионов лантанидов (Ln) с органическими лигандами [1]. Ранее нами на основании результатов изучения свойств интенсивно люминесцирующих комплексов ионов Ln(III) с широким рядом амидов 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты с помощью 2D-QSPR моделей сделан прогноз высоких квантовых выходов комплексов Eu(III) и Tb(III) с пиридиновыми производными этого класса реагентов [2].

В данной работе изучены возможности использования реагентов L<sub>1</sub> – L<sub>5</sub> для люминесцентного определения Eu(III) и Tb(III).



- L<sub>1</sub> : R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;
- L<sub>2</sub> : R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>;
- L<sub>3</sub> : R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>;
- L<sub>4</sub> : R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>;
- L<sub>5</sub> : R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

Определены константы ионизации L<sub>1</sub> – L<sub>5</sub>, установлены оптимальные концентрационные и кислотно-основные условия образования комплексов Ln:L=1:2 и их спектрально-люминесцентные характеристики (молярные коэффициенты поглощения, максимумы спектров возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}} = 337 - 340$  нм), квантовые выходы люминесценции, времена жизни возбужденного состояния). Соотношение величин триплетных уровней лигандов ( $22200 - 21800 \text{ см}^{-1}$ ) и первых излучающих уровней Eu(III) ( $17300 \text{ см}^{-1}$ ) и Tb(III) ( $20500 \text{ см}^{-1}$ ) определяет высокую интенсивность люминесценции соответствующих комплексов.

Установлено, что образование комплексов Ln-L<sub>1-5</sub> проходит в водной среде в области pH=3 -11, с максимумом при pH 6,8 - 7,3. Существенно, что для достижения высокой интенсивности люминесценции нет необходимости в использовании «дополнительных» усилителей люминесценции: поверхностно-активных и донорно-активных веществ, органических растворителей, что значительно упрощает применение изученных комплексов в качестве аналитических форм.

Полученные результаты подтверждают ранее сделанный вывод [2] о незначительном влиянии гидрофобности реагентов этого класса на люминесцентные характеристики их лантанидных комплексов. Показано, что наиболее чувствительно определение тербия с L<sub>1</sub>, а европия с L<sub>3</sub>. При этом в модельных растворах достигнуты в 5-30 раз более низкие пределы обнаружения, чем в случаях применения нафтоилтрифторацетона (для Eu) и налидиксовой кислоты (для Tb) [1]. При разработке методики люминесцентного определения лантанидов в их оксидах было изучено влияние посторонних ионов РЗЭ на интенсивность люминесценции европия и тербия.

Показана эффективность использования новых аналитических форм Tb(III) -L<sub>1</sub> и Eu(III) – L<sub>3</sub> для высокочувствительного люминесцентного определения методом добавок  $10^{-3} - 10^{-4}$  % европия и тербия в высокочистых оксидах гадолиния, лантана и лутеция (после их предварительного переведения в солянокислый раствор). Установлено, что изученные реагенты перспективны также для люминесцентного определения самария и диспрозия.

### Литература:

1. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов.- К.: Наукова Думка, 1989. – 254 с.
2. Александрова Д.И., Егорова А.В., Огниченко Л.Н., Скрипинец Ю.В., Укряинец И.В., Кузьмин В.Е., Антонович В.П. Влияние структуры лигандов – производных амидов 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты на люминесцентные характеристики их комплексов с ионами лантанидов // Методы и объекты химического анализа. – 2008.– Т. 3, № 1. – С. 50–63.



## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРОКСЕНА И ФЛУРБИПРОФЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛАНТАНИДОВ

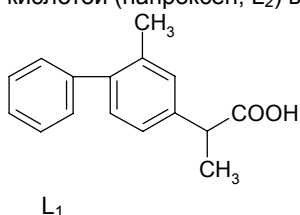
Анелычк А.В.<sup>1</sup>, Егорова А.В.<sup>2</sup>, Гыхер З.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО Совместное украинско-бельгийское химическое предприятие «ИнтерХим», Украина

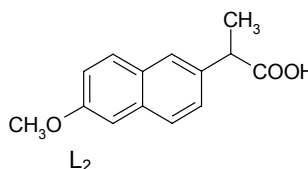
<sup>2</sup>Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: yegorova@interchem.com.ua

Сенсибилизированная 4f-люминесценция ионов лантанидов (Ln) в их комплексных соединениях достаточно широко используется в биофармацевтическом анализе, в частности, для определения лекарственных препаратов [1-3], выступающих в качестве лигандов. в том числе для контроля качества некоторых нестероидных противовоспалительных средств [4, 5].

В докладе представлены результаты изучения комплексообразования ионов Tb (III) с 2-(фтор-4-бифенил)пропионой кислотой (флурбипрофен, L<sub>1</sub>) и ионов Eu (III) с S-2-(6-метокси-2-нафтил)пропионой кислотой (напроксен, L<sub>2</sub>) в водных растворах.



L<sub>1</sub>



L<sub>2</sub>

Установлены оптимальные концентрационные и кислотно-основные условия образования комплексов Ln(III):L=1:3, определены их спектрально-люминесцентные характеристики (максимумы длин волн возбуждения, времена жизни). Соотношение величин энергий триплетных уровней L<sub>1</sub> (20650 см<sup>-1</sup>) и L<sub>2</sub> (20200 см<sup>-1</sup>) и первых излучающих уровней Tb (III) (20500 см<sup>-1</sup>) и Eu (III) (17300 см<sup>-1</sup>), а также высокие молярные коэффициенты поглощения лигандов определяют высокую интенсивность 4f-люминесценции (I<sub>люм</sub>) комплексов.

Изучено влияние на I<sub>люм</sub> комплексов органических растворителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ) разной природы, донорно-активных добавок (ТОФО, ТФФО, антипирин, α,α-дипиридил, 1,10-фенантролин). Максимальная I<sub>люм</sub> наблюдается в водных растворах разнолигандного комплекса Ln(III):L:ТОФО=1:3:1 в присутствии Тритон X-100.

Интенсивность эмиссии соединения Tb-L<sub>1</sub>-ТОФО линейно зависит от концентрации флурбипрофена в интервале 0,05 – 7 мкг/мл, а соединения Eu-L<sub>2</sub>-ТОФО – в интервале 0,1 – 7 мкг/мл напроксена, что позволяет использовать эти комплексы в качестве аналитических форм для люминесцентного определения данных лекарственных препаратов.

Разработаны методики люминесцентного определения L<sub>1</sub> в таблетированной лекарственной форме (таблетки «Флугалин» по 50 мг, «Knoll», Германия) и L<sub>2</sub> в таблетированной лекарственной форме (таблетки «Naprosyn» по 250 мг, «Roche», Швейцария).

Проведена валидация разработанных методик. Правильность получаемых результатов подтверждена их сопоставлением с данными, полученными по фармакопейным методикам [6]. Предел обнаружения предложенным методом флурбипрофена и напроксена составляет, соответственно, 0,015 мкг/мл и 0,03 мкг/мл.

### Литература:

1. Goëmez-Hens A., Aguilar-Caballos M. // Trends Anal. Chem. – 2002. – V. 21, № 2. – P. 131 – 141.
2. Georges J. // Analyst. – 1993. – V. 118. – P. 1481 – 1486.
3. Rieutord A., Prognon P., Mahuzier G. // Analusis. – 1996. – V. 24, № 9, 10. – P. 349 – 360.
4. Egorova A., Belyukova S., Teslyuk O., Karpinchik V. // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2001. – V. 24. – P. 1081 - 1085.
5. Теслюк О.И., Бельтюкова С.В., Егорова А.В., Ягодкин Б.Н. // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 4. – С. 369 - 375.
6. British Pharmacopoeia 2005.



## ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZnS, ЛЕГИРОВАННЫХ СУЛЬФИДАМИ ЛАНТАНИДОВ

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

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

Сульфиды металлов, в частности ZnS, широко используются в качестве материалов с высоким показателем преломления для создания интерференционных покрытий различных оптических элементов (светофильтров, светоделителей и др.). Как правило, такие материалы содержат в силу различных причин нежелательные примеси оксидов металлов, что приводит к ухудшению функциональных свойств соответствующих тонкослойных покрытий.

Для устранения кислородсодержащих примесей в сульфидах и фторидах металлов предложено использование так называемых легирующих добавок [1]. В случае ZnS такими добавками выступают сульфиды лантанидов  $Ln_2S_3$  ( $Ln=Nd, Gd, Dy$ ), действие которых основано на протекании обменных химических реакций с переводением кислородсодержащих примесей в оксосульфиды  $Ln_2O_2S$  (менее активные в процессах термического испарения в вакууме).

Разработана методика химического анализа материалов на основе  $ZnS-Gd_2S_3$  (18,15% мас.) и  $ZnS-Dy_2S_3$  (4,9 и 18,5% мас.), которая включает: комплексометрическое определение валового содержания цинка и гадолиния (диспрозия) после жесткого кислотного разложения образцов; гравиметрическое определение общей серы после перевода всех ее химических форм в сульфаты окислением  $Br_2$ , а также определение массовой доли сульфид-иона. Ранее нами была установлена возможность определения  $S^{2-}$  в сульфидах и сульфотриоксидах лантанидов разложением анализируемых образцов в слабокислой среде в титрованном растворе иода и титрование его избытка тиосульфатом [2]. При этом из всех возможных химических форм серы только сульфид-ионы количественно окисляются иодом.

В настоящей работе впервые обнаружен неожиданный факт окисления иодом только сульфид-иона, входящего в состав  $Ln_2S_3$ , но не ZnS,  $Ln_2O_2S$  (даже в кислой среде), что можно объяснить меньшей растворимостью ZnS ( $r_{ПР}=21,6$  для вюрцита и 23,8 для сфалерита) и  $Ln_2O_2S$  по сравнению с  $Ln_2S_3$  ( $r_{ПР}=12,7$  для сульфида лантана). Этот эффект мы применили для дифференцированного определения массовой доли сульфид-иона легирующего компонента  $Ln_2S_3$  в изученных материалах.

Совокупность полученных результатов, приведенных в таблице, позволяет рассчитать как массовую долю неизменного сульфида лантанида (бурого цвета), так и продукта его взаимодействия с кислородсодержащими примесями ( $Ln_2O_2S$ , белого цвета).

Образцы $ZnS-Dy_2S_3$ (18,5 % мас.)	Содержание компонентов, % мас.					
	Найдено				Рассчитано	
	$Zn^{2+}$	$Ln^{3+}$	$S^{2-}$	$S_{общ.}$	$Ln_2S_3$	$Ln_2O_2S$
Бурый	55,12	14,19	4,20	31,23	18,39	не обнар.
Белый	55,71	13,59	0,99	29,47	4,34	12,27 (по Dy) 12,37 (по Zn)

Теоретические содержания компонентов (% масс.): Zn – 54,91; Dy – 13,90; S – 31,18.

Разработанная методика позволяет количественно определять более 1% мас.  $Ln_2O_2S$ , наличие которого только качественно обнаруживает рентгено-фазовый анализ.

### Литература

1. В.Ф. Зинченко, В.П. Соболев, Г.И. Кочерба, Є.В. Тімухін. Фіз. і хім. тверд. тіла. 2007. Т.8. №3. С.441
2. N.A. ChiviryoVA, O.N. Lasovskaya, V.P. Antonovich, V.F. Zinchenko, N.N. Golik. Functional Materials. 2001.V.8. №3. P.555.



## УЛЬТРАЗВУК В АНАЛИЗЕ ГАЗЕТ И ТИПОГРАФСКИХ ГАЗЕТНЫХ КРАСОК НА СОДЕРЖАНИЕ СВИНЦА

Бакланов А.Н., Клыгина А.И., Коваленко С.О.

Украинская инженерно-педагогическая академия, Украина  
e-mail: Baklanov227@mail.ru

Одним из основных источников попадания свинца, в организм современного человека являются газеты.

В настоящее время газетные типографские краски не содержат в своем составе тяжелые металлы, в частности свинец, в качестве основного вещества.

Типографская краска для газет изготавливается из сажи и типографской олифы. Причем, сажу получают сжиганием нефтяных продуктов. Для получения типографской олифы используют смесь конопляного или льняного масел, смоляного масла, смоляного мыла, смолы и терпена. В типографской краске содержание примеси свинца может составлять от 10 до 50 мг/кг. Согласно методических указаний к гигиенической оценке печатных красок, предназначенных для изготовления полиграфической продукции МУ №1838-00 содержание свинца не должно превышать 29 мг/кг.

Стандартная процедура для определения свинца в газетной продукции состоит из высушивания, измельчения продукции до пылеобразного состояния с последующим экстрагированием типографской краски этиловым спиртом или 0,2 % раствором гидроксида калия в течение 30-40 мин, отделения осадка от раствора центрифугированием, сухого озоления в течение 1 часа при температуре 400 °С, растворения золы в соляной кислоте и определения спектрофотометрическим методом.

Нами предложено для интенсификации процесса извлечения типографской краски из газет использовать воздействие ультразвука. Причем, измельчения газетной бумаги до пылевидного состояния не требовалось, достаточно было измельчения до размера 5x5 мм и воздействия ультразвука, на спирто-бумажную смесь, частотой 18-44 кГц, интенсивностью 1-3 Вт/см<sup>2</sup> в течение 1-3 мин. При этом, типографская краска количественно переходит из всей толщины слоя бумаги в спирт. Далее спирт осторожно упаривали и озолляли полученный продукт при температуре 400 °С. Из полученного таким образом карбонизата, готовили водную суспензию 2,5 мг/мл с использованием одновременного воздействия ультразвука частотой 18 кГц и 1 МГц, интенсивностью 12 Вт/см<sup>2</sup> в течение 10 мин. Полученная таким образом суспензия имела размеры < 0,05 мкм и сохраняла устойчивость в течение 2 час. 20 мкл полученной суспензии дозировали в электротермический атомизатор ЕА-3 атомно-абсорбционного спектрометра ААС-3 (Германия). Таким образом, нами предложен новый подход к определению содержания свинца и кадмия в анализе газет и газетных типографских красок, ультразвук использован на стадии извлечения краски из бумаги, и для получения устойчивой суспензии. Правильность методики проверена методом «введено-найдено» и анализом одних и тех же проб стандартным методом (таблица). Методика позволяет сократить время анализа одной пробы газеты с двух часов до 30 минут.

Таблица

Сравнение результатов определения свинца

Проба	Введено, мг/кг	Предложенная методика		Стандартная методика	
		X, мг/кг	S <sub>r</sub>	X, мг/кг	S <sub>r</sub>
Газета «Вперед»	0	30,5	0,082	30,0	0,098
	10,0	39,7	0,083	38,4	0,095
Газета «Життя»	0	43,2	0,084	41,5	0,097
	10,0	52,1	0,082	49,0	0,097

В таблице приведены усредненные результаты шести опытов





## СОНОЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ У АВТОМАТИЗОВАНОМУ АНАЛІЗІ

Бакланов О.М., Чмиленко Ф.О., Бакланова Л.В.

Українська інженерно-педагогічна академія, Україна  
e-mail: Baklanov227@mail.ru

Дніпропетровський національний університет, Дніпропетровськ, Україна

Розглянуто використання сонолюмінесцентної спектроскопії у автоматизованому аналізі розсолів. Показані переваги автоматизованої сонолюмінесцентної спектроскопії у порівнянні з традиційною сонолюмінесцентною спектроскопією для визначення вмісту основної речовини у розсолах.

Встановлено, що інтенсивність сонолюмінесценції елементів у розсолах та розчинах теплоносіїв зменшується при переході від частот ультразвуку 500 кГц – 2,5 МГц.

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів при підвищенні інтенсивності ультразвуку зростала аж до максимально можливої інтенсивності УЗ – 12 Вт/см<sup>2</sup>. Очевидно, що, як і у разі використання УЗ низьких частот, повинна спостерігатися оптимальна величина інтенсивності УЗ, відповідна максимально можливій інтенсивності сонолюмінесценції для даної системи.

У табл. 1 приведений порівняльний аналіз розсолів з використанням автоматичного сонолюмінесцентного методу і традиційного сонолюмінесцентного методу, у табл.2 – результати визначення основної речовини у розчинах теплоносіїв. Метрологічні характеристики автоматичного сонолюмінесцентного методу поступають традиційному сонолюмінесцентного методу. Відносне стандартне відхилення результатів визначення хлориду натрію не перевищувало 0,08, а кальцію - 0,12, що гірше, ніж в стаціонарному варіанті – 0,02 і 0,05 відповідно. На нашу думку, це можна пояснити великим рівнем шуму апаратури в автоматичному методі. Деяке неспівпадання результатів аналізу в області високих концентрацій розсолу можна пояснити різним тиском розсолу, що поступає у вакуум-випарний апарат і розсолу, що відбирається традиційним способом для аналізу (при пониженні тиску відбувається зменшення розчинності солей натрію і кальцію і їх випадання в осад).

Таблиця 1. Результати аналізу розсолів

Визначуваний компонент	Передбачувана концентрація розсолу (по глибині відбору проби)	Знайдено, г/л ( n=6)			
		Автоматичним сонолюмінесцентним методом		Традиційним сонолюмінесцентним методом	
		x	S <sub>r</sub>	x	S <sub>r</sub>
NaCl	200	195	0,05	197	0,01
	300	291	0,05	294	0,01
	400	389	0,08	305	0,02
CaCl <sub>2</sub>	200	0,58	0,10	0,59	0,05
	300	0,80	0,12	0,74	0,04
	400	1,23	0,12	1,29	0,04

Результат підтверджений титрометрично (301 г/л при S<sub>r</sub>=0,02).

Таблиця 2. Результати визначення основної речовини в розчинах теплоносіїв

Проба	Введено, г/л	Знайдено, г/л ( n=6)					
		Автоматичним сонолюмінесцентним методом				Титрометричним методом	
		УЗ 2,0 кГц		УЗ 2,5 МГц			
		x	S <sub>r</sub>	x	S <sub>r</sub>	x	S <sub>r</sub>
«CsCl-1»	0	399	0,01	396	0,02	397	0,01
	50	442	0,02	443	0,01	441	0,01





## О ПРЕДСТАВЛЕНИИ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СЕЛЕКТИВНОСТИ В МЕТОДИКАХ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Белик В.М.<sup>1</sup>, Васюков А.Е.<sup>2</sup>, Дрозд А.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ДП «Харьковстандартметрология», Харьков, Украина,  
e-mail: lamol@pochta.ru

<sup>2</sup> Харьковский национальный аграрный университет им. В.В. Докучаева, п. Коммунист-1, Украина,  
e-mail: alex.vasyukov@gmail.com

<sup>3</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина,  
e-mail: drozd@univer.kharkov.ua

Согласно ГОСТ [1] методики выполнения измерений (МВИ) должны содержать исчерпывающую информацию об объекте анализа, подготовке и проведении анализа, обработке данных измерений и представлении конечных результатов. Показатели селективности определения во многих МВИ либо отсутствуют (когда текст предписывает анализ объекта с известным качественным составом), либо приводятся в виде полуколичественных оценок ("мешает *n*-кратный избыток" и т. п.) При необходимости текст содержит информацию о процедурах маскирования, что косвенно затрагивает показатели селективности.

Наличие количественного показателя селективности позволяет обоснованно выбрать МВИ среди альтернативных методик анализа. Кроме того, показатели селективности определения по методике расширяют возможности использования данной методики в анализе других, и не только родственных по составу, объектов.

Селективность определения характеризуют коэффициентом селективности, который представляет собой отношение чувствительностей определения мешающего компонента ( $Q_I$ ) и аналита ( $Q_A$ ), полученных в строго одинаковых условиях [2].

$$K_{A,I}^{sel} = Q_I / Q_A$$

В основе измерения коэффициента селективности лежит аддитивная схема

$$AS = Q_A C_A + Q_I C_I = Q_A (C_A + K_{A,I}^{sel} C_I),$$

где AS — аналитический сигнал;  $C_A$ ,  $C_I$  — соответственно, концентрации аналита и мешающего компонента, моль/дм<sup>3</sup>.

Используя количественное значение селективности, можно определить, нужна ли процедура разделения и оценить предельную концентрацию мешающего компонента, при которой его влияние не проявляется:

$$C_{пред. I} = (AS - k_A C_A) / (K_{A,I}^{sel} \times k_A) \leq S_{AS} / (K_{A,I}^{sel} \times k_A),$$

где  $S_{AS}$  - среднеквадратическая погрешность измерения аналитического сигнала.

Практически во всех методиках коэффициент селективности состоит из двух составляющих: коэффициента чувствительности определения аналита (определяется на стадии измерения аналитического сигнала) и коэффициента разделения аналита и мешающего компонента (определяется, как правило, на стадии подготовки пробы методами осаждения, сорбции, экстракции и т.п.). В отдельных методиках селективность определяется только вторым составляющим — аналитический сигнал не селективен, коэффициент разделения определяет значение коэффициента селективности.

Подход универсален для всех методик, в том числе и построенных на объединении методов.

На основании вышеизложенного однозначно существует необходимость внесения в требования к тексту МВИ раздела о мешающем влиянии других компонентов. Для количественной оценки этого влияния следует использовать коэффициент селективности.

### Литература:

1. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения: ГОСТ 8.010-99. — [Введено 01.06.2001 г.]. - К.: Госстандарт Украины, 2002. — 23 с.
2. Harvey D. Modern analytical chemistry / David Harvey. — McGraw — Hill Higer, 2000. — 798 p.



### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСЕРВАНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕРБИЯ (III)

*Бельтюкова С.В.<sup>1</sup>, Бычкова А.А.<sup>1</sup>, Ливенцова Е.О.<sup>1</sup>, Теслюк О.И.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Одесская национальная академия пищевых технологий, Одесса, Украина

<sup>2</sup> Физико-химический институт им. А.В. Богатского, Одесса, Украина

Консерванты находят широкое применение в производстве пищевых продуктов, защищая последние от неприятного запаха и вкуса, плесневения и образования токсинов микробного происхождения. В качестве консервантов применяют сорбиновую, бензойную и дегидрацетовую кислоты, а также эфиры галловой кислоты.

Сорбиновая кислота не изменяет органолептических свойств пищевых продуктов, не обладает токсичностью и не обнаруживает канцерогенных свойств. Применяется для консервирования и предотвращения плесневения безалкогольных напитков, плодово-ягодных соков, хлебобулочных и кондитерских изделий, а также зернистой икры, сыров, полукопченых колбас, при производстве сгущенного молока для исключения его потемнения. Она применяется также для обработки упаковочных материалов для пищевых продуктов. Эфиры галловой кислоты (пропил-, октил-, додецил-) являются активными антиоксидантами и применяются для предохранения от окисления жиров и жиросодержащих продуктов.

Для определения консервантов находят применение методы высокоэффективной жидкостной и ионной хроматографии, капиллярный изотахофорез, спектрофотометрические методы. Практически все они отличаются сложной пробоподготовкой, длительны во времени, дорогостоящи и не всегда имеют низкие пределы обнаружения.

Целью данной работы являлась разработка простых, надежных и достаточно чувствительных методик определения пропилгаллата и сорбиновой кислоты с использованием сенсibilизированной люминесценции ионов тербия (III).

Установлено, что пропилгаллат образует с ионами Tb (III) комплексное соединение, в котором происходит сенсibilизация люминесценции последнего за счет внутримолекулярного переноса энергии возбуждения от молекул лиганда на ион лантанида. Благодаря этому интенсивность люминесценции Tb (III) повышается на несколько порядков. Изучена сорбция комплекса на различных сорбентах: пенополиуретане, цеолитах, фосфате алюминия, силикагеле, различных сефадексах. Максимальная интенсивность люминесценции комплекса наблюдается на Sephadex G-150, иммобилизованном ионами Tb (III). Подобраны оптимальные условия сорбции. Установлена зависимость интенсивности люминесценции сорбата от концентрации лиганда, тербия (III), кислотности раствора, из которого проводится сорбция, от температуры и времени высушивания сорбента. Для создания необходимого pH реакционной среды применяли ацетатный буферный раствор. Интенсивность люминесценции сорбата возрастает в присутствии донорно-активной добавки – триоктилфосфиноксида и неионного поверхностно-активного вещества – Тритона X-100. Разработана методика твердофазного люминесцентного определения пропилгаллата в пищевых, косметических маслах и маргаринах. Линейность аналитического сигнала наблюдается в интервале концентраций 0,08-3,0 мкг/мл.

Методика люминесцентного определения сорбиновой кислоты основана на способности последней вызывать гашение люминесценции иона Tb (III) в комплексе с триоктилфосфиноксидом в мицеллярном растворе в присутствии неионного поверхностно-активного вещества Тритон X-100. Реакция проходит в нейтральной среде в присутствии уротропинового буфера. Линейность аналитического сигнала наблюдается в интервале концентраций кислоты 1-150 мкг/мл. Методика применена для определения сорбиновой кислоты в безалкогольных напитках, фруктовых соках и винах. Предел обнаружения сорбиновой кислоты составляет 0,01 мкг/мл.



## ТЕСТ – ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОМЕФЛОКСАЦИНА ПО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕРБИЯ

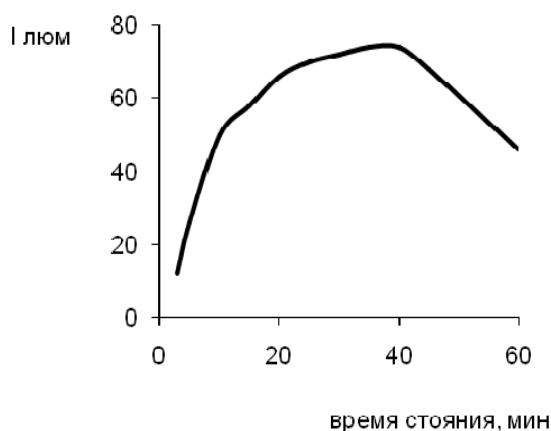
Бельтюкова С.В., Ливенцова Е.О., Теслюк О.И.\*

Одесская национальная академия пищевых технологий, Одесса, Украина  
\*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина

Ломефлоксацин относится к антибиотикам фторхинолонового ряда, которые широко используются в клинической практике при лечении различных инфекций. В связи с этим возникает необходимость определения этого препарата для клинических исследований и определения фармакокинетики, фармакодинамики *in vitro* и соответственно, для оценки эффективности против патогенов и возможного их подавления.

Целью данной работы было установление оптимальных условий образование люминесцирующего комплекса Tb(III) с ломефлоксацином и разработка методики определения данного препарата в питательных средах.

Ломефлоксацин образует с ионами Tb(III) комплексное соединение с соотношением компонентов 1:2, в которых осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида. Реакция Tb(III) с ломефлоксацином является кинетической и достижение оптимальной интенсивности люминесценции наблюдается через 25–30 минут, после сливания растворов. Комплексообразование проходит в области pH от 4,5 до 9,5 с максимумом люминесценции при pH 6,8 – 7,5. При меньших значениях pH (в кислых растворах) степень образования, комплекса, очевидно, мала, а в щелочных растворах (при pH > 8,5) кинетическая реакция значительно замедляется, либо происходит разрушение комплекса с образованием гидроксида лантанида.



Зависимость I<sub>люм</sub> комплекса Tb (III) с ЛФ от времени стояния растворов

Изучено влияние поверхностно-активных веществ и донорно-активных добавок (ТОФО, антипирин,  $\alpha, \alpha$ -дипиридил, 1,10 - фенантролин) на интенсивность люминесценции Tb (III) в комплексе. Показано, что катионные (цетилпиридиний, цетилтриметиламмоний бромиды) и неионогенные (третон X -100, твин-80) не оказывают влияния на I люм Tb (III), либо значительно гасят её. Несколько увеличивают интенсивность люминесценции (в 2 – 8 раз) анионные поверхностно-активные вещества, такие как тетрадецил- и гексадецилсульфат натрия. Усиление аналитического сигнала обусловлено внутрисферной координацией анионных ПАВ, уменьшением степени гидратации иона лантанида и, соответственно, уменьшением безызлучательных потерь энергии возбуждения. Значительно (до 10 раз) увеличивают интенсивность люминесценции такие добавки как ТОФО и 1,10 – фенантролин, однако в этом случае возрастает и интенсивность холостой пробы.

Интенсивная люминесценция Tb(III) сохраняется в сорбатах комплекса. В качестве сорбента использовали ксерогель, полученный путем гидролиза тетраэтоксисилана в водно-этанольном растворе, который модифицировали ионами Tb(III). Изучены оптимальные условия сорбции. Определена зависимость интенсивности люминесценции сорбата от количества ионов Tb(III) в фазе сорбента, температуры и времени высушивания сорбата, количества реагента, из которого ведется сорбция, кислотности среды, природы растворителя, времени сорбции.

На основании проведенных исследований разработана методика тест-определения ломефлоксацина в питательных средах. В качестве модельного использован мясо-пептонный бульон. Люминесценцию возбуждали при  $\lambda_{возб} = 365$  нм, интенсивность люминесценции сорбата измеряли при  $\lambda_{изл} = 545$  нм. Содержание ломефлоксацина определяют по градуировочному графику, либо визуально, сравнивая интенсивность люминесценции Tb(III) на ксерогеле с эталонными образцами.

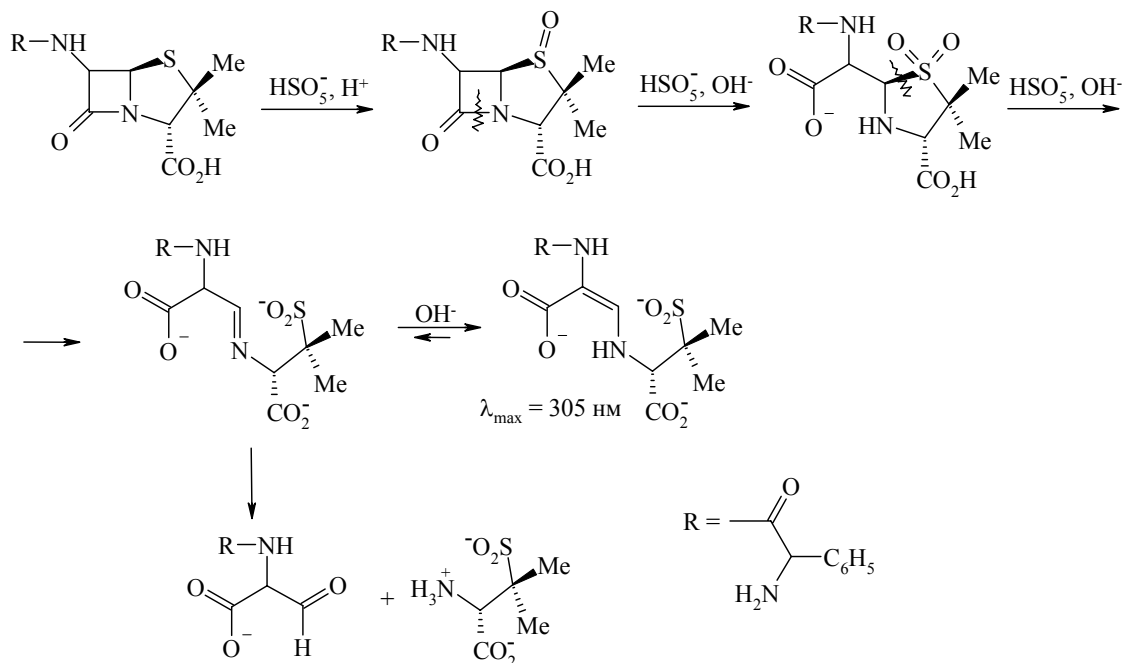


## КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НАТРІЙ АМПІЦИЛІНУ У ПОРОШКУ ДЛЯ ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ ДЛЯ ІН'ЄКЦІЙ КІНЕТИЧНИМ МЕТОДОМ ЗА РЕАКЦІЄЮ ПЕРГІДРОЛІЗУ

Блажесєвський М.Є., Карпова С.П.

Національний фармацевтичний університет, Харків, Україна

Для кількісного визначення препаратів пеніцилінового ряду рекомендовані методи високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), спектрофотометрії (СФМ), потенціометричного титрування, йодометрії; для визначення ампіциліну успішно застосовують методи потенціометрії з використанням ІСЕ, різні варіанти вольтамперометрії, амперометрії, полярографічного аналізу, а також метод кінетики. СФМ методики, які ґрунтуються на реакціях окиснення продуктів гідролітичного розщеплення пеніцилінів солями феруму (III), молібдату й ванадату амонію, взаємодії їх із солями купруму (II), дегідроаскорбіновою кислотою та ін., дозволяють визначити пеніциліни в лікарських препаратах в присутності допоміжних речовин. Проблема удосконалення відомих та опрацювання нових методик кількісного визначення пеніцилінів залишається актуальною і надалі. Існуючі фармакопейні методики визначення препаратів цього ряду достатньо складні, займають багато часу на підготовку та вимагають використання складної висококоштовної апаратури (метод ВЕРХ). Більшість відомих методик СФМ визначення пеніцилінів, які зводяться до визначення кінцевих продуктів їх гідролітичного розщеплення довготривалі й вимагають нагрівання. Інтерес викликають експресні кінетичні методи аналізу, в основу яких покладено реакції модифікації молекули пеніциліну; завдяки хромозформним властивостям утворених продуктів їх можна використовувати у СФМ варіанті кінетичного визначення пеніцилінів у присутності продуктів їх гідролізу. Реакція утворення інтенсивно забарвленого жовтого продукту в результаті взаємодії з лугом окисненого похідного ампіциліну нітратною кислотою використана як індикаторна на ампіцилін підчас його СФМ визначення. Розроблена нами методика визначення ампіциліну має ряд переваг перед уже відомими: дозволяє визначати їх у значно менших кількостях, ніж фармакопейним методом йодометрії; придатна для того ж інтервалу визначуваних концентрацій, що і в методі фотометрії продуктів гідролізу, але при цьому не вимагає довготривалого нагрівання реакційної суміші, простіша за методики ВЕРХ та швидша. Запропонована методика полягає в попередньому окисненні ампіциліну надлишком пероксомоносульфатної кислоти («Оксон»), до відповідного S-оксиду з наступним визначенням продукту гідролітичного перетворення його в лужному середовищі при 305 нм кінетичним методом. Схема перетворень, які призводять до утворення продукту реакції, наведена на рис:



Опрацьована методика кількісного визначення ампіциліну в порошок для приготування розчину для ін'єкцій. RSD  $\leq$  2,1 %. Результати аналізу препарату, одержані новоопрацьованою та стандартною фармакопейною методиками, добре узгоджуються між собою ( $\delta = 0,36 \%$ ).



## НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Бондаренко Я.А., Панталер Р.П.

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

Таллий и его соединения являются высокотоксичными веществами и требуют строгого контроля над их применением и утилизацией отходов. Соединения таллия умеренно токсичны для растений и высоко токсичны для млекопитающих и человека. Токсичность таллия связана с нарушением баланса ионов натрия и калия. Одновалентный таллий образует прочные соединения с серосодержащими белками и подавляет активность ферментов, содержащих тиольные группы. Таллий нарушает функционирование различных ферментных систем, ингибирует их и препятствует синтезу белков.

В связи с этим актуальной является разработка быстрых методов контроля содержания таллия в отходах различного ряда производств, в том числе и производства монокристаллов галогенидов щелочных металлов, активированных соединениями таллия.

Из химических методов определения микроколичеств таллия наибольшей чувствительностью характеризуются кинетические методы анализа.

Нами установлено, что соединения таллия катализируют реакцию окисления некоторых производных 1-нафтиламина, в частности, 1-диэтил-(1'-нафтил)-этилендиамина периодатом калия в щелочной среде.

Предварительные данные были получены на капельной пластинке. В результате реакции, протекающей в данной системе, образуется осадок желтого цвета. В присутствии микрограммовых количеств таллия реакция протекает быстрее.

Для инструментального подкрепления полученных данных и получения достоверных результатов, исследовали реакцию спектрофотометрическим методом. Продукт окисления 1-диэтил-(1'-нафтил)-этилендиамина характеризуется максимальной разницей светопоглощений между испытуемым и холостым раствором при длине волны 480 нм.

Наилучшая воспроизводимость результатов достигнута в присутствии поливинилового спирта; оптимальная концентрация иодида калия – 0,5 моль/л. На основании полученных зависимостей светопоглощения от времени при разных концентрациях 1-диэтил-(1'-нафтил)-этилендиамина (рис. 1) и  $KIO_4$  (рис. 2), выбраны оптимальные концентрации реагентов:  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л 1-диэтил-(1'-нафтил)-этилендиамина и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $KIO_4$ .

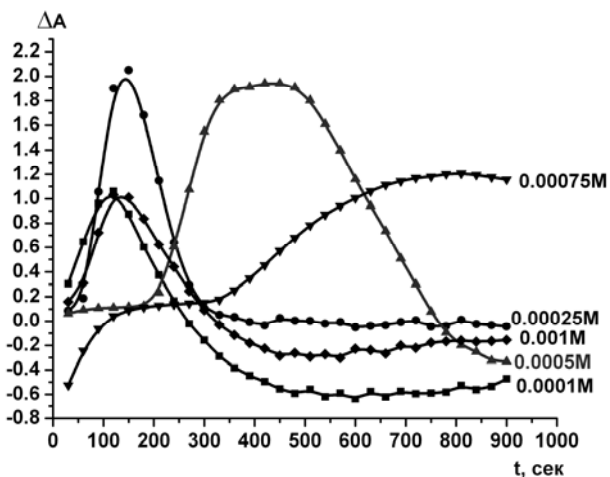


Рис. 1. Зависимость разности светопоглощения от времени при разных концентрациях 1-диэтил-(1'-нафтил)-этилендиамина

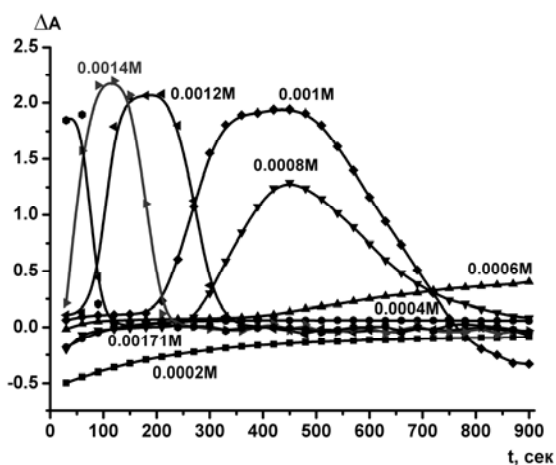


Рис. 2. Зависимость разности светопоглощения от времени при разных концентрациях  $KIO_4$

Для построения градуировочного графика строили зависимость светопоглощения от времени протекания реакции в интервале от 30 до 900 секунд. После этого рассчитывали точку пересечения прямых линий – горизонтальной, характеризующей длительность индукционного периода, и наклонной, характеризующей протекание самой реакции. Точка пересечения определяла индукционный период реакции. Затем строили зависимость величины, обратной индукционному периоду, от концентрации таллия. Линейная зависимость наблюдается при концентрациях таллия более 0,05 мкг/мл.





## АВТОМАТИЗАЦІЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ОБ'ЄКТОВ ОКОУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПО АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРАМ

Вершинин В.И., Серебренников И.В., Гаранин В.Г.

Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского, Омск, Россия,  
e-mail: vyvershinin@yandex.ru

Исследования объектов, обладающих сложным и изменчивым составом, в том числе анализы объектов окружающей среды, часто приводят к ошибочному «обнаружению» опасных токсикантов и, что гораздо хуже, к необнаружению действительно присутствующих токсикантов (особенно нетрадиционных для данного региона). В ходе экологического мониторинга нужно периодически проверять качественный состав объектов анализа – не появились ли в их составе новые токсиканты. Соответственно необходимо развивать автоматизированный качественный анализ объектов окружающей среды. Такой вид анализа важен и как способ скрининга, особенно в условиях перегрузки эколого-аналитических лабораторий серийными анализами. Для автоматизированного качественного анализа объектов окружающей среды за рубежом широко используются хроматографические и масс-спектрометрические системы компьютерной идентификации (СКИ) [1]. Они являются частью программного обеспечения приборов высокого класса. Используются также спектральные СКИ, расшифровывающие спектры, полученные с применением индуктивно-связанной плазмы. Неоднократные попытки создать автоматизированные системы идентификации элементов по дуговым или искровым эмиссионным спектрам до сих пор не давали значимых результатов. После регистрации спектра очередной пробы такая СКИ должна выдать пользователю перечень элементов, обнаруженных с заданной степенью надежности. Решение проблемы требует: 1) одновременного испарения и атомизации всех опознаваемых элементов, 2) мгновенной регистрации спектра с одновременным измерением положения и относительной интенсивности сотен, а то и тысяч линий, 3) мгновенной проверки совпадения каждой из этих линий с эталонными линиями известных элементов, 4) устранения влияния случайных совпадений. Широко используемый в аналитических лабораториях многоканальный анализатор МАЭС-10, выпускаемый ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и оснащенный пакетом программ Атом-3 [2], позволяет решить вторую и третью из перечисленных проблем, но не отличает реально присутствующие элементы от отсутствующих, «опознаваемых» из-за случайных межэталонных наложений. Опасность ложных идентификаций растет по мере повышения погрешности измерения длин волн ( $\Delta\lambda$ ) и усложнения состава пробы.

Для устранения влияния случайных совпадений можно использовать алгоритм [2], основанный на расчете максимально возможного для заданного уровня значимости ( $\alpha$ ) нуль-гипотезы количества случайных совпадений. Это число ( $N_{кр}$ ), различное для разных элементов и зависящее от  $\Delta\lambda$  и  $\alpha$ , вычисляется методами теории вероятностей и служит критерием идентификации. Как правило, для действительно присутствующего элемента число наблюдаемых совпадений ( $N_n$ ) превышает критерий  $N_{кр}$ , для остальных  $N_n \leq N_{кр}$ . Важно, что таким способом можно проверять совпадения не для всех, а лишь для небольшого числа ( $N$ ) ранее отобранных аналитических линий каждого элемента. Правильные и устойчивые результаты получаются даже при  $N = 10$ , причем опознаются лишь действительно присутствующие элементы, а остальные отбраковываются. В докладе сообщается о разработанной в ОмГУ по заказу ООО «ВМК-Оптоэлектроника» системе, реализующей вышеописанный алгоритм. Приборный комплекс включает спектрометр СТЭ-1 и анализатор МАЭС-10. Стандартный пакет Атом-3.1. дополнен новым модулем, включающим программу выявления и отбраковки случайных совпадений. Локальная база данных содержит длины волн аналитических линий (пока что для 15 элементов). Найден относительно «универсальный» режим возбуждения и регистрации, который позволяет получать высококачественные дуговые спектры реальных объектов (почвы и др.), пригодные для одновременного достоверного опознавания многих элементов пробы на уровне 0,001% и выше. Полный анализ пробы занимает около 10 минут, в т.ч. обработка спектра, содержащего около тысячи линий, - менее 1 минуты.

Новая СКИ успешно прошла проверку при расшифровке качественного состава ряда стандартных образцов. В докладе сообщается о результатах применения новой СКИ в качественном анализе объектов окружающей среды (экспрессное выявление почв, загрязненных тяжелыми металлами). В отличие от методов ИСП-спектрометрии или ИВА, перевод проб в раствор не требуется. Автоматическое опознавание всех элементов любой пробы с гарантированной надежностью в ближайшем будущем вряд ли станет реальностью; но эта цель в принципе достижима, требуются лишь дальнейшие исследования. Планируются: оптимизация режима возбуждения, расширение БД по количеству опознаваемых элементов, оптимизация набора аналитических линий и алгоритма работы СКИ, а также проверка эффективности работы новой СКИ в широкомасштабных эколого-аналитических исследованиях.

### Литература:

1. Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. М.: Академкнига, 2002. - 197 с.
2. Вершинин В.И., Топчий В.А., Наумов С.Е. // Журн. аналит. химии. 1987, т.42, №5, с 637-645.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДАЗЕПАМА И ФЕНАЗЕПАМА МЕТОДОМ ВЭЖХ В СМЫВАХ С ПОВЕРХНОСТЕЙ ФАРМОБОРУДОВАНИЯ

Витюкова Е.О.<sup>1</sup>, Егорова А.В.<sup>1</sup>, Войтюк О.Д.<sup>2</sup>, Гихер З.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина

<sup>2</sup> ОАО Совместное украинско-бельгийское химическое предприятие «ИнтерХим», Украина,  
e-mail: yegorova@interchem.com.ua

Согласно правилам GMP оборудование, используемое при производстве фармацевтических препаратов, должно подвергаться тщательной очистке во избежании перекрестной контаминации при переходе от таблетирования одного лекарственного препарата к другому. Процесс очистки состоит из двух отдельных процедур: непосредственно механической очистки и отмывки производственных поверхностей и определения на них остаточных количеств лекарственных препаратов.

Методы, применяемые для контроля эффективности отмывки фармацевтического оборудования, должны отвечать следующим требованиям: экспрессность, простота, селективность и высокая чувствительность. При сопоставлении возможностей различных методов определения микроколичеств гидазепама и феназепама (спектрофотометрии, люминесценции, ТСХ и ВЭЖХ) нами установлено, что всей совокупности перечисленных требований отвечает метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, который был применен нами при разработке методики высокочувствительного определения следовых количеств гидазепама и феназепама в смывах с поверхностей фармацевтического оборудования после его очистки.

Смывы проводили смоченными 96%-ным этанолом свабами с поверхности (100 см<sup>2</sup>), затем элюировали 5 мл ацетонитрила при нагревании. Дополнительными экспериментами установлено, что при этом субстанции препаратов на 85-95% удаляются с поверхности оборудования и количественно переходят со сваба в раствор для последующего хроматографирования на жидкостном хроматографе Agilent 1200 3D LC System с УФ-детектором в изократическом режиме при следующих условиях:

- колонка из нержавеющей стали размером 0,15 м x 4,6 мм, заполненная сорбентом типа Zorbax Eclipse XDB-C<sub>18</sub> с размером частиц 5 мкм;

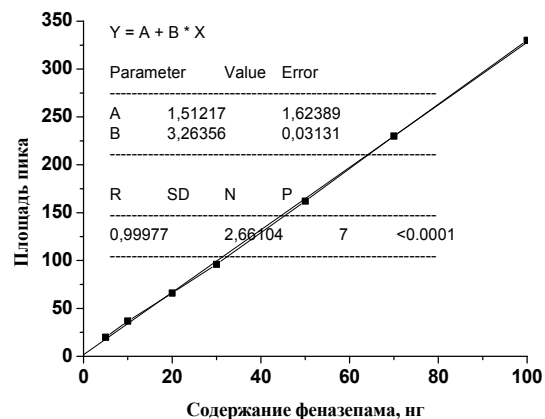
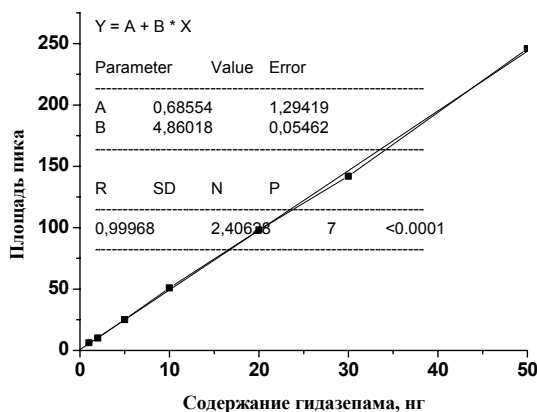
- подвижная фаза: вода очищенная – ацетонитрил P (50 : 50);

- скорость подвижной фазы: 1,0 мл/мин (гидазепам) и 2,0 мл/мин (феназепам);

- температура колонки: 25 °С (гидазепам) и 30 °С (феназепам);

- детектирование при длине волны 230 нм в течение 3,5 мин.

Расчет содержания препаратов в смывах с поверхностей оборудования проводили по градуировочным графикам. Для гидазепама линейность наблюдается диапазоне содержаний 1,0–50,0 нг, для феназепама 5,0–100,0 нг.



Разработанные методики валидированы в соответствии с требованиями GMP, внедрены на предприятии ОАО «Интерхим» и позволяют контролировать полноту очистки оборудования до достижения предельно-допустимого уровня.





## НОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ОТДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОПОЛИКОМПЛЕКСОВ

*Вишник А.Б.*

Днепропетровский национальный университет им О.Гончара, Днепропетровск, Украина  
e-mail: vishnikin@hotmail.com

Предложены новые направления использования в анализе ионных ассоциатов (ИА) гетерополианионов (ГПА) с катионными красителями. Впервые показана возможность применения для количественного определения ИА ГПА с полиметиновыми красителями (ПК) и проведено систематическое исследование их химико-аналитических свойств. При изучении этих реакций обнаружен ряд новых аналитических эффектов, таких как чрезвычайно резкое изменение спектра поглощения в видимой области при образовании ИА, образование устойчивых пересыщенных растворов ИА без стабилизации неионными ПАВ, способность к избирательному окислению несвязанных в ИА катионов красителя.

Показано, что ИА ГПА-ПК по сравнению с ИА ГПА с трифенилметановыми (ТФМК) и родаминовыми красителями обладают более высокой устойчивостью, имеют более высокий молярный коэффициент. При образовании ИА присоединяется максимально возможное число ионов ПК в соответствии с зарядом ГПА, что для реакций с ТФМК характерно только в исключительных случаях. Положительной особенностью изученных реакций является то, что они в отличие от реакций с ТФМК проходят мгновенно. Максимальная разность спектров ИА и красителя достигается при длине волны, батохромно смещенной относительно максимума поглощения красителя. Установлено, что на молярный коэффициент ИА ПК с ГПА определяющее влияние оказывает не заряд ГПА или число присоединенных катионов, а природа красителя. Впервые использованы в анализе люминесцентные свойства ПК. Взаимодействие ПК с ГПА ведет к тушению люминесценции, что было положено в основу создания соответствующих методик определения фосфора(V).

Впервые использована в анализе сорбция ИА ГПА с ТФМК на ППУ. Найдены условия устранения влияния сорбции красителя (за счет избирательного протонирования в кислой среде) и ИА с изополимолибдат-ионами (используя маскирование молибдата оксикислотами). Установлены оптимальные значения времени сорбции, кислотности растворов, концентрации красителя и массы ППУ, необходимые для полного и избирательного извлечения ИА из раствора; в случае сорбционно-спектрофотометрической методики подобран растворитель для элюирования ИА. Показаны преимущества сорбционно-фотометрических, тест-методик определения Si(IV), P(V) и As(V), использующих ИА ГПА с ТФМК по сравнению с методиками, основанными на сорбции гетерополисиней: более высокий молярный коэффициент, способность к десорбции, меньшая зависимость от условий определения, кислотности, времени. Для измерения окраски ИА в фазе ППУ предложено использовать метод цветометрии. Написана компьютерная программа, позволяющая рассчитывать усредненные по изображению цветовые координаты. В исследованных системах установлено наличие функциональной зависимости между цветовыми координатами и концентрацией определяемого вещества – экспоненциальной при построении функции от концентрации и линейной для зависимости от логарифма концентрации.

Определены новые принципы косвенного определения с участием ГПА с умножением и без него. Проведено сравнение преимуществ и недостатков экстракционного и сорбционного отделения избытка реагента. Выявлен ряд факторов, препятствующих снижению пределов обнаружения в косвенных методиках с предварительным отделением избытка реагента экстракцией. Большинство из этих недостатков исчезают или существенно снижаются при использовании вместо экстракционного сорбционного концентрирования. Разработаны новые методы косвенного определения, основанные на образовании металлзамещенного ГПА и сорбционном отделении избытка ионов металла путем ионного обмена, а также сорбционном концентрировании и отделении от избытка ионов металла или молибдата путем сорбции на ППУ. Предложена группа безэкстракционных косвенных методик определения центральных атомов ГПА, основанных на смешении конкурирующих равновесий в системе ц.а. ГПА –  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) – органический реагент в сторону ГПА за счет целенаправленного выбора достаточно устойчивого ГПА и проведения реакции в организованной среде неионных ПАВ.

Систематизированы некоторые аспекты использования молибденовых и металлзамещенных ГПА для определения неорганических и органических веществ, обладающих восстановительными или окислительными свойствами. Синтезирован ряд новых ГПА, использованных как аналитические реагенты для определения восстановителей или окислителей, предложено использовать комплексобразующие свойства ионов металлов в тройных ГПА. Синтезированные соединения стали модельным объектом для доказательства структуры и свойств ГПА, роли металлзамещенных ГПА в реакциях определения ц.а. ГПА.



## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОБАЛЬТА (II) С МОЛИБДОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Гайдук О.В., Панталер Р.П.

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

Реакция восстановления молибдофосфорной кислоты (МФК) до молибденовой сини издавна применяется для определения фосфора. Авторы [1] предложили использовать эту реакцию для определения Со(II). Восстановление МФК кобальтом(II) возможно только в присутствии ЭДТА, благодаря большой разности констант нестойкости комплексонов кобальта:  $K_{\text{н}}[\text{Co}^{2+}(\text{ЭДТА})]^{2-} = 7.9 \cdot 10^{-17}$ ,  $K_{\text{н}}[\text{Co}^{3+}(\text{ЭДТА})] = 1.1 \cdot 10^{-36}$ . Это приводит к снижению окислительно-восстановительного потенциала системы  $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$  в присутствии ЭДТА от 1.95 В до 0.49 В.

Известно, что при восстановлении таких сложных соединений, как ГПК, введение нового компонента или небольшое изменение условий могут совершенно изменить ход реакции. При восстановлении молибдофосфорной кислоты могут образоваться разные ее формы, что подтверждается различающимися оптическими характеристиками. Состав восстановленной МФК зависит от условий восстановления: природы кислоты и кислотности раствора, концентрации реагентов и, особенно, от природы и концентрации восстановителя [2]. Для восстановления МФК были предложены и детально изучены различные восстановители – хлорид или оксалат олова, аскорбиновая кислота, гидразинсульфат и др. Из предложенных восстановителей Со(II) наименее исследован.

Для оптимизации условий восстановления молибдофосфорной кислоты были изучены спектры поглощения растворов молибденовой сини в широком интервале рН при различных концентрациях реагентов. Установлено, что для полного окисления всего Со(II) в растворе необходим интервал рН = 3.3 – 4.3, 7-кратный избыток МФК и не менее, чем 12-кратный избыток ЭДТА.

Восстановление молибдофосфорной кислоты кобальтом (II) проводили в термостате при 60 °С, так как при комнатной температуре реакция протекает медленно. Светопоглощение растворов измеряли при 775 нм. Образующийся в результате реакции красно-фиолетовый комплексонат Со(III) имеет максимум светопоглощения при 543 нм и в области длин волн более 700 нм не поглощает. Как показали исследования, с увеличением концентрации молибдофосфорной кислоты в растворе изменяется характер электронных спектров продуктов ее восстановления. При этом максимум светопоглощения смещается от 710 нм при  $1.4 \cdot 10^{-3}$  моль/л до 800 нм при  $6.9 \cdot 10^{-3}$  моль/л МФК. Аналогичная картина наблюдается при изменении кислотности раствора:  $\lambda_{\text{max}} = 750$  нм при рН = 2.9 и 807 нм при рН = 4.6. Поэтому для получения правильных и воспроизводимых результатов определения кобальта (II) необходимо тщательно выбирать оптимальные условия восстановления МФК и строго их придерживаться.

Кроме того, установлено, что при приготовлении раствора МФК могут образоваться разные ее формы в зависимости от температуры и времени нагревания, что приводит к изменению спектральных характеристик восстановленного синего комплекса. Раствор МФК устойчив не менее месяца при условии хранения в плотно закрытой посуде в защищенном от света месте. При использовании нового раствора МФК нужно обязательно проверять градуировочный график.

Разработана простая спектрофотометрическая методика определения Со(II), основанная на восстановлении молибдофосфорной кислоты. Градуировочный график зависимости светопоглощения растворов молибденовой сини от концентрации кобальта (II) линеен в интервале концентраций  $3 \cdot 10^{-5}$  –  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Результаты проверки методики по способу «введено – найдено» свидетельствуют об отсутствии значимых погрешностей и подтверждают, что реакция восстановления МФК может успешно применяться для спектрофотометрического определения Со(II) при условии строгого соблюдения выбранных условий.

### Литература:

1. Ключковский С.П., Чистота В.Д. // Заводск. лаборатория. 1970. № 8. С. 911 – 912.
2. Горюшина В.Г., Есенина Н.В., Снесарев К.А. // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24, № 11. С. 1699 - 1702.



## АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СОЗДАНИЯ И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

*Георгиевский В.П.*

Украинский научный фармакопейный центр качества лекарственных средств, Харьков, Украина  
e-mail: phukr@phukr.khakov.ua

В докладе освещены основные этапы развития аналитической химии лекарственных средств (ЛС).

Отмечено специфику применения аналитической химии в создании и контроле качества лекарственных препаратов и лекарственного растительного сырья, заключающуюся в комплексном решении задач, включающих развитие методов анализа, разработку и валидацию конкретных методик и их нормативное обеспечение, без которых разработанные методики не могут быть востребованы.

Комплекс аналитических методик заложен в конституциях качества лекарственных средств – национальных Фармакопеях США, Великобритании, Японии, Франции, ФРГ и Украины и др. При этом фармакопеи узаконили объединение нескольких методик анализа, каждая из которых отдельно является относительно малоинформативной, но в комплексе дают наиболее полную информацию о качестве ЛС. Указанный методологический подход отражен в международных требованиях контроля ЛС на всех стадиях создания и производства при тесном сотрудничестве между аналитиком, технологом, фармакологом, что предусмотрено в разработке и составлении фармацевтического досье на ЛС.

Отмечено дальнейшее развитие национальной системы стандартных образцов и профессионального тестирования лабораторий контроля в системе Государственной инспекции по контролю качества ЛС.

Показана необходимость разработки специфических методик анализа, позволяющих выявлять фальсификаты, а также создания Государственной системы мониторинга фальсифицированных ЛС.

Подчеркнута перспективность дальнейшего развития ГФУ – основного нормативного документа анализа ЛС в Украине с включением новейших методов анализа ЛС и лекарственного растительного сырья.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОТЕЧЕСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЯХ – ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ

*Георгиевский Г.В., Куликов А.Ю., Мазур И.А.*

Украинский научный фармакопейный центр качества лекарственных средств, Харьков, Украина  
Запорожский Государственный Медицинский Университет, Запорожье, Украина  
e-mail: krakogen@mail.ru

В настоящее время обращенно-фазовый вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) является самым распространенным методом, который используется в фармацевтическом анализе для контроля качества лекарственных средств и субстанций.

Одним из основных показателей контроля качества лекарственных субстанций являются показатели родственные или сопутствующие примеси. Данный показатель важен как при контроле качества субстанции при производстве (контроль содержания остаточных количеств исходных веществ, полупродуктов синтеза и вторичных продуктов синтеза), так и при исследовании стабильности субстанции в процессе хранения (продукты разложения).

Широкий интерес вызывают органические соединения - производные 1,2,4-триазола, многие из которых обладают тем или иным физиологически-активным действием и могут быть использованы как лекарственные субстанции для производства фармацевтических препаратов.

Одними из представителей таких органических соединений являются тиотриазолин (морфолиниевая соль 3-метил-1,2,4-триазолил-5-тиоуксусной кислоты) и кардиотрил (1-(β-фенилэтил)-4-амино-(п-диметиламинобензальдегид)-1,2,4-триазолия бромид).

Тиотриазолин – высокоэффективный антиоксидантный, противовирусный, противовоспалительный препарат, стимулирующий процессы регенерации в миокарде, печени и других органах.

Кардиотрил проявляет противоишемическое, вазодилататорное, мембраностабилизирующее и фибринолитическое действие. Препараты созданы коллективом автором под руководством профессора Мазура Ивана Антоновича.

Для контроля чистоты вышеуказанных субстанций был использован метод ОФ ВЭЖХ в режимах изократического и градиентного элюирования. Используя колонки, заполненные сорбентом на основе силикагеля с привитыми октадецильными группами, нами были разработаны и валидированы методики контроля содержания примесей в субстанциях тиотриазолина и кардиотрила.

Валидация ВЭЖХ методик определения примесей проводилась согласно требованиям [1-3]: методика должна обеспечивать отделение всех примесей от определяемого вещества. Для этого использовались как стандартные образцы индивидуальных веществ-примесей, так и другой подход – принудительное получение примесей из исследуемой субстанции путем различных способов ее деструкции: нагревание (50-60 °С), облучение жестким УФ-светом, кислотный (0,1 М раствор HCl) или щелочной (0,1 М раствор NaOH) гидролиз, окисление субстанции (3% раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). При анализе полученной смеси основное вещество должно хорошо отделяться от возможных продуктов его разложения.

Полученные результаты были применены при разработке готовых лекарственных форм и включены в нормативно-аналитическую документацию.

### **Литература:**

1. International Conference of Harmonization, Q2A: Text on validation of analytical procedures. (1995) US FDA Federal Register, V. 60, March
2. International Conference of Harmonization, Q2B: Validation of analytical procedures: methodology. (1997) US FDA Federal Register, V. 62, May
3. Державна Фармакопея України. Перше видання. – Харків: «PIPEГ», 2001.- 531 с



## МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ АРОМАТИЧНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ФАЗАМИ НЕІОННОЇ ПАР ТРИТОН X-100

Гонта Н.А., Куліченко С.А., Дорошук В.О.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина  
e-mail: honta@univ.kiev.ua

Низькотемпературні варіанти міцелярної екстракції індукованими фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння є високоефективним методом концентрування мікродомішок, що інтенсивно розвивається останнім часом. Особливістю таких міцелярно-екстракційних систем є стимуляція фазового розшарування у водних розчинах НПАР гідротропними добавками, які суттєво знижують температуру фазових переходів. Однією з найбільш ефективних гідротропних добавок у таких системах є фенол.

При класичній міцелярній екстракції основними факторами, що визначають параметри розподілу є гідрофобність та структура субстрату. З іншого боку у літературі відсутні, що визначають та узагальнюють закономірності розподілу субстратів між водною та фенол-індукованою фазами НПАР. У роботі досліджено та проведено порівняння класичної та фенол-індукованої міцелярної екстракції ряду ароматичних карбонових кислот як модельних сполук. Вивчені кислоти характеризуються різною гідрофобністю та структурою молекул, що дало змогу прослідкувати вплив цих факторів на параметри міцелярної екстракції. Загальну гідрофобність кислот передавали через значення їх константи міжфазового розподілу у системі вода-октанол  $\lg P$ , а структуру молекул оцінювали індексом молекулярного зв'язування першого порядку  $1\chi$ .

Встановлено, що із збільшенням  $\lg P$  та  $1\chi$  ступені вилучення (R) кислот, загалом, збільшуються. Однак побудовані залежності  $R=f(\lg P)$  та  $R=f(1\chi)$  немонотонні. Ступені вилучення досліджених ароматичних карбонових кислот змінюються у широкому інтервалі. Мінімальне значення R спостерігається для нікотинової кислоти, а максимальне – для нафтоїної, відповідно для найбільш гідрофільної та найбільш гідрофобної кислот. Примітним фактом є відсутність повноти вилучення у міцелярну фазу НПАР для всіх досліджених кислот. Цей факт ми пов'язуємо з порівняно невеликою гідрофобністю, відсутністю в молекулах кислот витягнутого у ланцюг вуглеводневого радикалу, і, як наслідок, слабо вираженою дифільністю. Це, певною мірою, підсилює вплив природи і будови молекул субстрату на здатність до переходу у міцелярну фазу.

З метою перевірки цієї гіпотези була досліджена можливість опису міцелярної екстракції ароматичних карбонових кислот та передбачення їх коефіцієнтів розподілу за допомогою регресій, що враховують гідрофобність та розгалуженість молекул кислот:

$$\begin{aligned} \lg D &= a_0 + b \cdot 1\chi && (1, 1'), \\ \lg D &= a_0 + c \cdot \lg P && (2, 2'), \\ \lg D &= a_0 + c \cdot \lg P + b \cdot 1\chi && (3, 3'). \end{aligned}$$

де 1, 2, 3 – для класичної міцелярної екстракції при нагріванні; 1', 2', 3' – для фенол-індукованої міцелярної екстракції

Встановлено, що рівняння (1) та (1'), характеризуються низьким значенням коефіцієнту лінійної кореляції ( $r^2$ ) та високим значенням стандартної похибки моделі (S), що свідчить про слабкий вплив структури субстратів на їх розподіл між водою та міцелярною фазою в рамках найпростішої моделі. З іншого боку, значення критерію Фішера для рівняння (2) та (2') є більшим, а значення стандартної похибки моделі зменшилось у 2 та 4 рази у порівнянні з рівняннями (1) та (1'), відповідно. Такі результати підтверджують незаперечний вплив загальної гідрофобності субстрату на його екстракцію у міцелярну фазу. Разом з цим, рівняння (2) та (2') мало придатні для передбачення параметрів міцелярної екстракції: незважаючи на високе значення коефіцієнту лінійної кореляції, вони характеризуються високими значенням стандартної похибки.

Найбільш придатними для прогнозу коефіцієнтів розподілу ароматичних карбонових кислот між водою та міцелярною фазою виявились регресії (3) та (3'), які розглядають значення  $\lg D$  як одночасну функцію параметрів  $1\chi$  та  $\lg P$ : ці рівняння характеризуються найбільшим значенням  $r^2$  та найменшим значенням S. При цьому, коефіцієнти при параметрах  $1\chi$  та  $\lg P$  мають логічні додатні значення. Примітно, що для регресій (2) та (2') значення внесків величин  $\lg P$  у коефіцієнти розподілу кислот у індивідуальній та фенол-індукованій системі НПАР однакові. Крім того значення коефіцієнту при  $\lg P$  для всіх досліджених регресій  $< 1$ , що свідчить про більш ефективне вилучення ароматичних карбонових кислот в н-октанол, ніж у міцелярній фазі. Для множинної регресії (3) характерне менше значення внеску величини  $\lg P$  та більше значення внеску величини  $1\chi$  у порівнянні з множинною регресією (3').

Отже, у роботі встановлено суттєвий вплив загальної гідрофобності ароматичних карбонових кислот на його екстракцію у міцелярну фазу НПАР. При цьому одночасне підключення факторів загальної гідрофобності та структури молекул субстратів забезпечує покращення метрологічних характеристик моделей що дозволяють прогнозувати параметри розподілу карбонових кислот у системі вода – фаза НПАР.





## DESIGN OF SENSING LAYERS FOR BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES DETERMINATION

Gurtovaya O.<sup>1</sup>, Chmilenko T.<sup>1</sup>, Lieberzeit P.<sup>2</sup>, Korobova I.<sup>1</sup>, Dickert F.<sup>2</sup>, Chmilenko F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Analytical Chemistry, Dnepropetrovsk National University, Dnepropetrovsk, Ukraine,  
e-mail: olga.gurtovaya@mail.ru

<sup>2</sup> University of Vienna, Department of Analytical Chemistry and Food Chemistry, Vienna, Austria,  
e-mail: Peter.Lieberzeit@univie.ac.at

Design of sensing layers has developed into a highly dynamic area of research in analytical chemistry. Chemical sensors offer fast and direct on-line analysis of a variety of biologically active analytes. The tests are performed with low cost equipment and minimized maintenance costs. Disposable dip-and-read systems are feasible.

Among different techniques for the creation and modification of new films and layers a great attention is paid to layer-by-layer technique and molecular imprinting (Fig. 1), since both techniques are very versatile tools and can be applied on various substrates for sensor applications.

What is unique of layer-by-layer deposition in comparison with other film deposition techniques is the broad range of materials that is available for incorporation into multilayers. It can be carried out using small molecules, complex ions, polymers, proteins, DNA or various colloids. Layer-by-layer assembly is a low-cost, environmentally friendly, wet-bench technique that allows one to fabricate very simple, mostly one-dimensionally ordered nanocomposites [1].

Imprinting techniques receive increasing interest in the scientific community, as they offer a very straightforward way to generate highly appreciable sensitivity directly in polymeric materials. In principle, a monomer mixture of a highly cross-linked polymer is reacted in the presence of a template component – either the analyte-to-be or a model compound. The growing polymer self-organises around this template that leaves behind ideally adapted subnano- to micrometre-sized cavities after removal. Imprinted materials have been proposed for a wide variety of analytes, ranging from small molecules up to entire microorganisms and viruses [2, 3]. Actually, for chemical sensing applications higher selectivities are required than for separation, because the system has only one (theoretical) plate for separation.

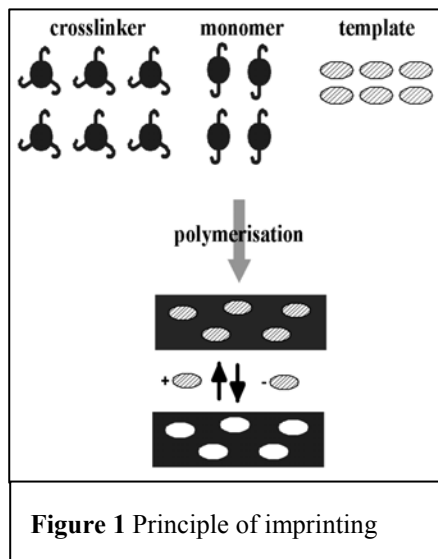


Figure 1 Principle of imprinting

For creation of new thin films/layers for physiological polymer polyvinylpyrrolidone determination, we have used the properties of analyte to interact with organic reagents of a different nature and to form stable adducts or complexes in optimal conditions [4,5]. Such interactions and component compositions have been studied by spectrometric methods (UV/Vis and FT-IR spectroscopy). We designed electrochemical sensors for direct potentiometric determination of polyvinylpyrrolidone concentration with different molecular weight. The received chemical-analytical characteristics of the sensors obtained have helped us to develop a complex of potentiometric techniques of polyvinylpyrrolidone concentration determination in aqueous solutions of medicinal preparations, bioliquids and waste.

For modification of thin films/layers for biological molecules determination, the different techniques, like adsorption of molecules on surfaces, layer-by-layer assembly method, immobilization of biomolecules, imprinting techniques, polymer coating, etc. can be used.

### References:

1. Decher, G.; Schlenoff, J., Multilayer Thin Films. 2002: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 515 ff.
2. Lieberzeit, P.; Gazda-Miarecka, S.; Halikias, K.; Schirk, C.; Kauling, J.; Dickert, F. Imprinting as a versatile platform for sensitive materials–nanopatterning of the polymer bulk and surfaces. Sensors & Actuators: B. Chemical 2005, 111, 259-263.
3. Hayden, O.; Lieberzeit, P.; Blaas, D.; Dickert, F. Artificial antibodies for bioanalyte detection-sensing viruses and proteins. Adv. Funct. Mater 2006, 16, 1269-1278.
4. Chmilenko F.A., Korobova I.V., Gurtovaya O.V., Chmilenko T.S. Potentiometric membrane sensors for polyvinylpyrrolidone determination. Talanta 2009, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2009.01.049>.
5. Chmilenko F.A., Korobova I.V., Mikulenko O.V. Potentiometric sensors for the determination of water-soluble polyelectrolytes. Journal of Analytical Chemistry 2008, 63, № 6, 590–595.



## АЦЕТАТ МЕДИ (II) КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

*Желтвай О.И., Антонович В.П., Желтвай И.И.*

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

Использование ацетата меди (II) как фотометрического реагента основано на вытеснении определяемым веществом апикальных молекул воды из структуры карбоксилата меди (II), имеющего димерное мостиковое строение. Образовавшаяся аналитическая форма растворяется в малополярных органических растворителях, окрашивая их в голубой цвет ( $\epsilon \approx 300$ ). Исследована возможность применения данной реакции для разработки методик фотометрического определения некоторых лекарственных препаратов из класса карбоновых кислот, аминов, аминокспиртов.

Показано, что в варианте жидкостной экстракции (вода – хлороформ) оптимальными будут значения pH водной фазы, при которых определяемая кислота находится в молекулярной форме. Полнота ее связывания ацетатом меди (II) в существенной степени зависит от константы распределения свободной кислоты между органическим растворителем и водной фазой. Данным методом возможно определение слабых ароматических карбоновых кислот со значениями  $pK \geq 5$  и константами распределения  $\log P \geq 3$ . Разработаны методики экстракционно-фотометрического определения ибупрофена, напроксена в лекарственных формах, а также в присутствии других кислот, аминов и аминокспиртов, не экстрагирующихся хлороформом.

Для определения веществ основного характера (амины, аминокспирты) предложен способ обработки хлороформного раствора определяемого вещества избытком кристаллического ацетата меди (II). Хлороформ выбран на основе предварительного исследования растворимости ацетата меди (II) в органических растворителях и их смесях. Найдено, что для полного связывания аминов и аминокспиртов с кристаллическим ацетатом меди (II) достаточно 10 минут встряхивания. Интенсивность окраски хлороформного раствора медного комплекса определяемого вещества подчиняется основному закону светопоглощения в широком интервале концентраций аналита. В отличие от жидкофазного варианта данным методом можно определять карбоновые кислоты с низкими значениями  $\log P$  (бензойная, аспирин), а также амины и аминокспирты, имеющие растворимость в хлороформе не менее 0,01 моль/л. Разработаны методики количественного определения эфедрина,  $\beta$ -адреноблокаторов, метронидазола, мифенаминовой кислоты.

Учитывая дешевизну реагентов, доступность аппаратуры, минимальные затраты времени на вскрытие и обработку пробы, простоту выполнения, использование ацетата меди (II) в качестве аналитического реагента перспективно для фотометрического определения лекарственных веществ в различных дозированных формах многокомпонентных препаратов.





## СОРБЦІЙНЕ ВИДІЛЕННЯ $\text{IO}_3^-$ ТА $\text{I}^-$ ІОНІВ АНІОНООБМІННИКАМИ

Зуй М.Ф., Алексеев С.О., Герда В.І., Зайцев В.М.

Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: mzuuy@univ.kiev.ua

Використання гібридних методів аналізу, що включають концентрування мікроелементів на сорбентах різної природи та їх подальше визначення високочутливими методами, дає можливість інтенсифікувати пробопідготовку та аналіз різноманітних об'єктів. На сьогоднішній час для визначення мілі- та мікрокількостей  $\text{IO}_3^-$  та  $\text{I}^-$  іонів поширена іонна хроматографія з використанням в якості нерухомої фази сильноосновних полімерних аніонітів з привитими четвертинними амонійними групами (ЧАГ), кремнеземів з поліамідним покриттям та інш. [1-2].

Нами були досліджені процеси концентрування мікрокількостей йодат- та йодид-іонів на сильноосновних кремнеземних аніонообмінниках з ЧАГ: триметиламінопропілкремнеземі ( $\text{TM-SiO}_2$ ) та октадецилдиметиламіно- $\gamma$ -пропілкремнеземі ( $\text{ОДМ-SiO}_2$ ) та порівняні їх сорбційні властивості з комерційним аніонообмінником АВ-17.

Сорбцію йодат- та йодид-іонів вивчали в статичних умовах. Для досліджених аніонітів було визначено повну статичну обмінну ємність (ПСОЄ) за кожним аніоном. Значення ПСОЄ для АВ-17 складає 210 та 500 мкмоль/г для  $\text{IO}_3^-$  та  $\text{I}^-$  іонів відповідно. Для модифікованих кремнеземів вони є приблизно на порядок меншими, ніж для АВ-17. ПСОЄ складає 15 та 18 мкмоль/г для  $\text{IO}_3^-$  іонів та 33 і 40 мкмоль/г для  $\text{I}^-$  іонів для  $\text{TM-SiO}_2$  та  $\text{ОДМ-SiO}_2$  відповідно.

Для йодат- та йодид-іону на  $\text{TM-SiO}_2$  та  $\text{ОДМ-SiO}_2$  було отримано ізотерми сорбції, які можна віднести до ізотерм L-типу (клас Ленгмюра). Ізотерми L-типу характеризують нехімічні типи адсорбції, тобто обумовлені дією дисперсійних сил, утворенням водневих чи гідрофобних зв'язків. У даному випадку сорбція проходить за рахунок дії електростатичних сил, отже має місце іонний обмін:  $\text{R}^+\text{Cl}^- + \text{IO}_3^- \leftrightarrow \text{R}^+\text{IO}_3^- (\text{I}^-) + \text{Cl}^-$

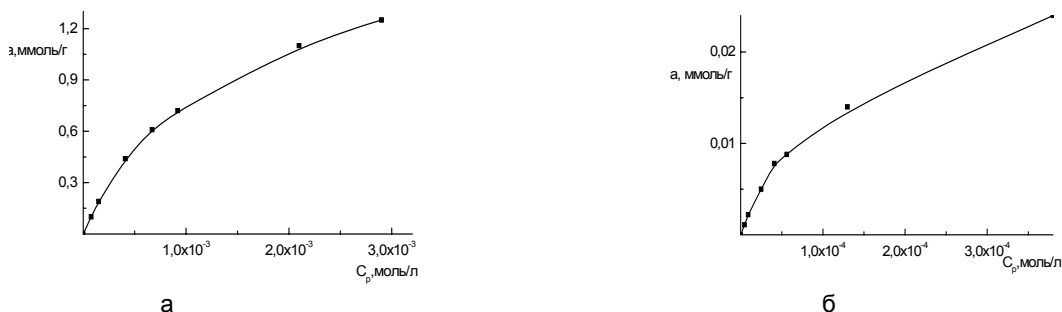


Рис. Ізотерми сорбції  $\text{I}^-$  (а) та  $\text{IO}_3^-$  (б) іонів на  $\text{TM-SiO}_2$ , рН=5, V=10 мл, m=0,05 г, t=15 хв.

Було досліджено кінетику сорбції  $\text{IO}_3^-$  та  $\text{I}^-$  іонів на аніонітах. Час встановлення рівноваги для  $\text{IO}_3^-$  іонів становить 10-15 хвилини на досліджуваних аніонітах, а ступінь вилучення складає відповідно близько 90%. Для  $\text{I}^-$  іонів ступінь вилучення досягає 100% на іонітах вже через 5 хвилини.

Був вивчений вплив рН розчину на вилучення аніонів. Максимальний ступінь вилучення  $\text{IO}_3^-$  іонів на всіх аніонітах спостерігається в діапазоні рН 4 - 6. Для  $\text{I}^-$  іонів ступінь вилучення на АВ-17 не залежить від рН розчину в межах від 2 до 9 і досягає 100%, а на  $\text{TM-SiO}_2$  та  $\text{ОДМ-SiO}_2$  – оптимальний інтервал рН становить 4,5 - 7,0. Коефіцієнт концентрування  $K_{\text{конц}}$  для  $\text{I}^-$  на АВ-17 та  $\text{TM-SiO}_2$  досягає 1000, для  $\text{IO}_3^-$  на АВ-17 та  $\text{TM-SiO}_2$   $K_{\text{конц}}$  близький до 100.

Був досліджений заважаючий вплив основних неорганічних аніонів на ступінь вилучення  $\text{I}^-$  іонів. Показано, що  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  не заважають повному вилученню  $\text{I}^-$  іонів  $\text{TM-SiO}_2$ . Для  $\text{IO}_3^-$  іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  іони при концентрації 200-250 мг/л суттєво зменшують їх вилучення. Тому сорбент  $\text{TM-SiO}_2$  непридатний для вилучення  $\text{IO}_3^-$  при високому сольовому фоні зразків.

Була розроблена методика попереднього концентрування  $\text{IO}_3^-$  іонів на  $\text{TM-SiO}_2$  з природних вод з наступним спектрофотометричним визначенням. Інтервал визначуваних концентрацій  $\text{IO}_3^-$  іонів:  $5 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Методику було перевірено методом «введено-знайдено» на водопровідній воді. Запропонована методика визначення йодат-іонів характеризується доброю відтворюваністю та високою чутливістю.

### Література:

1. Ю.А.Золотов, Н.М.Кузьмин. Концентрирование микроэлементов. Москва „Химия”. 1982, 228с.
2. Y.Bichsel, U.Gunten. Determination of Iodide and iodate by Ion Chromatography with Postcolumn Reaction and UV/Visible Detection.// Anal.Chem. 1999, v.71, p.34-38.



## ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ ВОД

*Зуй О.В.*

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

Преимуществами хемилюминесцентного (ХЛ) анализа является высокая чувствительность, экспрессность, использование простого, недорогого оборудования. Однако большинство ХЛ реакций протекает в гомогенных средах. Широкое, систематическое изучение ХЛ детектирования в гетерогенных системах до наших исследований не проводилось. Гетерогенно-ХЛ анализ имеет преимущества по сравнению с другими видами ХЛ анализа, позволяет отделять определяемые компоненты, концентрировать их.

В настоящем исследовании разработаны теоретические подходы и практические рекомендации относительно дериватизации хемилюминесцентно-неактивных, в том числе токсичных анионов в хемилюминесцентно-активные формы, и предложены новые аналитические формы, пригодные для целевого высокочувствительного ХЛ детектирования в гетерогенных системах на наноуровне, созданы на этой основе гибридные или комбинированные методы анализа.

Исследуемые компоненты - ряд токсичных, биологически активных анионов или металлов, негативно действующих на организм человека и животных:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_2^-$ , которые могут быть легко конвертированы в летучую аналитическую форму и детектированы люминолом на границе газ-жидкость. Для определения микроколичеств P, As, Si, Ge использован твердофазно-хемилюминесцентный анализ, основанный на сорбции гетерополикислот (ГПК) и их производных. Разработаны методики определения P, As, Si, Ge, основанные на хемилюминесцентном детектировании ГПК или соответствующих ионных ассоциатов на поверхности бумажных фильтров. Предел обнаружения 0,02-0,1 мкг/л, время анализа - 20 мин. Методика определения  $\text{ClO}_4^-$  основана на образовании крупных ионных ассоциатов, сорбируемых на поверхностях и детектируемых ХЛ методом.

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



## ЭКСПРЕСС-ТЕСТЫ НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНЕ ДЛЯ ВИЗУАЛЬНОГО ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПИТЬЕВОЙ И ПРИРОДНОЙ ВОДАХ

Ивкова Т.И., Панталер Р.П.

ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАНУ, Харьков, Украина  
e-mail: ivkova@isc.kharkov.com

Содержание примесей железа в природной и питьевой водах регламентируется санитарными нормами, при этом, в различных странах значение ПДК колеблется от 0,3 до 1,0 мг/л железа. Поступая в организм человека с питьевой водой, оно является основным кроветворным элементом, однако, избыток железа может приводить к различным заболеваниям. Кроме того, повышенное содержание примеси железа в объектах окружающей среды может служить индикатором загрязнённости другими переходными металлами. В связи с этим во многих случаях возникает необходимость быстрой оценки качества используемой воды по содержанию в ней ионов Fe(II,III).

В основу тест-метода для определения железа (II, III) в питьевой воде была положена реакция его взаимодействия с 9-фенил-2,3,7-триоксифлуороном (фенилфлуорон) в присутствии ацетата натрия [1]. Для устранения мешающего влияния ионов меди использована тиомочевина, для маскирования никеля и кобальта – диметилглиоксим. Показано, что таблетки пенополиуретана (ППУ), пропитанные предложенным составом реагентов, дают возможность обнаруживать и полуколичественно определять 0.2...1.0 мг/дм<sup>3</sup> железа (II, III) в присутствии 50-кратного избытка Mo, W, V, Pb, Al, Cu, Ni, Cd, Sn, и Zn из анализируемого объёма пробы 5

-10 мл в течение 10 – 15 минут.

В дальнейшем, для более чувствительного и селективного экспрессного определения ионов железа (II, III) был разработан тест-метод, действие которого основано на сорбции ППУ - таблетками окрашенного ионного ассоциата Fe (II) с 4,7 – дифенил -1,10 – фенантролином (батифенантролин) и нитрат-ионами [2].

Было предложено вводить реагенты в анализируемую пробу в виде индикаторной сухой смеси (ИСС), в состав которой включены все необходимые реагенты: комплексообразователь – батифенантролин, буферный компонент – гидрохлорид глицина в смеси с восстановителем – гидрохлоридом гидроксилamina, ПАВ – натрия *n*-додецилсульфат и нитрат калия.

Проведен поиск оптимального состава ИСС для определения < 0,30 мг/дм<sup>3</sup> ионов Fe (II, III) в воде, для чего были изучены зависимости коэффициентов диффузного отражения (*R*) и функции Кубелки - Мунка – *F* (*R*) сорбатов от длины волны, pH раствора и от концентрации отдельных компонентов. Кроме того, рассмотрено влияние ПАВ и времени встряхивания раствора с ППУ на полноту сорбции образующегося ионного ассоциата.

Тест-определению 0,05 мг/дм<sup>3</sup> Fe(II) не мешают (кратные количества): Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> (2000); Ni<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> – (400); Cd<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup> – (200); Cr<sup>6+</sup> – (100); V<sup>5+</sup>, Cu<sup>2+</sup> – (40); Zn<sup>2+</sup> – (20); Co<sup>2+</sup>(10); Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> – (2000); ацетат – (2000); цитрат-, тартрат-, оксалат-ионы, гуamat натрия – (10). Тест позволяет полуколичественно определять 0,015...0,30 мг/дм<sup>3</sup> ионов железа (II, III) из объёма 10 мл в течение 10 мин. Установленные предельные соотношения концентраций намного превышают ПДК для этих ионов в питьевой и природных поверхностных водах.

Для проведения визуального определения в этих тестах использованы предварительно изготовленные цветовые шкалы, построенные по растворам с известной концентрацией Fe (мг/дм<sup>3</sup>). Метрологические характеристики тест-методик найдены по схеме «введено-найденно». Сравнение результатов определения Fe (II, III) в питьевой и природной водах, полученных с помощью разработанных экспресс-тестов, с фотометрическими методами по *t*-критерию (*P*=0,95), показало, что систематические ошибки методов отсутствуют, а случайные находятся в пределах, допустимых для полуколичественных тестовых определений такого рода.

### Литература:

1. В.А. Назаренко, В.П. Антонович «Триоксифлуороны» М., 1973., 183 с.
2. Т.И. Ивкова. Индикаторная система на основе батифенантролина для экспрессного определения Fe (II,III) в воде./ Химия и технология воды. 2008, т.30, №6, С.643 - 653.



## ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ В ИССЛЕДОВАНИИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 3-АМИНОПРОПИЛКРЕМНЕЗЕМОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

*Кобылинская Н.Г., Герда В.И., Зайцев В.Н.*

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина  
e-mail: kobilinskaya@univ.kiev.ua

Кремнеземы с закрепленными аминопропильными группами нашли применение в некоторых каталитических реакциях [1], в высоко-эффективной жидкостной хроматографии [2], а также в качестве адсорбентов для выделения и концентрирования ионов металлов из раствора. Открытие упорядоченных мезопористых кремнеземов позволило значительно расширить спектр веществ способных адсорбироваться на поверхности функционализированной аминопропильными группами, в том числе и аналитических реагентов, красителей [3], лекарственных препаратов, а также некоторых биомолекул: протеины, белки и ферменты [4]. При этом иммобилизация аналитических органических реагентов часто улучшает их химико-аналитические свойства. Интерес к такого рода материалам обусловлен их уникальными свойствами – это, прежде всего, развитая удельная поверхность (до 1600 м<sup>2</sup>/г) и узкое распределение пор по размеру (от 2 до 50 нм). Понятно, что эффективность адсорбентов на основе аминопропилкремнеземов существенно зависит от доступности и реакционной способности функциональных групп. Однако, определения этих параметров на поверхности кремнезема является сложной аналитической проблемой.

В работе синтезированы и изучены моно- и бифункциональные упорядоченные мезопористые органокремнеземы (УМОК) типа МСМ-41, содержащие на внутренней поверхности каналов мезопор, соответственно, 3-аминопропильные группы и разные комбинации пропиламинных и алкильных (метильных или этильных) групп. Полученные аминсодержащие адсорбенты изучены методами рентгенофазового и элементного анализа, ИК-спектроскопии, рН-метрического и кондуктометрического титрования, а также адсорбционных измерений.

Сорбционные характеристики рассчитанные из данных изотерм ад/десорбции азота показали, что полученные моно- и бифункциональные УМОК имеют развитую площадь поверхности (от 750 до 1240 м<sup>2</sup>/г) и объем мезопор (до 1 см<sup>3</sup>/г). Содержание же аминогрупп в полученных образцах находятся в пределах 0,3-0,83 ммоль/г. При этом данные элементного анализа и кислотно-основного титрования согласуются между собой. Установлено, что адсорбционные и концентрационные характеристики бифункциональных мезопористых аминсодержащих кремнеземов значительно выше, чем для аналогичных монофункциональных образцов.

Для изучения реакционной способности функциональных групп на поверхности моно- и бифункциональных адсорбентов исследовано протонирование 3-аминопропильных групп в водной среде. Показано, что рассчитанные условные константы протолитического равновесия для моно- и бифункциональных аминсодержащих УМОК характеризуются значительно меньшими рК, чем пропиламин в растворе. При этом, процессы взаимодействия 3-аминопропильных групп с кислотой для моно- и бифункциональных УМОК различаются: протонирование монофункциональных УМОК является двухстадийным, а бифункциональных – одностадийным. Это обусловлено, присутствием на поверхности каналов мезопор двух типов 3-аминопропильных групп: свободных и участвующих в образовании Н-связей с другими группами функционального слоя поверхности. При этом, значения констант протонирования для бифункциональных аминсодержащих УМОК значительно выше, чем для монофункциональных.

Показано, что все полученные УМОК содержащие аминопропильные группы обладают высокой скоростью массообмена, вследствие чего сорбционное равновесие устанавливается очень быстро, что выгодно отличает их от многих неорганических и органических адсорбентов.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что введение гидрофобных алкильных групп в функциональный слой 3-аминопропилсодержащих адсорбентов способствует увеличению основности закрепленных аминогрупп и, следовательно, их реакционной способности вследствие уменьшения влияния на них остаточных силанольных групп.

### **Литература:**

1. X. Wang, Y.-H. Tseng, J.C.C. Chan, S. Cheng, J. Catal. 2005. V.233. P.266.
2. M. Mifune, K. Kawata, K. Tanaka, Y. Kitamura, I. Tsukamoto, M. Saito, J. Haginaka, Y. Saito, Chem.Parm.Bull. 2006. V.54. P.94.
3. A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, G.S. Vieira, L.E. Almeida J. Colloid and Interface Sci. 2007. V.309. P. 402-411.
4. H.H.P. Yiu, P.A. Wright J. Mater. Chem. 2005. V.15.P.3690.



## ИМПУЛЬСНЫЙ УЛЬТРАЗВУК В ПОЛУЧЕНИИ БЕТА-КАРОТИНА ИЗ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ

Коломиец В.В., Бакланова Л.В., \*Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.

Украинская инженерно-педагогическая академия, Днепрпетровск, Украина  
e-mail: Baklanov227@mail.ru

\*Днепрпетровский национальный университет, Днепрпетровск, Украина

Наиболее перспективным сырьем для получения качественного и дешевого бета-каротина являются соляные рассолы, содержащие одноклеточную водоросль "Dunaliella Salina" ("DS"), продуцирующую бета-каротин.

Традиционная технология получения бета-каротина из рассолов, основанная на разрушении клеток водоросли в дезинтеграторах, соосаждении выделившегося бета-каротина и осколков водоросли, содержащих бета-каротин, гидроксидом железа и экстракции его горячим (50-60 °С) растительным маслом или жиром или органическим растворителем с последующей кристаллизацией позволяет извлечь 30—40 % бета-каротина.

Ранее была разработана технология получения бета-каротина из рассолов соляных озер и бассейнов, основанная на разрушении водоросли "DS" действием высокоинтенсивного (более 12 Вт/см<sup>2</sup>) ультразвука (УЗ) низкой частоты, соосаждении бета-каротина на коллекторе – гидроксиде магния, экстракции и кристаллизации с ультразвуковой интенсификацией процесса. При этом, общий выход бета-каротина из рапы соляных озер по сравнению с ранее применяемой технологией, основанной на использовании высокоскоростных дезинтеграторов, повысился с 30-40% до 90 %. Однако, полупромышленные испытания показали, что использование низкочастотного УЗ высокой интенсивности вызывает появление вторичного инфразвука, вызывающего негативные последствия для персонала, кроме того, метод оказался малопригодным для маточных рассолов (общий выход бета-каротина был менее 50 %), вследствие высокой акустической прочности водоросли, вегетирующей в этом объекте.

Для разрушения водоросли "DS" использовали также одновременное воздействие УЗ высокой (1,0-5,0 МГц) и низкой (18-100 кГц) частот, для интенсификации процессов соосаждения, экстракции и кристаллизации бета-каротина применяли УЗ средних и высоких частот. При этом, общий выход бета-каротина по сравнению с использованием УЗ только одной частоты повысился с 50 до 90-91 %, интенсивность вторичного инфразвука снизилась в пять раз. Однако, и при этом расход электроэнергии на единицу полученной продукции оставался достаточно большим, что в условиях начавшегося экономического кризиса делает такой способ получения бета-каротина недостаточно конкурентоспособным.

Предложено для разрушения водоросли "DS" использовать импульсный двухчастотный УЗ. Установлен порядок чередования и длительность импульсов низкочастотного и высокочастотного УЗ, определены оптимальные параметры УЗ. Общий выход бета-каротина, с использованием для разрушения водоросли импульсного режима УЗ, составил 87-88%, что практически не отличается от выхода бета-каротина при использовании обычного режима двухчастотного УЗ (таблица). Расход электроэнергии при этом снизился в 2,5 раза. Способ проверен в лабораторных условиях. В настоящее время изучается влияние способа на процессы естественного воспроизводства водоросли.

Таблица 1

Сравнение способов получения бета-каротина

Проба	Введено бета-каротина в пробу, мкг	Обычный двухчастотный режим УЗ		Импульсный двухчастотный режим УЗ	
		Найдено бета-каротина, мкг	Общий выход, %	Найдено бета-каротина, мкг	Общий выход, %
1)	0	46,1	90	44,8	88
1)	30,0	73,2		71,1	
2)	0	64,9	91	63,3	87
2)	30,0	92,2		89,4	

1)- пробы отбирались в месте минимально возможного содержания бета-каротина (в середине бассейна, в глубинном слое рассола); 2) пробы отбирались в месте максимально возможного содержания бета-каротина (возле углов бассейна, в среднем слое рассола).





## ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА АВ-17×8 БАРВНИКІВ ТА ВИКОРИСТАННЯ ЇХ В АНАЛІЗІ

*Костенко Є.Є.*

Національний університет харчових технологій, Київ, Україна

В роботі представлені результати визначення оптимальних умов взаємодії Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Hg (II), Fe (III), Sn (IV), Ti (IV) і Zr (IV) з APC, КХТС, СФАЗ, СПАДНС, ЕХЧ, КО, МТС, ПКФ, ЕХЦ, ХАЗ у фазі полімерного аніонообмінника. З'ясовано, що  $pH_{opt}$  в розчині та у твердій фазі співпадають, але для твердофазних систем діапазон рН ширший, ніж у розчині. Це дало можливість підвищити селективність сорбційно-спектрофотометричних методик визначення Cu (II), Pb (II), Zn (II), і Hg (II), порівняно з фотометричними у розчині.

Враховуючи те, що за вибраних концентрацій при:  $pH > 3$  – 4 іони Fe(III), Hg (II), Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV) гідролізовані, була перевірена їх адсорбція на АВ (для Sn – 36,20%; для Ti – 19,24%; для Cd – 16,25%; для Hg – 13,50%). Для інших металів цей показник не перевищує 5 – 8%. На відміну від АВ на модифікованих сорбентах спостерігається інтенсивне вилучення досліджуваних іонів металів, що вказує на переважно хімічний характер адсорбції за рахунок комплексоутворення металів з іммобілізованими реагентами. Такий висновок підтверджується аналізом спектрів світлопоглинання  $H_mR-AB$  до і після контакту з розчинами солей металів. Більшість ізотерм сорбції належить до Н- і L-типів. Це свідчить про можливість застосування відповідних модифікованих сорбентів для концентрування іонів металів при їх низькому вмісті у розчині. Всі модифіковані сорбенти характеризуються високою спорідненістю до металів:  $k$  порядку  $n \cdot 10^5$   $dm^3/mol$ .

Дослідження залежностей швидкості вилучення металів від терміну контакту фаз показало, що більше 50,0% іонів металів вилучається в перші 20 – 40 хвилин. Для систем, де рівновага встановлюється повільніше, процес може бути прискорений дією УЗ. При цьому збільшується вилучення металу. на 5 – 26%.

Вивчення залежностей ступіню вилучення металів від об'єму розчину і маси сорбенту показало, що концентрування можливе з  $V = 50,0 - 1000,0$   $cm^3$  ( $m_c = 0,3$  г). Коефіцієнти розподілу досягають при цьому досить високих значень особливо після дії УЗ ( $n \cdot 10^5$   $cm^3/g$ ).

Порівняння модифікованих сорбентів за ефективністю вилучення металів та за ємністю дозволило визначити межі їх використання. Так для вилучення Pb (II) з 100,0  $dm^3$  води достатньо, наприклад, 1 г: APC, КХТС, ЕХЧ-АВ; Hg (II) з  $> 1000,0$   $dm^3$  води – 1 г APC, СФАЗ, ЕХЧ, КО, ПКФ, МТС, ЕХЦ, ХАЗ-АВ; Cd (II) з 500,0  $dm^3$  води – 1 г APC, КХТС, ЕХЧ, КО, ПКФ, МТС, ХАЗ-АВ, тощо.

Встановлені склад і стійкість бінарних і різнолігандних комплексних сполук, що утворюються у твердій фазі. За величинами  $Ig \beta_1$  умов були обчислені коефіцієнти селективності гетерофазних реакцій. Останні були використані для прогнозування рівня селективності твердофазних реагентів при визначенні окремих іонів. Ці дані у поєднанні з результатами вивчення оптимальних умов комплексоутворення дозволили планувати створення нових методик визначення досліджуваних металів.

Пропоновані ТФ барвники можуть бути легко синтезовані в умовах заводської лабораторії і дають можливість проводити, визначення металів у водних розчинах, що робить експеримент екологічно безпечнішим, ніж при використанні токсичних органічних розчинників.



## БИДИСТИЛЛЯТОР С МИКРОВОЛНОВИМ НАГРЕВАТЕЛЕМ

*Кукоба А.В.*

Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, Украина  
e-mail: rzh@kture.kharkov.ua

Получение бидистиллированной воды высокой чистоты является необходимым условием проведения аналитических исследований. Современный рынок научного оборудования предлагает большой выбор бидистилляторов различных производителей в достаточно широком ценовом диапазоне. Однако все эти приборы имеют ряд недостатков. Все они используют для дистилляции и охлаждения одну и ту же воду из водопроводной магистрали. В нашей водопроводной воде содержится широкая гамма органических соединений и их хлорированных производных. При перегонке многие из них в виде азеотропной смеси попадают в дистиллят, где их концентрация может значительно превышать исходную. Еще одним недостатком является размещение электрического нагревателя внутри куба, что вызывает образования вблизи его поверхности зоны повышенных температур. В этой зоне происходит пиролитическое разложение растворенных в воде соединений, сопровождаемое появлением целой гаммы новых химических продуктов, включая накипь, которая дополнительно увеличивает температурный градиент. Этот процесс приводит к появлению у дистиллята характерного запаха кипяченой воды, а образование накипи требует ее периодического удаления.

Для устранения перечисленных недостатков в разработанном бидистилляторе мы отказались от перегонки водопроводной воды – она используется только для охлаждения. Сырьем для получения бидистиллята служит минеральная вода, которая практически не содержит органических соединений. Другим важным решением было применение микроволнового излучения для нагрева воды в кубе, что исключило локальные перегревы и загрязнения воды материалом нагревателя. В процессе бидистилляции вода контактирует только с инертными в химическом отношении материалами.

Прибор собран на базе микроволновой бытовой печи и содержит два абсолютно идентичных герметичных дистиллятора, изготовленных из боросиликатного стекла. Время, необходимое для получения 1дм<sup>3</sup> бидистиллята, составляет около двух часов. Бидистиллят не имеет запаха, а его удельная электропроводность составляет около 1,6мкСм/см.

Авторы выражают благодарность УНТЦ за финансирование данной разработки, выполненной в рамках проекта №4180 (руководитель - проф. Рожицкий Н.Н.).





## АНОДИ З ДОПОВАНОГО АЛМАЗУ ДЛЯ ДЕТОКСИФІКАЦІЇ ВОДИ І ВОДНЕВОЇ ЕНЕРГЕТИКИ І

*Кукоба А.В., Музика К.М., Рожицький М.М.*

Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, Україна  
e-mail: rzh@kture.kharkov.ua

Одним із напрямків прикладного застосування електрохімії є електроліз води. Це спосіб отримання водню і кисню, а також важкої води відомий давно і базується на закономірностях катодного виділення водню і анодного виділення кисню. Електроліз води набуває особливого інтересу в зв'язку з проблемою «водневої енергетики» – використанням водню в якості джерела енергії і сировини, яка не призводить до забруднення навколишнього середовища.

Великі витрати енергії – недолік електролізу. Його здешевлення можливе за рахунок: поєднання електролізу води і електрохімічної деструкції – перетворення розчинених органічних речовин в результаті фаредейських процесів на електродах у нетоксичні продукти; використання нових електродних матеріалів, які суттєво зменшують напругу електролізу завдяки стабільності поверхні, високій провідності, низьких значень фонових струмів; використання додаткових джерел енергії. До електродів, які задовольняють даним вимогам, відносяться  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  і допований алмаз.

Для забезпечення перелічених умов нами запропоновано поєднання електролізу з очищенням води від деяких токсичних органічних домішок. Для цього використовувались електроди з легованими азотом алмазоподібними покриттями (АПП) на молібдені та скловуглеці, розроблені у Інституті фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій НАН України. Електрохімічні дослідження отриманих зразків, які проводились у водному розчині фонового електроліту  $\text{LiClO}_4$ , показали, що електроди з АПП на підкладці зі скловуглецю, мають діапазон робочих потенціалів (відносно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), в діапазоні  $-1.45 \div 1.4$  В, а на молібдені –  $-1 \div 1.25$  В. Крім того, в обох випадках фонові емнісний та адсорбційний струми значно менші ніж у скловуглецевого електрода та електрода з платини. Дані електроди мають більший час експлуатації, не утворюють токсичних іонів при електролізі води і утилізації органічних домішок, що досліджувались, а також можуть бути як анодами, так і катодами. Це істотно розширює їх застосування в сучасній екології при розробці безреагентних способів очистки і підготовки води, а також частково вирішує проблеми «водневої енергетики».

*Робота проведена за підтримки Українського науково-технологічного центру (проект № 4180, керівник проекту – д.ф.-м.н., проф. Рожицький М.М.).*



## НОВЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ДОБАВКИ "МАГНОЛИЯ" НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

*Кущевская Н.Ф., Кущевский А.Е., Воробйова Т.В., Иващенко Е.В., Горбачевский А.Н.*

Институт коллоидной химии и химии воды им.А.В. Думанского, Киев, Украина

Анемия является патологическим процессом, который характеризуется уменьшением количества эритроцитов и концентрации гемоглобина в единице объема крови и развитием гипоксии тканей организма. В структуре всех анемий удельный вес железодефицитной анемии (ЖДА) составляет 80-90%. Число людей с дефицитом железа в мире достигает 200 млн. человек (по данным ВОЗ 2005-2007 гг). В Украине заболеваемость ЖДА составляет 160 человек на 100 тыс. Суточная потребность в железе для мужчин составляет 10-20 мг, а для женщин – 20-30 мг.

В клинической практике используются в основном соли  $Fe^{2+}$  (глюконат, сульфат, фумарат, аспарагинат) в комбинации с различными препаратами.

Нами впервые создана целая серия диетических добавок "Магнолия" (торговая марка) на основе нанодисперсных частиц железа, полученных термохимическим способом [1]. В такой форме частицы на своей поверхности содержат ионизированную форму железа, которая в организме сразу включается в биохимические процессы, что было установлено экспериментально.

Проведена клиническая апробация добавок диетических «Магнолия» и их переносимость у больных с ЖДА.

Разработаны БАД:

- для детей до 18 лет (диетическая детская);
- от 18-35 лет (диетическая молодежная);
- от 35-50 лет (диетическая для расцвета жизни);
- после 50 (диетическая для зрелости).

Применение БАД "Магнолия" целесообразно назначать всем больным с синдромом ЖДА, для улучшения состояния сердечно-сосудистой системы и др.

### **Литература:**

- 1 Н.Ф. Кущевская. Физико-химические условия синтеза наноконпозиционных порошков ферромагнетиков биомедицинского назначения: Автореф.дис.д-ра техн. наук. – К., 2001. – 39 с.

## NEW BIOLOGICALLY ACTIVE ADDITIVES "MAGNOLIA" ON BASE OF NANOCOMPOSITE FERRIC POWDERS

*Kuschevskaya N.F., Kushevskiy A.E., Vorobjova T.V., Ivaschenko E.V., Gorbachevskiy A.N.*

A.V. Dumansky Institute of colloid and water chemistry, Kiev, Ukraine

The anemia is a pathological process, which is characterized by reduction of эритроцитов amounts and hemoglobin concentrations in the in unit of the blood volume and development of hypoxia гипоксии of organism issues. The specific gravity of ferricdeficit anemia in structure of all anemia (FDA) forms 80-90%. The number of the people with ferric deficit reaches 200 mln person in the world (on data of VHO in 2005-2007 years). The disease of FDA in Ukraine forms 160 persons on 100 thousands. Daily need of ferric for men forms 10-20 mg, but for women - 20-30 mg.

It is used basically salts of  $Fe^{2+}$  (glyukonat, sulphate, fumarat, asparinat) in combination with different preparation in clinical practice.

It was created by us for the first time a whole series of the dietetic additives "Magnolia" (the trademark) on base nanodispersed particles of ferric, which were got by thermochemically way [1]. The particles on the surfaces in such form contain the ionized form of ferric, which is immediately includes in biochemical processes in organism that was set experimentally.

The clinical approbation of the dietetic additives "Magnolia" and their bearableness of patients with FDA was carried out.

It Is developed biologically active additions (BAA):

- for children before 18 years (the dietetic child);
- from 18-35 years (dietetic youth);
- from 35-50 years (dietetic for bloom of the lifes);
- after 50 (dietetic for maturity).

The using of BAA "Magnolia" reasonable to up point for all patients with FDA syndrome for improvement of cardiovascular system and others.

### **Literature:**

1. Kushevskaya N.F. Physico-chemical conditions of Nanocomposite ferromagnetic powders for biomedical application. – Manuscript.



## НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА КАФЕДРЕ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

*Логінова Л.П., Бойченко А.П., Фролова А.М., Дробот А.В., Хоан Ле Конг, Едаменко Д.В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина  
e-mail: loginova@univer.kharkov.ua

С того момента, когда в статье Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер впервые был описан принцип разделения веществ в тонком слое сорбента, тонкослойная хроматография (ТСХ) стала рутинным методом разделения и идентификации веществ. Сейчас без ТСХ трудно представить работу современных лабораторий органического синтеза, фармацевтического анализа, контроля качества продуктов питания и т.п. Дальнейшее развитие ТСХ связано с использованием новых подвижных и стационарных фаз и новых способов обработки сигнала, переводящих ТСХ на уровень количественного метода анализа.

Работы кафедры химической метрологии по развитию ТСХ сосредоточены вокруг следующих задач: (i) использование в ТСХ мицеллярных подвижных фаз, их сопоставление с традиционными смесями органических растворителей, выявление преимуществ и недостатков мицеллярной ТСХ; (ii) синтез наноструктурированных сорбентов на основе силикагелей и получение монолитных слоев для ультратонкослойной хроматографии; (iii) регистрация и обработка изображений хроматографических пятен, исследование метрологических характеристик количественных определений; (iv) двумерная хроматография многокомпонентных смесей; (v) моделирование процессов в мицеллярной ТСХ.

### **Основные результаты исследований:**

(i) Метод мицеллярной тонкослойной хроматографии (МТСХ) использован для разделения *p*-гидроксibenзойной кислоты и её метилового, этилового, пропилового, бутилового эфиров (парабенов); смеси микотоксинов зеаразенона, Т-2 токсина и его метаболитов (НТ-2, Т-2 тетраола); для определения примеси 4-аминобутановой кислоты в субстанции алендроната натрия; кофеина и теобромона в биологических жидкостях. Наилучшими оказались следующие составы мицеллярных элюентов: при разделении парабенов – раствор неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ)  $1.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л Твин – 80, содержащий 0.3% (по объему) 1-пентанола; при разделении микотоксинов – раствор, содержащий Твин – 80 и катионное ПАВ цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) с молярными концентрациями  $5.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л при pH 9; при определении примеси 4-аминобутановой кислоты раствор, содержащий 0.02 моль/л ЦПХ, 0.05 моль/л Бридж 35, 5 % (по объему) этанола при pH 2; при разделении и определении кофеина и теобромона в биологических жидкостях – раствор  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л Твин – 80. Преимущества мицеллярных элюентов: значительно, в 2 и более раз, сокращается время хроматографирования и общее время анализа; упрощается длительная и многостадийная пробоподготовка биологических, объектов растительного сырья и косметических препаратов; водные растворы ПАВ малотоксичны нелетучи и невоспламеняемы.

(ii) Предложен подход к получению пластин с монолитным тонким слоем кремнезема для ультратонкослойной хроматографии. Подход включает золь-гель синтез монолитных слоев кремнезема путем кислотного гидролиза тетраэтоксисилана фтороводородной кислотой в присутствии N,N-диметилформамида, цетилпиридиний хлорида и этанола; формование монолита на подложке из стекла, предварительно обработанного матирующей смесью; высушивание. Полученные пластины с монолитным тонким слоем кремнезема успешно протестированы на примере разделения красителей и имеют следующие преимущества по сравнению с традиционными пластинами для тонкослойной хроматографии: (1) высокая скорость разделения; (2) малая длина пробега подвижной фазы - до 2 см, необходимая для полного разделения аналитов; (3) возможность регенерации и многократного использования пластин;

(iii) Проанализированы условия регистрации цифровых изображений хроматограмм с использованием планшетного сканера и коммерчески доступных программ обработки изображений. Изучена возможность использования в качестве аналитического сигнала различных характеристик изображения. Линейные градуировочные графики получены при использовании средней интегральной интенсивности хроматографического пятна. Цифровая обработка хроматограмм позволила количественно определить 4-аминобутановую кислоту в субстанции алендроната натрия с относительной погрешностью 10-15 %.

(iv) Принцип двумерной хроматографии применен для разделения смесей наиболее распространенных аминокислот, входящих в состав растительной и животной продукции. Разработаны принципы выбора сочетаний подвижных фаз для двумерного хроматографирования, определены факторы, влияющие на воспроизводимость результатов.

(v) Впервые для трактовки процессов в мицеллярной тонкослойной хроматографии использована модель Гиддинса, связывающая время хроматографирования с физико-химическими характеристиками стационарной и подвижной фазы. Изучены причины появления двух фронтов подвижной фазы и состав фронтообразующих фракций подвижной фазы.



## МОДИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ АНАЛІТИЧНИХ РЕАГЕНТІВ НЕОРГАНІЧНИМИ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ ТА ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТАМИ

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

Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара, Дніпропетровськ, Україна  
e-mail: analytcdnu@mail.ru

Пошук шляхів направлено впливу на хіміко – аналітичні властивості реагентів з метою підвищення чутливості та вибірковості визначень - одне з головних завдань сучасної аналітичної хімії. Суттєві успіхи досягнуті шляхом варіювання факторів середовища (використання поверхнево – активних речовин, організованих середовищ, неводних розчинників, різного роду додатків). Взаємодії у таких системах складні, різноманітні та недостатньо дослідженні. Многофакторність впливу середовища на частинку реагенту не дозволяє встановити внесок якого типу взаємодій – універсального або специфічного – приводить до зміни його хіміко – аналітичних властивостей та яку роль при цьому відіграє природа реагенту. Солі у реакційній системі неінертні та впливають на хімічний процес (зміна іонної сили розчину, специфічні взаємодії між іонами, утворення іонних пар).

Встановлено закономірності впливу поліелектролітів полівінілпіролідону (ПВПД) та полігексаметиленгуангідіну (ПГМГ), неорганічних електролітів та органічних розчинників ( етанол та оцтова кислота) на хіміко – аналітичні характеристики систем барвник – іон металу (за барвники вивчали триоксифлуорони та азобарвники):

1. При модифікації електролітами двокомпонентного комплексу барвник – іон металу спостерігається збільшення інтенсивності сигналу менш зарядженої форми барвника, при сумісній модифікації поліелектролітом ПВПД та неорганічними електролітами – найбільш іонізованої форми органічного реагенту. Вплив іонів електроліту визначається способом модифікації системи. При модифікації електролітом комплексу барвник- ПВПД - Me визначальний вплив мають катіони, при наявності надлишку барвника головну роль відіграють аніони. У випадку послідовної модифікації поліелектролітом та електролітом комплексу барвник – іон металу дія аніонів та катіонів однакова. Визначено, що концентрація електроліту як модифікатору знаходиться в області 0,02 – 0,40 М.

2 Встановлений синергетичний ефект при дії неорганічних електролітів та катіонного поліелектроліту ПГМГ у системах барвник — ПВПД - іон металу (барвник: фенілфлуорон (ФФ), бромпірогалоловий червоний (БПЧ), стильбазо (СБ), магнетон ІРЕА (МГ); іони металів: U, Sn, Cu, Mo, Co). При модифікації катіонним поліелектролітом ефект, як правило, перевищує дію неорганічних електролітів у 2 – 9 разів. Найбільший синергетичний ефект встановлений для системи ФФ – ПВПД - Cu незалежно від природи модифікатору (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> або ПГМГ), інтенсивність аналітичного сигналу збільшується до 10 разів.

3. При використанні органічних розчинників спостерігається збільшення інтенсивності аналітичного сигналу у 3 – 5 разів у порівнянні з водним.

4. Встановлено, що високомолекулярний ПВПД та ПВС утворюють адукти із катіонними барвниками (метиловим червоним (МЧ), кристалічним фіолетовим (КФ), сафраніном Т (СТ), нейтральним червоним (НЧ)). Спектрофотометричним методом визначено, що рК барвників зсувається у кислу область у присутності поліелектролітів. Розраховані константи зв'язування систем барвник – поліелектроліт. Як правило, значення констант зв'язування для адуктів барвник – ПВПД перевищують значення для адуктів катіонних барвників з ПВС у 100 разів.

5. Встановлена можливість використання за електродно – активні речовини у полівінілпіролідон – селективних електродах асоціатів катіонних барвників (МЧ, КФ, СТ, НЧ) з ПВПД. Вперше показана можливість використання іон – селективних електродів (ІСЕ) на основі систем ФФ – ПВПД – іон металу для визначення високомолекулярного ПВПД ( $M_r = 3,6 \cdot 10^5$ ) та іонів металів Sn(II), U (VI). Згідно з нахилами електродних функцій сконструйованих ІСЕ доведено, що ПВПД та іони Sn(II), U (VI) існують у вигляді двохзарядних часток.

6. На основі отриманих даних розроблений комплекс спектрофотометричних методик (табл.1).

Таблиця 1 – Спектрофотометричні характеристики систем на основі полівінілпіролідону та їх використання в аналізі

Система	Умови			Об'єкт	Визначуваний компонент
	$\lambda_{\max}$ , нм	pH	Інтервал лінійності, М		
ФФ- ПВПД- Cu (II)- NaCl	590	9,0 – 9,2	$(1 - 10) \cdot 10^{-4}$	Питна вода	Cu (II)
ФФ- ПВПД- Cu (II)- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	585	9,0 - 9,3	$(1 - 60) \cdot 10^{-5}$	Алюмінієвий сплав	Cu (II)
ФФ- ПВПД- U (VI) – KCl	580	9,0 -9,5	$(1 - 50) \cdot 10^{-7}$	Шахтна вода	U (VI)
ФФ – ПВПД – Sn (II)	550	5,5 – 5,8	2,0 – 5,0 *	Неогемодез	Середня мол. на маса ПВПД
СБ – ПВПД - Cu (II) – NaCl	560	7,0 – 7,3	(0,1 – 1,2) *	Неогемодез	ПВПД $M_r = 8,0 \cdot 10^3$

Примітка: \* - концентрація ПВПД у г/л.



## ТВЕРДОФАЗНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕВРОПИЯ (II) И ЕВРОПИЯ (III) ВО ФТОРИДЕ ЕВРОПИЯ

Мешкова С.Б., Тополюва З.М., Тимухин Е.В., Девятых Н.Н

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
 e-mail: s\_meshkova@ukr.net

Спектроскопические свойства ионов лантанидов (Ln) делают их практически незаменимыми в качестве активаторов люминесценции при получении материалов, успешно применяемых в различных областях науки, техники, медицины. В качестве основ оптических материалов применяют как простые неорганические соединения лантанидов, так и допированные ими различные матрицы: галогениды щелочных металлов, бораты, оксисульфиды щелочноземельных элементов, фторсодержащие основы разной природы.

В зависимости от условий синтеза и компонентов матрицы такие Ln, как Eu, Sm и Yb могут частично или полностью переходить в двухвалентное состояние и в качестве примесных ионов существенно улучшать функциональные характеристики материалов: оптические, механические, электрические, магнитные. Из всех лантанидов европий наиболее легко переходит в Eu(II) ( $E = -0,47$  В), который в растворах быстро окисляется до Eu(III). В связи с этим Eu(II) и Eu(III) совместно могут находиться главным образом в твердых соединениях – фторидах, сульфотторидах, сульфидах, а люминесцентное определение Eu(II) целесообразно выполнять неразрушающим твердофазно-люминесцентным способом.

Цель работы – определение содержаний Eu(II) и Eu(III) в его фторидах, получаемых в разных технологических условиях.

Определение 1-10% Eu(II) в  $\text{EuF}_3$  возможно проводить по спектрам диффузного отражения [1], на уровне десятых-целых процентов – титриметрическим методом [2]. Для определения Eu(II) ниже  $n \cdot 10^{-1\%}$  эти методы недостаточно чувствительны и не могут быть использованы.

Для оценки содержания Eu(II) и Eu(III) во фториде европия в идентичных условиях эксперимента была выбрана длина волны поглощаемого образцом излучения ( $\lambda = 365$  нм), практически одинаково возбуждающего люминесценцию европия в разных валентных состояниях. Регистрацию люминесценции Eu(II) проводили в участке спектра 400-500 нм, а Eu(III) – в области 570-670 нм. На основании полученных спектров находили значения интегральной интенсивности люминесценции полос: одной диффузной Eu(II) и всех полос в спектре Eu(III), а затем их отношение, отражающее массовое соотношение форм Eu(II) и Eu(III) при их совместном присутствии. Исходя из общего содержания европия (как по условиям синтеза, так и найденного комплексонометрически) по этому отношению можно рассчитать массовые доли форм Eu(II) и Eu(III).

Результаты определения разных валентных форм европия в  $\text{EuF}_3$  и  $\text{EuF}_2$  (в эквимольной смеси NaCl – KCl) представлены в таблице.

Таблица. Результаты люминесцентного определения форм Eu(II) и Eu(III) во фторидах европия, исходя из общего его содержания (I-по условиям синтеза, II-по результатам комплексонометрии).

№	Образец	$\frac{I_{\text{инт}} \text{Eu(III)}}{I_{\text{инт}} \text{Eu(II)}}$	Массовые доли Eu(III) и Eu(II), %			
			I		II	
			Eu(III)	Eu(II)	Eu(III)	Eu(II)
1	$\text{EuF}_2$ (в NaCl-KCl)	1:340	0,01	3,20	0,01	3,24
2	$\text{EuF}_3$	8.33: 1	64,92	7,79	64,89	7,79

Как видно из приведенных данных, люминесцентным методом возможно определение сотых долей процента одной валентной формы европия в присутствии другой в его фторидах, что значительно ниже минимально определяемых содержаний их титриметрическим и спектрофотометрическим методами.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан метод твердофазно-люминесцентного определения Eu(II) и Eu(III) во фториде европия с чувствительностью на уровне тысячных долей процента.

### Литература:

1. Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А. и др. // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т.62, №3 – С. 263.
2. Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Efryushina N.P. // Functional Materials. – 2001. – V.8, №2.





**ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ  
 ОГРАНИЧЕННО-ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ  
 ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

*Милукин М.В.*

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, Украин,  
 e-mail: m\_milyukin@mail.ru

В последние годы для оценки экологических рисков от поступления в поверхностные воды токсических стойких органических загрязняющих веществ (СОЗ) используются результаты изучения их распространенности, путей перемещения, степени аккумуляции и биодоступности в объектах водной среды. В Украине систематические работы в этом направлении не проводятся, главным образом, из-за отсутствия соответствующей методологии исследования, включающей химический анализ, – единой для всех объектов водной системы – воды, донных отложений, биоты, позволяющей получить достоверные и воспроизводимые результаты.

С целью оценки экологического состояния водных систем Украины разработана аналитическая методология исследования – выделение, концентрирование, идентификация и определение ограниченно-летучих органических соединений, включающих СОЗ – хлорорганические пестициды (ХОП<sup>1</sup>), полихлорированные бифенилы (ПХБ<sup>2</sup>), полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ<sup>3</sup>), в этих объектах с использованием адекватных методов пробоподготовки и современных хроматографических и хромато-масс-спектрометрических методов анализа – газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием (ГХ/ЭЗД), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с UV/VIS/FLU/REF детектированием, хромато-масс-спектрометрии (газовой хроматографии/масс-спектрометрии) (ГХ/МС) с масс-селективным детектированием (режимы SCAN и SIM), позволяющая получить достоверные и воспроизводимые результаты.

Разработаны и апробированы схемы анализа природных и питьевых вод, донных отложений и биоты бассейна Днепра и донных отложений и биоты Черного моря с целью мониторинга ХОП, ПХБ и ПАУ.

Образцы природных и питьевых вод отобраны на водопроводных станциях городов бассейна Днепра и биоты (мышечная ткань рыбы) также взяты из бассейна Днепра.

Образцы для анализа донных отложений и биоты (низший бентос) отобраны в устьях Днепра, Буга, Дуная, бухтах Балаклавы и Севастополя.

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

Для оценки надежности и правильности разработанных схем анализа, методик пробоподготовки и определения ХОП и ПХБ в воде, донных отложениях и биоте методами ГХ/МС и ГХ/ЭЗД и ПАУ методами ГХ/МС и ВЭЖХ использовали результаты анализа образцов сличительных раундов и межлабораторных проверок и стандартных аттестованных материалов – донных отложений и тканей биоты (мидий): Standard Reference Material (SRM) 1944 NIST (New York/New Jersey Waterway Sediment) и SRM 2977 NIST Mussel Tissue (Organic Contaminants and Trace Elements).

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

Новые данные относительно уровней содержания СОЗ, полученные при использовании разработанной методологии, в водных системах Украины

Объекты водной системы	Суммарная концентрация СОЗ, мкг/л (кг сухого веса)		
	ХОП	ПХБ	ПАУ
Природная вода	0,012–0,028	0,003–0,041	< 0,001
ПДК	0,5	0,5	0,2 (бенз(а)пирен)
Донные отложения	2–93 / 0,4–211	3–1976 / 4–592	30–40000 / 20–30060
Вероятный уровень воздействия	572	670	22800
Биота	1–30 / 2–43	2–31 / 2–23	<10–30 / <5
Фактор эквивалентной токсичности	140	7,9	–

<sup>1</sup> ХОП (преимущественно α-, β-, γ-, δ-гексахлорциклопексаны, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 2,4'-DDD, 4,4'-DDT);

<sup>2</sup> ПХБ (сумма изомеров и изомерно-специфический состав: три-, тетра-, пента-, гекса-, гептахлорбифенилы);

<sup>3</sup> ПАУ (16 приоритетных загрязняющих веществ, включая бенз(а)пирен)



## СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМНИХ ПЛІВОК З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕТРАЦИКЛІНУ ЯК ТЕМПЛАТУ

*Моторіна А.С., Тананайко О.Ю., Баздирєва А.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: nadzhafova@univ.kiev.ua

Яскраво виражені побічні ефекти дії тетрацикліну (Тц) на організм людини призвели до необхідності ефективного контролю вмісту цього фармацевтичного препарату у харчових продуктах, стічних водах та ґрунтах. Зазвичай, вміст Тц визначають за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з детектором - діодною матрицею (ДМ). Метод вимагає довготривалої пробо підготовки. З іншого боку, застосування сенсорних технологій дозволить заощадити час проведення аналізу за рахунок підвищення вибіркової матриці. Для таких цілей перспективним підходом є розробка чутливих елементів оптичних сенсорів на основі молекулярно імпрегнованих сорбентів.

На сьогоднішній день розробка та дослідження матеріалів, що мають просторову пам'ять молекули-темплату як у неорганічній так і органічній матриці є науковою галуззю, що швидко розвивається. Синтетичні підходи до імпрегнування речовин для створення таких матеріалів обумовлюються молекулярною структурою субстрату.

У даній роботі було досліджено сорбцію Тц гібридними плівками на основі діоксиду силіцію та поліелектролітів, синтезованими у присутності Тц, як темплату. Чистоту вихідної речовини - Тц гідрохлориду контролювали ВЕРХ- ДМ. Прозорі гібридні плівки на основі  $\text{SiO}_2$  були отримані за золь-гель технологією на поверхні скляних пластин. Як прекурсор використовували тетраетоксисилан (ТЕОС). Для покращення структуроутворення плівки під час синтезу використовували неіонну поверхнево-активну речовину – Твін 20. Речовину-темплат вводили у золь на стадії гідролізу. Оскільки при рН 2 Тц позитивно заряджений, введення іонообмінних поліелектролітів (ПЕ) (полівінілсульфокислоти-ПВСК та полістиролсульфокислоти-ПССК) у золь діоксиду силіцію ( $\text{SiO}_2$ -ПЕ) дозволило одержати гібридні плівки з катіонообмінними властивостями. Видалення темплату Тц та його адсорбцію з водних розчинів як субстрату контролювали спектрофотометрично в УФ-діапазоні.

У спектрах поглинання Тц у складі КП присутні два максимуми при 275 нм та 360 нм, що відповідають довжинам хвиль для максимумів поглинання водних розчинів Тц. Градувальний графік визначення Тц у водному розчині одержано в діапазоні концентрацій  $5 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л при  $\lambda = 340$  нм.

Було встановлено, що видалення Тц з  $\text{SiO}_2$ -ПЕ є функцією від рН середовища і проходить ефективніше при рН 7-8, за якого реагент перебуває у цвіттеріонній та аніонній формах. Кінетику видалення Тц з плівок, синтезованих у присутності Тц ( $\text{SiO}_2$ -ПЕ-Тц) досліджували різними за полярністю розчинниками. Видалення препарату з  $\text{SiO}_2$ -ПЕ найбільш ефективно проводити розчинами етанолу, час встановлення рівноваги – 90 хв. Процент видалення Тс з плівок  $\text{SiO}_2$ -ПЕ-Тц залежить від його концентрації у вихідному золі і становить 99,9% при молярному вмісті Тц у золі 0,35% по відношенню до ТЕОС. При збільшенні вмісту Тц у золі, що містив ПЕ спостерігалось утворення осаду іонного асоціату Тц-ПЕ.

Найбільш інтенсивна сорбція Тц спостерігається плівками  $\text{SiO}_2$ -ПЕ, синтезованих у присутності темплату Тц. Ступінь вилучення Тц з його  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л розчину складає 35%.

Одержані дані свідчать про перспективність синтезу плівок  $\text{SiO}_2$ -ПЕ у присутності Тц як темплату для їх подальшого застосування в аналізі дослідженого антибіотику.





## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЖОВЧНИХ ПІГМЕНТІВ

*Музика К.М., Білаш О.М., Рожицький М.М.*

Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, Україна  
e-mail: rzh@kture.kharkov.ua

Як типовий представник ендогенних гідрофобних токсинів у роботі був вивчений білірубін (жовчний пігмент), який є продуктом метаболізму еритроцитів. Електроокислення білірубіна досліджувалось на електродах зі склоуглецю і платини. За причини високої каталітичної активності платини і хемосорбції на ній органічних речовин, білірубін окислювався з помітною швидкістю.

Вивчено вплив різних параметрів на електрохімічне окислювання білірубіна в модельному розчині. Білірубін окислюється до білівердину (зеленого кольору) і далі до безбарвних продуктів.

Окислення білірубіну відбувалось практично у всій області потенціалів від 0,8 В до початку виділення кисню. Зауважимо, що швидкість електроокислення білірубіну є функцією не об'ємної, а поверхневої концентрації хемосорбованих часток.

Характер впливу рН на поляризаційні криві електроокислення білірубіну показує, що воно протікає за участі адсорбованих радикалів  $\text{OH}_{\text{Адс}}$  та інших активних форм адсорбованого кисню, що утворюються на поверхні анода в результаті розряду молекул води.

Було показано, що при підвищенні щільності струму збільшується швидкість окислення білірубіну. Зі зростанням об'ємної концентрації білірубіна критичне значення щільності струму, за якого відбувається різке зменшення виходу по струму, зростає.

Оскільки в крові 99% білірубіна перебуває в зв'язаному з альбуміном стані – вивчено вплив концентрації альбуміну на пряме окислення білірубіну. Показано, що при введенні в розчин альбумін зв'язаного білірубіну, струми окислення білірубіну різко падають. При цьому падіння струмів не пов'язане з адсорбцією альбуміну й блокуванням внаслідок адсорбції на поверхні електрода. Струми падають через зникнення з розчину речовини, що окислюється на електроді. Це свідчить про те, що молекули білірубіна, міцно пов'язані з альбуміном, екрануються ним і не піддаються окисленню.

*Робота проведена за підтримки Українського науково-технологічного центру (проект № 4180, керівник проекту – д.ф.-м.н., проф. Рожицький М.М.).*



## РАЗРАБОТКА И СТАНДАРТИЗАЦИЯ МЕТОДИК КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА СУБСТАНЦИИ МИЛДРОНАТА И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ЕЕ ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ВЭЖХ

Назарова Е.С., Вербова Ю.М.

Государственное предприятие «Государственный научный центр лекарственных средств и изделий медицинского назначения»

Милдронат (мельдония дигидрат, 3-(2,2,2-триметилгидразиний)-пропионата дигидрат) является кардиопротективным, антиангинальным, антигипоксическим, ангиопротективным средством и используется для производства лекарственных препаратов в виде раствора для инъекций и капсул [1].

Целью настоящей работы была разработка и стандартизация методик контроля качества субстанции милдроната и лекарственных форм на ее основе с использованием метода ВЭЖХ.

В соответствии с НД фирмы-производителя "Chemrio International Limited", Китай, содержание примесей в субстанции определяют методом ВЭЖХ с использованием колонки, заполненной цианосилильным силикагелем; подвижная фаза (ПФ): спирт метиловый - вода (10:90) с использованием рефрактометрического детектора или ПФ: ацетонитрил – фосфатный буферный раствор с pH 6,5 (5:95); детектирование при длине волны 205 нм. В субстанции допускается наличие суммы примесей – не более 1,0 %.

Нами была проведена апробация данной методики в следующих условиях: колонка Waters Spherisorb CNRP размером (4,6 x 250) мм, заполненная сорбентом с размером частиц 5 мкм; ПФ: спирт метиловый – вода (10:90); скорость ПФ - 0,5 мл/мин; с использованием рефрактометрического детектора и УФ-детектора при длине волны 205 нм; температура колонки – 40 °С. Было установлено, что при детектировании на рефрактометрическом детекторе предел обнаружения возможных примесей меньше, чем при УФ-детектировании, следовательно более целесообразно использовать УФ-детектор. Следует отметить, что в данных условиях коэффициент асимметрии пика милдроната был более 2,0 и эффективность хроматографической колонки - около 1500 теоретических тарелок. Данные условия хроматографирования были также апробированы на колонке SUPELCOSIL LC-NH2 размером (150x4,6) мм, с размером частиц 3 мкм. При этом были получены аналогичны результаты.

В связи с этим были проведены исследования по корректировке условий проведения определения. Удовлетворительные результаты были получены на колонке Waters Spherisorb CNRP размером (4,6 x 250) мм при использовании ПФ: спирт метиловый – 0,05 М раствор калия дигидрофосфата (10:90), скорость ПФ 1,0 мл/мин, детектирование при длине волны 205 нм. Коэффициент асимметрии пика милдроната при этом составлял около 1,3, время удерживания около 3,5 мин, эффективность хроматографической колонки около 4000 т.т. Следует отметить, что в соответствии с документацией фирмы-производителя, при использовании в качестве ПФ смеси ацетонитрил – фосфатный буферный раствор с pH 6,5 (5:95) время удерживания основного пика составляет около 3,2 мин. Однако, при указанных временах удерживания (3,2 – 3,5 мин), трудно оценить возможные продукты разложения с временами удерживания меньшими времени удерживания пика милдроната, потому дальнейшие исследования были направлены на выбор условий хроматографирования, которые обеспечили бы большее удерживание основного пика.

Проведенные исследования с использованием хроматографической колонки YMC-Pack Polyamine II, размером (150x4,6) мм, заполненной сорбентом с размером частиц 5 мкм (детектирование при длине волны 205 нм) позволили выбрать в качестве ПФ смесь: ацетонитрил – 0,05 М раствор калия фосфорнокислого однозамещенного (75:25), при скорости - 1,0 мл/мин и температуры колонки - 30 °С. При этом время удерживание пика милдроната составило около 9,5 -10,0 мин, что достоверно позволяет определять пики с временами удерживания меньшими времени удерживания основного пика. В методику введены следующие условия пригодности хроматографической системы: эффективность хроматографической колонки, рассчитанная для пика мельдония дигидрата на хроматограммах раствора СО милдроната, должна быть не менее 2000 теоретических тарелок; относительное стандартное отклонение, рассчитанное для площади пика милдроната на хроматограммах раствора СО милдроната, должно быть не более 2,0 %; коэффициент асимметрии пика, рассчитанный по пику милдроната на хроматограммах раствора СО милдроната, должен быть не более 2,0.

Выбранные условия хроматографирования и были положены в основу методики определения посторонних примесей в субстанции милдроната и в таких лекарственных формах на основе данной субстанции, как раствор для инъекций и капсулы, а также методик количественного определения действующего вещества в данных лекарственных препаратах. Проведенная валидация данных методик подтвердила их корректность и соответствие принятым критерия приемлемости [2].

### Литература:

1. Регистр лекарственных средств России. Энциклопедия лекарств. Изд. 17-е / Гл. ред. Вышковского Г.Л. - М.: РЛС-2009. - 1440 с.
2. Руководство по валидации методик анализа лекарственных средств / Под ред. Н.В. Юргеля, А.Л. Младенцева, А.В. Бурдейна и др.; Разработчики В.Л. Багирова, А.И. Гризодуб, Т.Х. Чибилев и др. – М.: Фармацевтическая промышленность, 2007. – 58 с.



## ОБ ЭКСПРЕСС-ОПРЕДЕЛЕНИИ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОКАРБОКСИЛАЗЫ, ПРЯМЫМ ВИСМУТАТНЫМ МЕТОДОМ

Гудзенко Л.В., Панталер Р.П.

НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, Харьков, Украина  
e-mail: gudzenko@isc.kharkov.com

При разработке нового способа получения конденсированной фосфорной кислоты (КФК)—упариванием фосфорной кислоты в микроволновом поле — для выбора мощности микроволнового поля и времени его действия, выбора качественного и количественного состава КФК с максимальным содержанием пиродифосфорной кислоты необходимо контролировать, в частности, общее содержание фосфора. Полученная КФК использовалась в качестве начального продукта при получении лекарственной субстанции кокарбоксилазы гидрохлорида, которая является пиродифосфорным эфиром тиамина (витамин В<sub>1</sub>).

Важнейшей частью аналитической процедуры при определении общего содержания фосфора в КФК является переводение всех форм фосфора в ортоформу, что в значительной степени определяет правильность и длительность анализа. Все конденсированные оксикислоты в разбавленных растворах гидролизуются до ортофосфорной кислоты. Скорость гидролиза сильно зависит от концентрации кислот, температуры, и др. Для перевода всех форм фосфора, содержащихся в КФК, в ортофосфаты мы использовали азотную кислоту. В последнее время для интенсификации физико-химических процессов в качестве источника энергии широко используется микроволновое излучение. Существенное влияние на протекание химических процессов оказывает градиент нагрева, который при микроволновом воздействии значительно выше, чем при обычно используемом термическом. Протекание химических реакций, например гидролиз неорганических соединений, под действием микроволнового излучения и термического нагрева может быть различным. Изучена полнота перевода всех форм фосфора в КФК в ортоформу в открытой системе с использованием нагрева на электроплитке и микроволновой системы закрытого типа. Микроволновую кислотную обработку образца выполняли при помощи системы MDS—2000 производства SEM Corporation, США. В микроволновом поле азотной кислоты на переводение всех составляющих фосфора в ортоформу необходимо в 2,5 раза меньше, чем в открытой системе. Кислотная обработка КФК проводилась в микроволновой печи в течение 55 мин при 60 % от мощности печи (630 Вт). Давление постепенно составляло 20, 40, 60, 80, 80 psi (1 psi=0,068 атм.).

Известные точные методы при определении больших содержаниях фосфора слишком продолжительны, а быстрые фотометрические методы в дифференциально-фотометрическом варианте недостаточно точны из-за 250-кратного разбавления анализируемого раствора. Для определения общего содержания фосфора в КФК использован прямой висмутатный метод. В азотнокислой среде фосфат-ионы количественно осаждаются нитратом висмута в виде  $\text{BiPO}_4$ . Было установлено, что прямое титрование можно проводить при кислотности анализируемого раствора с pH 0,5-1,7 в присутствии одной из индикаторной смеси: метилтимоловый синий (I) и метиленовый голубой, (I) и индигокармин, (I) и толуидиновый голубой. В процессе титрования образующийся  $\text{BiPO}_4$  флотируется на поверхности раздела вода/хлороформ. По точности прямой висмутатный метод не уступает весовому магнезиальному, объёмному фосфоромолибдатному методам, позволяет определять в растворе большие содержания фосфора (в пересчёте на  $\text{P}_2\text{O}_5$  около 31 мг). Достигнутая точность определения  $\text{P}_2\text{O}_5$  в конденсированной фосфорной кислоте арбитражными и разработанной висмутатной методиками представлена в таблице. Без этапа пробоподготовки прямым висмутатным методом возможно определение ортофосфатов в КФК.

Образец	Форма фосфора	Найдено $\text{P}_2\text{O}_5$ , % (n=4 9, p=0,95)					
		Весовой метод	$s_r$	Фосфоромолибдатный метод	$s_r$	Прямой висмутатный метод	$s_r$
КФК 1	«общий форфор»	76,8±0,2	0,002	76,6±0,2	0,003	76,7±0,2	0,003
КФК 1	ортофосфат	25,9±0,2	0,011			26,0±0,2	0,007



## ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДОФОСФАТА СТРУКТУРЫ ДОУСОНА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ И ОКИСЛИТЕЛЕЙ

*Петрушина Г.А., Вишник А.Б., Цыганок Л.П.*

Днепропетровский национальный университет им О.Гончара, Днепропетровск, Украина  
e-mail: galinka83@gmail.com

Гетерополианионы (ГПА) структуры Кеггина широко используются в аналитической химии для количественного определения широкого круга соединений и элементов. Использование соединений с другой структурой ограничено, в том числе, вследствие недостаточной изученности их химико-аналитических свойств. ГПА структуры Доусона ( $P_2M_{18}O_{62}^{6-}$ , где  $M=Mo^{VI}, W^{VI}$ ) являются более сильными окислителями, чем ГПА структуры Кеггина, что позволяет значительно расширить число определяемых соединений. Реакция ГПА структуры Доусона с большим числом восстановителей и окислителей происходит мгновенно или сильно ускоряется по сравнению с кеггиновскими ГПА. Обратимость окислительно-восстановительных реакций с ГПК дает возможность определять не только восстановители, а также и окислители.

Индивидуальность и структура синтезированных ГПК ( $(NH_4)_6P_2M_{18}O_{62}$  подтверждена элементным анализом, ИК-спектрами, ЯМР на ядрах  $^{31}P$ . Одним из результатов проведенного исследования является известный вид спектров поглощения гетерополисиней (ГПС) в видимой области, что помимо прочего может быть использовано как удобный способ доказательства чистоты этих реагентов.

Показано, что результатом реакции ГПА  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  (18-МФК) с аскорбиновой кислотой (АК) являются в недостатке восстановителя двухэлектронная ГПС (ГПС-2), а в избытке четырехэлектронная (ГПС-4). Степень восстановления установлена сравнением со спектрами ГПС, полученными при электрохимическом восстановлении и титровании перманганатом калия. На кривой молярных отношений АК/18-МФК получены четкие перегибы, также отвечающие образованию ГПС-2 и ГПС-4. При электролизе возможно образование и шестизлектронной сини, но она является неустойчивой вследствие быстрого окисления растворенным кислородом. В электронных спектрах максимум основной полосы поглощения смещается от 790 нм при pH 4,0 до 720 нм при pH 2,0. Выше и ниже этих значений существуют соответственно полностью дву- и депротонированная формы. Для ГПС-4 —  $\lambda = 680$  нм и плечо при 900 нм. Молярный коэффициент поглощения ГПС-2 составил  $1,15 \cdot 10^4$ , а ГПС-4 —  $2,1 \cdot 10^4$  моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$ .

Определению АК не мешают большие избытки нитрата, гидразина (на холоду), сульфита, тиомочевины, ионов меди. Реакция с цистеином и другими соединениями, содержащими тиольную группу, проходит в течение нескольких секунд. В то же время для реакций с другими соединениями — полифенолами, катехоламинами характерна замедленная кинетика образования ГПС. Существенным преимуществом предложенного реактива по сравнению с кеггиновскими ГПА и такими общераспространенными аналитическими формами как Fe(II)-фенантролин или Cu(I)-батокупроин является то, что даже большие избытки оксикислот не влияют на определение. Это позволило использовать методику для анализа напитков, содержащих большие количества лимонной кислоты. Разработаны методики определения АК в напитках, соках (ананасовый, апельсиновый, свежеприготовленные соки из апельсина и лимона) и фармацевтических препаратах, витаминах с пределом обнаружения 0,03 мг/л, градуировочный график линеен в интервале концентраций  $5 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л ( $l = 5$  см). Правильность полученных результатов подтверждена стандартной методикой, использующей титрование 2,6-дихлорфенолиндофенолом, а также близостью полученных результатов определения АК в фармацевтических препаратах к значениям, указанным производителями.

Для определения  $NO_2^-$  оптимальной аналитической формой является ГПС-4. Восстановление этим веществом происходит намного быстрее, чем при использовании ГПС-2. При взаимодействии ГПС структуры Доусона с  $NO_2^-$  наблюдается уникальная стехиометрия 1:3, поскольку продуктом восстановления являются ионы аммония. Поэтому наклон градуировочного графика соответствует молярному коэффициенту для косвенного определения нитрита  $3,0 \cdot 10^4$  моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$ . Реагент ГПС-4 для определения нитрита предложено готовить путем нагревания смеси, в которой молярное соотношение гидразин-18-МФК составляет 2:1. Скорость реакции сильно зависит от кислотности. В отличие от реакции с АК реакция лучше использовать сильноокислительную среду 0,1-1 моль/л. Градуировочный график линеен в интервале концентраций  $4 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Методика применена для анализа смесей нитрит – нитрат с использованием предварительного восстановления нитрата на кадмиевом редуторе. Проверка мешающего влияния ряда анионов и катионов позволила рекомендовать методику для анализа природных вод на содержание нитритов. Правильность результатов контролировалась при помощи метода диазотирования с реактивом Грисса.



**ВИКОРИСТАННЯ ДЕЯКИХ О,О'-ДИГІДРОКСОЗАМІЩЕНИХ АЗОБАРВНИКІВ ДЛЯ  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ Sc(III)**

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

Львівський національний університет ім. І. Франка, Львів, Україна  
e-mail: pysarevska\_s@mail.ru

Еріохром червоний В (ЕЧВ), еріохром синьо-чорний R (ЕСЧR), еріохром чорний Т (ЕЧТ) та кальцес (КЛС) належать до класу азобарвників, які містять дві гідроксо-групи в орто-положеннях до азогрупи. Таке їх розташування забезпечує високу реакційну здатність барвників і сприяє утворенню міцних хелатних сполук при взаємодії з іонами металів, що має велике значення для розроблення методик аналізу.

З літератури відомо лише, що ЕЧТ утворює зі Sc(III) комплексну сполуку і використовується для його спектрофотометричного визначення. Ми дослідили електрохімічну поведінку ЕЧВ, ЕСЧR, ЕЧТ та КЛС у присутності іонів Sc(III) і використали їх для вольтамперометричного визначення металу.

ЕЧВ, ЕСЧR, ЕЧТ та КЛС – електроактивні речовини і відновлюються на ртутному крапельному електроді (р.к.е.). Характер їх відновлення є різний. Це залежить від структури азобарвника. При взаємодії з іонами Sc(III) утворюють комплексні сполуки (КС), про що свідчить зміна забарвлення розчину барвників при додаванні іонів металу і зміни в електронних спектрах поглинання реагентів. На полярограмах ЕЧВ, ЕСЧR, ЕЧТ та КЛС у присутності іонів Sc(III) в широких межах рН (табл.) реєструються додаткові катодні піки Р', які, як ми вважаємо, відповідають відновленню лігандів з утворених КС. Прямолінійне зростання сили струму піків Р' із збільшенням концентрації іонів металу дозволяє кількісно визначати Sc(III). Метрологічні характеристики наведені у таблиці, обчислені при рН<sub>lmax</sub>, коли спостерігалась максимальна сила струму піку Р'.

*Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення Sc(III) з деякими о,о'-дигідроксозаміщеними азобарвниками*

Реагент	Межі рН виникнення піку Р'	рН <sub>lmax</sub>	Рівняння графіка	C <sub>n</sub> , М	R
ЕЧВ	5,5–9,5	8,0–8,6	$I=0,10+0,78 \cdot 10^5 C_{Sc(III)}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,9959
КЛС	3,8–11,8	8,2–9,0	$I=1,66+2,01 \cdot 10^5 C_{Sc(III)}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,9989
ЕСЧR	3,5–8,0	5,6	$\Delta I^*=-0,15+3,52 \cdot 10^5 C_{Sc(III)}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,9930
ЕЧТ	2,3–9,4	6,0–6,5	$I=-0,02+2,67 \cdot 10^5 C_{Sc(III)}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,9989

\*– пік комплексної сполуки Р' співпадає за потенціалом з одним з піків незв'язаного барвника, тому вимірювали різницю між силою струму піку Р' і силою струму піку вільного барвника.





## ПРИСКОРЕНА ПРОБОПІДГОТОВКА БІОМЕДИЧНИХ ОБ'ЄКТІВ

Саввич О.В., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А.

Дніпропетровський національний університет, Дніпропетровськ, Україна

Для практичної розробки експресних методик аналізу необхідно вивчення ефекту впливу різних енергетичних полів на швидкість протікання прободготовки і можливості використання їх при проведенні аналізу біомедичних проб.

Показано, що ефективність застосування енергетичних полів та різних окислювачів при проведенні прободготовки визначається фізичним станом проб. Це дозволило систематизувати останні і встановити доцільність використання конкретного виду дії при проведенні того або іншого етапу аналізу кожного виду зразків (рідкі, м'які, тверді). Встановлено, що при багатоелементному аналізі рідких зразків (кров та її фракції) обробки проб ультразвуком протягом 15 хвилин достатньо для досягнення максимальної константи швидкості розкладання зразків крові і переводу всіх елементів в мінераліат. Підібрано оптимальні параметри ультразвукової дії: інтенсивність 3,23 Вт/см<sup>2</sup>, частота 22 кГц, час 15 хв.

Встановлена прискорююча дія ультразвуку при мінералізації проб м'яких тканин, підібрані оптимальні параметри (інтенсивність 1,32 Вт/см<sup>2</sup>, частота 22 кГц; час – 5-7 хв). Методику прискореної прободготовки апробовано при визначенні вмісту хімічних елементів в м'яких біомедичних зразках методами атомно-абсорбційної і атомно-емісійної спектроскопії.

Існуюча схема прободготовки твердих біомедичних проб має дещо інший вигляд: додаються два порівняно тривалих етапа – очищення і сушка. Вперше показана ефективність застосування дії ультразвуку невеликої інтенсивності для очищення поверхні зразків від усіх видів забруднень зі збереженням цілісності поверхневих шарів проб.

Показана доцільність інтенсифікації етапу сушки біомедичних проб за рахунок впливу мікрохвильового випромінювання (МХВ). Математичний опис кінетики сушки в умовах накладання потужності МХВ показує, що при лімітації зовнішньої дифузії вологи з поверхні проб процес протікає за рахунок внутрішньої вологи проб, в їх поверхні відкриваються нові канали, збільшуючи поверхню зразка, що впливає на процес мінералізації. Встановлено, що використання мікрохвильового випромінювання дозволяє не тільки скоротити час сушки зразків, але і зменшує час їх мінералізації. Слід зазначити, що прискорити сушку можливо також за рахунок проведення процесу у вакуумі. Розроблена і випробувана вакуумна установка для сушки поверхні твердих біомедичних зразків.

Показано, що сумісна дія окислювачів різної природи і фізичних полів значно прискорює повне руйнування органічної матриці проб.

Розроблена схема прискореної прободготовки визначення хімічних елементів в твердих біомедичних зразках з комбінованою дією енергетичних полів при поетапному використанні ультразвуку і мікрохвиль: УЗ очищення, МВ сушка і УЗ мінералізація, що дозволило значно скоротити загальний час аналізу і збільшити розкриття досліджуваних проб.

Таким чином запропоновано новий підхід до використання енергетичних полів на стадії прободготовки біомедичних об'єктів усіх видів, що значно зменшило час аналізу (табл.1).

Таблиця 1. Доцільність та ефективність використання високоенергетичних полів при прободготовці біомедичних проб

Етап прободготовки	Параметри дії полів	Час проведення етапу, хв	Час проведення етапу за стандартною методикою, хв
Рідкі біомедичні проби			
Мінералізація	Дія УЗ: інтенсивність 3,28 Вт/см <sup>2</sup> , частота 22 кГц	40	60-120
М'які біомедичні проби			
Мінералізація	Дія УЗ: інтенсивність 1,2–1,32 Вт/см <sup>2</sup> , частота 22 кГц, час – 3 хв	30-40	60-120
Тверді біомедичні проби			
Очищення	Дія УЗ: інтенсивність 1,2–1,31 Вт/см <sup>2</sup> , частота 22 кГц, час – 4–5 хв	5-10	15-60
Сушка	Дія МХВ: потужність – 150 Вт, час – 15-20 хв	15-20	300-600
Мінералізація	Дія УЗ: інтенсивність – 2,41 Вт/см <sup>2</sup> , частота 22 кГц, час 5-7 хв	60	60-120



## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 11-МОЛИБДОВИСМУТОФОСФАТА

Свинаренко Т.Е.<sup>1</sup>, Вишникин А.Б.<sup>1</sup>, Скленарова Х.<sup>2</sup>, Солих Г.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Днепропетровский национальный университет им О.Гончара, Днепропетровск, Украина

<sup>2</sup> Фармацевтический факультет Пражского университета, г. Градец Кралове, Чешская республика  
e-mail: tanya-es@ukr.net

Основными недостатками существующих методик определения аскорбиновой кислоты (АК) с использованием гетерополикомплексов (ГПК) как реагентов является медленная скорость протекания таких реакций и недостаточно высокая селективность по отношению к полифенолам, неорганическим восстановителям типа сульфита, ионов Fe(II), Cu(II) и другим веществам. Показано, что более эффективным реагентом является металлзамещенный гетерополианион формулы  $PbMo_{11}O_{40}^{6-}$  (МВФК). Впервые разработан простой метод синтеза гуанидиниевой соли этого ГПК. Формула и состав вещества установлены методами элементного анализа, электронной, ИК- и <sup>31</sup>P ЯМР спектроскопии.

Результатом реакции МВФК и АК является двуэлектронная гетерополисинь (ГПС) формулы  $H_2PbMo_2^V Mo_9^VI O_{40}^{6-}$  с максимумом поглощения при 710 нм ( $\epsilon = 6,0 \cdot 10^3$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>). Методы молярных отношений и изомолярных серий указывают на то, что даже в избытке АК двуэлектронная ГПС является единственным продуктом восстановления. Восстановление МВФК АК максимально в интервале pH 1,4-2,1. При более высоких значениях pH разности редокс-потенциалов окислителя и восстановителя недостаточно для смещения равновесия в сторону ГПС. При pH < 1,4 МВФК претерпевает кислотный гидролиз. В избытке ионов висмута(III) и молибдата из МВФК образуется четырехэлектронная ГПС неизвестной формулы с двумя атомами висмута в ГПК. Спектр последней совпадает со спектром ГПС, образующейся в стандартном методе определения фосфора(V) ( $\lambda_{max} = 720$  нм,  $\epsilon = 1,55 \cdot 10^4$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>), основанном на восстановлении 12-молибдофосфата АК в присутствии ионов Bi(III) или Sb(III).

Реакция восстановления проходит быстро, в течение 5-7 минут при комнатной температуре и мгновенно при температуре раствора выше 40 °С. Показано, что данный реагент является практически специфическим для определения АК. Мешающее влияние оказывают только вещества, в состав которых входит тиольная группа (цистеин). Не мешают большие избытки катехоламинов (адреналин, метилдопа), нитрита, сульфита, меди(II), железа(II), а также восстанавливающих сахаров, тиосульфата, мочевой кислоты, парацетамола и других веществ. Лимонная кислота в концентрации выше 10<sup>-3</sup> М разрушает комплекс. Сероводород и вещества, содержащие сульфидную группу (тиамин, витамин B<sub>1</sub>) образуют интенсивно окрашенный желтый комплекс, что было использовано для разработки высокоселективных методик определения этих соединений.

Реакция МВФК и АК была реализована в спектрофотометрическом варианте и при создании автоматизированной методики в проточной системе (FIALab 3000, USA). Впервые для определения АК применен метод последовательного инъекционного анализа Sequential Injection Analysis (SIA). По сравнению с проточно-инъекционным анализом в SIA обеспечивается более лучшее смешивание потоков аналитов и реагентов за счет использования возможности реверса потока. Метод полностью автоматизирован и управляется при помощи компьютерной программы, что позволяет легко перестраивать систему от определения одного вещества к другому. Используются малые объемы реагента и аналита (<0,1 мл), поскольку вещества необходимы только для обеспечения протекания реакции, а поток реагентов или раствора носителя может быть остановлен.

Предел обнаружения СФ и SIA методик составляет 0,4 мг/л при использовании 1 см кюветы и снижается для СФ метода до 0,05 мг/л в случае применения кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптимальные значения pH 1,6±0,1, объемы реагента и АК 80 и 140 мкл, скорость несущего потока раствора кислоты с pH 1,6 20 мкл/с. Время пребывания в реакционной спирали (holding coil) 90 с. Для более лучшего перемешивания с целью устранения появления двойных пиков использовано двукратное изменение направления потока носителя, после смешивания АК и МВФК в реакционной спирали. Производительность метода 15 определений/час. Методика характеризуется широким интервалом линейности градуировочного графика 1-90 мг/л. Методики использованы для анализа соков и фармацевтических препаратов. Для большинства объектов анализа, там, где это было возможно, правильность методик была доказана сравнением с результатами, полученными стандартным методом, использующим титрование 2,6-дихлорфенолиндофенолом. Найденные значения содержания АКУ в фармацевтических препаратах совпадают со значениями, указанными производителями.



## ІОННІ АСОЦІАТИ 12- МОЛІБДОГЕРМАНАТУ ТА 12- МОЛІБДОСИЛІКАТУ З АСТРАФЛОКСИНОМ – НОВА АНАЛІТИЧНА ФОРМА ВИЗНАЧЕННЯ $\text{Si}^{\text{IV}}$ , $\text{Ge}^{\text{IV}}$

Селіванова Т.В., Вишнікін А.Б., Циганок Л.П.

Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара, Дніпропетровськ, Україна  
e-mail: vit-ro@mail.ru

Контроль за вмістом мікродомішок Силіцію(IV) у високочистих водах, які використовуються у напівпровідниковій промисловості і при виробництві чистих речовин, у мережевій воді тепло- та атомних електростанцій потребує розробки високочутливих і селективних методик визначення, у тому числі спектрофотометричних і візуально-тестових. Існує потреба в достатньо швидких та надійних методах визначення Германію у природних та промислових матеріалах, продуктах харчування, косметичних засобах з вмістом його на рівні від  $10^{-6}$  до 10%. Відомі методики визначення цих елементів не завжди задовольняють потреби у визначенні їх мікрокількостей у різноманітних об'єктах. Існуючі методики ані з використанням окиснених, ані відновлених форм гетерополіаніонів (ГПА) не задовольняють сучасним вимогам. Перспективним є подальший розвиток методик, які використовують іонні асоціати з органічними барвниками (ОБ).

Запропоновано як аналітичну форму визначення Силіцію(IV) і Германію(IV) використовувати іонні асоціати (ІА) їх молібденових ГПА з катіонними барвниками поліметинового ряду. На відміну від трифенілметанових та родамінових барвників реакції ГПА Si(IV) і Ge(IV) з поліметиновими барвниками висококонтрастні і призводять до значних змін у спектрі. У спектрі розчинів ІА з'являється нова інтенсивна смуга поглинання з  $\lambda_{\text{max}}(\text{IA})$  біля 580 нм. Реакція проходить миттєво, отримана оптична густина розчину є стабільною у порівняно широкому інтервалі кислотності, концентрацій молібдату та барвнику.

Реакцію утворення ІА проводять у два етапи, оскільки оптимальні кислотності утворення вихідного ГПА і ІА суттєво відрізняються. 12-молібдосилікат при кімнатній температурі утворюється в залежності від рН на протязі від 10 хв до 1 год, причому при рН 1,8-3,0 переважно утворюється  $\beta$ -ізомер, а до рН 4,0-4,5  $\alpha$ -ізомер ГПА структури Кеггіна. Показано, що при рН 1,6-2,0 ГПА Германію(IV) утворюється дуже швидко. Важливо, що далі, приймаючи до уваги тільки швидкість утворення ГПА, реакція утворення ІА з ПБ проходить однаково. Це також сприяє отриманню надійних і точних результатів визначення. Для вибіркового утворення ІА треба проводити вторинне підкиснення. Тільки у інтервалі кислотностей 0,3-0,5 моль/л за сірчаною кислотою можна позбутися впливу паралельного утворення ІА з ізополімолібдат-іонами.

Мінімальна необхідна концентрація молібдату для утворення ГПА Ge(IV)  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Втім краще застосовувати більш високі концентрації молібдату, оскільки при цьому значно збільшується інтервал кислотностей, де ГПА отримується повністю. Ці інтервали складають: при концентрації молібдату  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л – рН 1,8-2,3;  $2,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л – рН 1,6-2,6;  $3,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л – рН 1,6-4,2. Незважаючи на те, що у розчині залишається великий надлишок іонів барвнику, оптична густина контрольного розчину при вимірюваннях у максимумі відхилення від адитивності не перевищувала 0,1 ( $l = 5$  см).

Проведенням реакції у більш кислому ніж для фосфат-іонів середовищі в значному ступені вдалося позбутися їх заважаючого впливу. Додатково можна суттєво збільшити селективність до фосфат-іонів аж до 500-кратного надлишку, застосовуючи маскування тартратною кислотою. Вперше знайдено, що за рахунок більш високої кислотності та швидкості реакції утворення 12-молібдогерманату визначення Германію можливе у присутності іонів Силіцію до їх 5-кратного надлишку.

ІА ГПА Ge(IV) і Si(IV) відрізняються високою стійкістю. Серія молярних співвідношень астрафлорсин/ГПА має чіткий перетин, який відповідає заряду ГПА і формулі ІА як  $(\text{AF})_4\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Розрахована константа стійкості іонного асоціату  $4 \cdot 10^{26}$ . Розроблені високочутливі і селективні методики визначення Ge(IV) і Si(IV). Молярні коефіцієнти поглинання та  $C_n$  склали  $1,25 \cdot 10^5$  моль $^{-1}$  л см $^{-1}$  і  $4 \cdot 10^{-8}$  моль/л для Ge(IV) та  $1,8 \cdot 10^5$  моль $^{-1}$  л см $^{-1}$  і  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л для Si(IV) відповідно.

Методику визначення силікат-іонів апробовано на зразках вод різних типів: мінеральних, артезіанських, водопровідній та дистильованій. Вміст силікат-іонів у дистильованій воді у активній формі, в якій Si(IV) може вступати в реакцію з молібдат-іонами, не перевищує  $5 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Після випаровування відбувається перехід в активну форму, і в такому разі, вміст силікат-іонів оцінюється величиною  $(2-3) \cdot 10^{-7}$  моль/л. За виключенням дистильованої води вміст силікат-іонів у інших типах вод був перевірений застосуванням методики, заснованої на утворенні гетерополісіні. Для доказу селективності і правильності результатів визначення Германію запропонованою методикою були застосовані стандартні зразки руд. Результати аналізів додатково підтверджені аналізом за методикою, яка використовує фенілфлуорон.



## ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТУАЛЬНОГО И ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ЗАПАЛА ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ УКРАИНЫ

Смитюк Н.М., Чмиленко Т.С., Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А.

Дніпропетровський національний університет імені О. Гончара, Україна  
e-mail: analytcdnu@mail.ru

Земельные ресурсы являются главным достоянием Украины. Почвы являются трудновозобновимым природным ресурсом, обладающим плодородием, центральным связующим звеном биосферы, главным источником получения продуктов питания, жизнеобеспечения и жизнедеятельности человека, средой обитания и источником существования растительного и животного мира, первоосновой экономического и социального развития, благосостояния общества. Состояние почв оказывает воздействие на окружающую среду и природные ресурсы, уровень экономического развития и социального развития государства, здоровье населения. Поэтому контроль за состоянием почв, количеством и видовым составом загрязнителей является актуальной задачей не только для агрохимии, но и для аналитической химии, так как от правильности проведения анализа загрязненных почв и воспроизводимости получаемых результатов в большей степени зависит выбор мероприятий по очистке и восстановлению техногенно загрязненных почв.

Почвы Украины разнообразны по составу и строению, набору основных и сопутствующих компонентов, различны по своим физическим и физико-химическим свойствам, что в целом обуславливает особенности и продолжительность анализа. При проведении анализа почв одной из основных стадий является стадия пробоподготовки, длительность которой можно сократить введением физического воздействия (ультразвук (УЗ), микроволнового излучения, фотолиза, радиолиза и т.д.) для разрушения органической составляющей почв и ускорения массообменных процессов.

Ультразвук использован на стадии пробоподготовки почв различных типов при получении почвенных вытяжек и для полной минерализации. В качестве объектов анализа выбраны почвы: черноземы обыкновенный и оподзоленный, бурая лесная, лессированная коричневая и делювиальная, в которых методом атомной абсорбции определяли содержание Cd, Pb, Zn, Cr, Mn, Ni в почвенных вытяжках и после проведения валового анализа. Обработка ультразвуком проводилась на ультразвуковых диспергаторах УЗДН-1 и УЗДН-1 М с набором магнестрикционных излучателей, обеспечивающих излучение в диапазоне частот 18-47 кГц. Аппаратурные возможности этих приборов позволили проводить обработку растворов в диапазоне интенсивностей 1,47-5,07 Вт/см<sup>2</sup> со временем воздействия от 1 до 15 мин. Оптимальные параметры УЗ воздействия подобраны для каждого типа почвы.

Для оценки степени техногенного загрязнения почв Cd, Pb, Zn, Cr, Mn, Ni различных генетических типов использовали выход элементов в вытяжку, т.е. содержание, например, потенциального запаса определяемых элементов в 1,0 М HCl вытяжке, выраженное в процентах от валового содержания. Известно, что в незагрязненных почвах доля подвижных форм тяжелых металлов от их валового содержания не превышает 2-5 %.

При рассмотрении кинетики процесса извлечения подвижных форм элементов в почвенные вытяжки были сняты зависимости изменения выхода элементов от времени ультразвукового воздействия, а также от времени встряхивания на ротаторе в случае использования агрохимической методики получения вытяжки. Полученные зависимости можно описать уравнением  $\frac{dW}{dt} = k_s (W_s - W_t)$ , где  $k_s$  – константа скорости растворения элементов в данном растворителе;  $W_s$  – максимально возможная степень извлечения элемента в данный растворитель;  $W_t$  – степень извлечения элемента при обработке ультразвуком в присутствии выбранного растворителя в течение  $t$  мин. Рассчитаны значения  $k_s$  и  $W_s$  для всех тяжелых металлов во всех использованных растворителях, а также эти значения в случае получения почвенной вытяжки встряхиванием на ротаторе в течение 1-60 мин (табл. 1).

Таблица 1. Максимальный выход ( $W_s$ ) кадмия и никеля в 1,0 М раствор HCl и константы их растворения ( $k_s$ ), рассчитанные для различных типов почв.

Тип почвы	Чернозем обыкновенный		Чернозем оподзоленный		Бурая лесная		Лессированная коричневая		Делювиальная		
	УЗ	АХ	УЗ	АХ	УЗ	АХ	УЗ	АХ	УЗ	АХ	
Cd	$W_s, \%$	34,36	62,86	65,33	81,19	47,82	42,34	79,8	69,63	38,26	34,63
	$k_s$	0,16	0,001	0,23	0,03	0,33	0,05	0,47	0,05	0,34	0,10
Ni	$W_s, \%$	77,66	35,33	45,72	59,09	37,55	38,68	64,65	63,63	43,29	43,89
	$k_s$	0,13	0,007	0,19	0,02	0,32	0,05	0,43	0,07	0,35	0,06

Анализ результатов показал, что при использовании ультразвука для получения вытяжек константа скорости извлечения значительно выше, чем при встряхивании на ротаторе, то есть величина  $k_s$  зависит от способа получения вытяжки и природы элемента.

Применение ультразвука на стадии получения почвенных вытяжек для оценки потенциального и актуального запаса подвижных форм тяжелых металлов сокращает время анализа в 10-12 раз. При этом наблюдается выход элементов на уровне агрохимической методики.

При оценке уровня загрязнения почв тяжелыми металлами установлено, что практически во всех почвах происходит избыточное накопление кадмия и никеля, канцерогенных и токсичных элементов, отрицательно влияющих на процессы жизнедеятельности различных организмов.



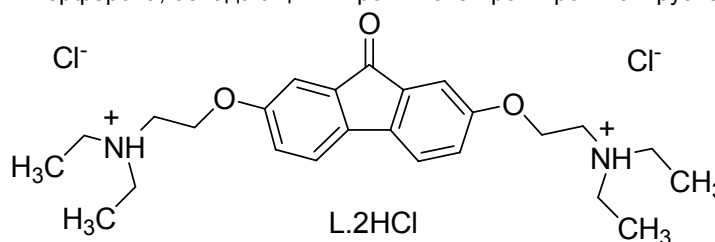


## РАСТВОРИМОСТЬ И КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ ТИЛОРОНА В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ

Спинул В.В., Желтвай И.И.

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, Одесса, Украина  
e-mail: zselvay@mail.ru

Тилорон – 2,7-бис-[2-(диэтиламино)этокси]флуорен-9-он дигидрохлорид (L.2HCl) – известный пероральный индуктор интерферона, обладающий широким спектром противовирусной активности.



Механизм его фармакологического действия точно не установлен. Наличие в структуре тилорона потенциальных комплексообразующих групп указывает на возможность его комплексообразования с различными молекулами биогенного происхождения. Для исследования этих процессов необходима информация о растворимости и кислотно-основных характеристиках данного препарата.

Тилорон хорошо растворим в воде, однако количественные характеристики растворимости его основания отсутствуют. Такие данные необходимы для определения кислотно-основных свойств тилорона методом pH-потенциометрического титрования на этапе выбора водно-органической смеси, в которой хорошо растворяются как молекулярная, так и ионизированная формы тилорона. Методом встряхивания (shake flask method) определен профиль растворимости L при различных соотношениях вода – метанол и показано, что удовлетворительная растворимость основания тилорона ( $S > 0,001$  моль/л) наблюдается при содержании метанола не менее 50 об%.

Константы протонирования ( $\lg K_1$ ,  $\lg K_2$ ) тилорона в водно-метанольных растворах с содержанием спирта 50 и более об% были определены методом pH-потенциометрического титрования с использованием функции образования Бьерума. Экстраполяцией на нулевое содержание метанола по Ясуда-Шедловски найдены "водные" значения соответствующих констант.

Установлено, что третичные атомы азота диэтиламиногрупп эквивалентны и их кислотно-основные свойства изменяются в соответствии со статистическим фактором. Построена диаграмма распределения различных форм тилорона в зависимости от pH. Показано, что при физиологических значениях pH тилорон находится в форме двухзарядного катиона.

Полученные данные позволяют оптимизировать условия спектрофотометрического определения тилорона, выбор подвижных фаз при исследовании соответствующих лекарственных форм методами ТСХ и ВЭЖХ, а также объясняют особенности профилей растворимости таблеток препарата "Амиксин".





## КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ МИЦЕЛЛЯРНЫМИ ГИДРОТРОП-ИНДУЦИРОВАННЫМИ ФАЗАМИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

*Старова В.С., Щербина М.Г., Куличенко С.А.*

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина  
e-mail: Starova\_V@univ.kiev.ua

Концентрирование микроколичеств фармацевтических препаратов способствует увеличению чувствительности существующих методов анализа. Альтернативой классической экстракции органическими растворителями является мицеллярная экстракция фазами на основе неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения. Перспективностью мицеллярно-экстракционного концентрирования фармацевтических препаратов обусловлена способностью фазы ПАВ эффективно извлекать органические субстраты, возможностью получения высоких коэффициентов абсолютного концентрирования при использовании небольших объемов пробы, а также хорошей сочетаемостью с рядом физико-химических методов определения. Однако, необходимость нагревания системы ограничивает возможности применения фаз НПАВ для концентрирования лабильных субстратов. Частичное преодоление недостатка достигается применением низкотемпературных вариантов мицеллярной экстракции при использовании НПАВ с низкой температурой помутнения или введением в систему добавок электролитов и гидротропов.

Альтернативой мицеллярной экстракции фазами НПАВ также могут выступать низкотемпературные фазовые переходы в растворах ионных ПАВ (ИПАВ). Формирование фаз ИПАВ происходит при охлаждении мицеллярных растворов до температуры ниже точки Крафта, а также при добавлении электролитов и органических растворителей. Использование фаз ИПАВ для концентрирования и разделения фармпрепаратов может способствовать повышению эффективности метода концентрирования благодаря соединению электростатических и гидрофобных взаимодействий.

В работе установлено, что в присутствии гидротропов (алифатических и ароматических монокарбоновых кислот и спиртов) температура фазообразования в растворах додецилсульфата натрия (ДДСН) понижается. Добавки электролита, наоборот, повышают температуру фазообразования. При этом в двухкомпонентных системах ДДСН-электролит и ДДСН-гидротроп формируются кристаллические осадки большого объема, что отображается на значении абсолютного коэффициента концентрирования. Однако, при совместном присутствии электролита и гидротропа в системе формируется высоковязкая жидкая фаза небольшого объема. Перспективностью использования трехкомпонентной системы ДДСН-NaCl-гидротроп для концентрирования органических субстратов была подтверждена на примере модельных субстратов с разным зарядом и гидрофобностью – трифенилметановых красителей, цвиттер-ионных реагентов и сульфопталеиновых индикаторов. Показано, что высокогидрофобные позитивно заряженные органические реагенты наиболее полно (>99%) извлекаются мицеллярными фазами ДДСН. Установлено, что в ряду солюбилизационной эффективности мицеллярных фаз на основе ДДСН наиболее оптимальной по степени извлечения органических субстратов, коэффициенту абсолютного концентрирования и температурным условиям получения является фаза ДДСН модифицированная салициловой кислотой.

Система ДДСН-NaCl-HSal была проверена на целесообразность использования для концентрирования фармацевтических препаратов. В работе исследовано распределение ряда фармацевтических препаратов с разной степенью гидрофобности, структурой и зарядом. Установлено, что наиболее эффективно в модифицированную фазу ДДСН извлекаются позитивно заряженные субстраты, такие как алкалоиды и гидрохлориды органических оснований (дротаверина, новокаина, лидокаина и др.). Кроме этого, высокогидрофобные фармацевтические препараты кислотной природы (незаряженная форма) также практически полностью экстрагируются в мицеллярную фазу ДДСН. Так, степень извлечения молекулярных форм индометацина и ибупрофена при pH=2 составляла >99%. На основе полученных данных была разработана модель, позволяющая рационально прогнозировать степень извлечения гидротроп-модифицированными мицеллярными фазами ДДСН каждого конкретного препарата.

Разработаны эффективные методики мицеллярно-экстракционного концентрирования папаверина и ибупрофена из водных растворов, а также из физиологических жидкостей. Данные методики концентрирования органических субстратов легко совмещаются с разными физико-химическими методами определения, что способствует созданию высокочувствительных гибридных методов анализа фармацевтических препаратов.



## ЗОЛЬ- ГЕЛЬ КАПСУЛЬОВАНІ БІОМОЛЕКУЛИ ЯК АКТИВНІ ЕЛЕМЕНТИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ

*Тананайко О.Ю., Рожанчук Т.С., Мазуренко Е.О, Папроцька Ю. В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
e-mail: nadzhafova@univ.kiev.ua

Одним з актуальних напрямків сучасної аналітичної хімії є розробка чутливих елементів безмедіаторних біохімічних сенсорів для контролю об'єктів довкілля, харчових та біологічних об'єктів. Як активний компонент в таких сенсорах широко застосовують іммобілізовані білкові молекули- ферменти, перевагою яких є висока чутливість та селективність по відношенню до субстрату. Перспективними матрицями, що міцно утримують макромолекули модифікатора у своїй структурі, і в той же час, забезпечують конфірмаційну рухливість капсульованих біополімерів, є плівки на основі діоксиду силіцію, одержані за золь-гель технологією. Такі плівки просто синтезуються, легко наносяться та міцно закріплюються на поверхні твердих носіїв – трансд'юсерів, можуть багаторазово використовуватися. Варіювання умов синтезу та процедури нанесення плівок на тверду підложку забезпечує необхідну топографію та товщину плівкового покриття, що важливо для оптимізації аналітичного відгуку одержаного сенсорного елементу. Особливо перспективно застосовувати такі плівки як модифікатори поверхні електродів в амперометричних сенсорах. Відомо, що гемопротейнові білки – гемоглобін та міоглобін в іммобілізованому стані проявляють пероксидазну активність. Присутність ферум- порфіринового угруповання дозволяє їх легко контролювати електрохімічно. Фермент глюкозооксидаза, широко застосовується в біосенсорних елементах, але, як правило, за участю медіаторів електронів, через значну віддаленість електрохімічно активного флавін аденін динуклеодинового угруповання (ФАД) від поверхні білкової молекули.

В представленій роботі оптимізовано умови золь-гель модифікування пірографітового, вуглеситалового та скло вуглецевого електродів біокомпонитними плівками на основі діоксиду силіцію, та білків класу гемопротейнів – гемоглобіну, міоглобіну, а також глюкооксидази. Розглянуто можливості аналітичного застосування таких електродів без використання медіаторів.

Золь-гель синтез плівок проводили шляхом кислотного гідролізу тетраетил ортосилікату. В отриманий золь в якості структуруючих добавок вводили молекули поверхнево-активних речовин: катіонний ПАВ – цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) чи неіонний ПАВ- Tween 20 або Triton X-100. Перед нанесенням на поверхню електроду в золь вводили розчини відповідних білків а також наночастинки золота. Плівки отримували за методами "dropping", "spin-coating", або за методом електрогенерації. В останньому випадку поєднували електрохімічний та золь-гель процес. Методом атомно-силової мікроскопії доведено, що в усіх випадках на поверхні електродів утворюється однорідна тонка плівка. Суттєвий вплив на структурні характеристики плівки дає метод електрогенерації. При цьому утворюється найбільш рівномірне та тонке покриття товщиною  $100 \div 200$  нм. Регулюючи величину та час накладання потенціалу на електрод, що модифікується, можна направлено впливати на товщину і структурні характеристики плівки.

Методом циклічної вольтамперометрії показано, що капсульовані у плівках білки електрохімічно активні. На катодних і анодних ділянках вольтаперограми наявні піки при потенціалах  $E_k = -0,3$   $E_a = -0,2$ , що характерно для окисно-відновної пари  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ферум-порфіринового угруповання досліджених протеїнів. На вольтаперограмі електроду, модифікованого глюкозооксидазою, спостерігаються анодні і катодні піки ФАД/ФАДН<sub>2</sub>, що свідчить про достатню близькість молекул глюкозооксидази до поверхні електроду. Досліджено вплив природи і концентрації структуруючих добавок і наночастинок золота на величину і стабільність аналітичних сигналів електродів, модифікованих біокомпонитними плівками. Показано, що найбільш оптимальним є введення в золь  $SiO_2$  0,02 моль/л ЦТАБ та наночастинок золота.

Капсульовані гемо протеїни (гемоглобін та міоглобін) мають електрокаталітичні властивості по відношенню до розчиненого у воді кисню. На основі вуглеситалового електроду, модифікованого гемоглобіном розроблено експресну методику визначення розчиненого у воді кисню, що характеризується достатньою селективністю та відтворюваністю одержаних результатів. Методика використана для визначення кисню у водах різної природи. Запропоновано методику визначення інгібіторів гемоглобіну, зокрема противірусного препарату рімантадину. Методику застосовано для визначення добавок рімантадину в модельних розчинах, у крові та слині. Розроблено методику експресного безмедіаторного визначення глюкози за допомогою скло вуглецевого електроду, модифікованого гемоглобіном та глюкозооксидазою. Діапазон лінійності градуовального графіку знаходиться в межах 0,08-1 ммоль/л.

Сформульовано узагальнюючі рекомендації та показана перспективність модифікування вуглецевих електродів біокомпонитними плівками на основі  $SiO_2$  та білкових молекул.



## ІОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРОГЕНВІСНИХ БІОАКТИВНИХ СПЛУК

Толстенко Ю.В., Стекленъов А.Л., Ткач В.І.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна  
e-mail: tkachVI@ukr.net

Робота присвячена комплексним дослідженням взаємодії органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду (окситетрациклін, ізоокситетрациклін, метациклін, тетрациклін) та оптичних ізомерів ефедрину (ефедрин, псевдоефедрин) з гетерополіаніонами структури Кеггіна  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ,  $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$  інструментальними методами аналізу. Антибіотики знайшли широке застосування в медицині для боротьби з багатьма інфекційними хворобами, а також у ветеринарії, для лікування й профілактики інфекційних захворювань тварин та як стимулятори росту сільськогосподарських тварин; у рослинництві для профілактики бактеріальних і грибкових захворювань рослин; у харчовій промисловості при консервуванні різних харчових продуктів. Тетрациклінові антибіотики також виявилися найефективнішими препаратами при зберіганні свіжого молока. Найбільш поширеними методами ідентифікації і кількісного визначення антибіотиків є хроматографічні методи. Також, при визначенні тетрациклінів використовують люмінесцентні методи. Основним недоліком цих методів є складність та висока вартість обладнання і реагентів, а також довготривалість аналізу.

По будові молекули та фармакологічній дії ефедрин є близьким до препаратів групи адреналіну і є адреноміметичним лікарським засобом. Як відомо, ефедрин – активний інгредієнт багатьох дієтичних пігулок та добавок. До складу харчових біоактивних добавок, як правило, входять екстракти ефедри з 8-процентним вмістом ефедринних алкалоїдів. Дія оптичних ізомерів ефедрину подібна до дії амфітамінів: має сильну стимулюючу дію на центральну нервову систему і серце; викликає прискорене серцебиття і аритмію, підвищує кров'яний тиск. У відповідності до Постанови Кабінету Міністрів України від 06.05.2000, №770 "Про затвердження переліку наркотичних засобів, психотропних речовин і прекурсорів" ефедрин віднесений до прекурсорів, обіг яких обмежено і стосовно яких встановлюються заходи контролю, так як синтетичні психоактивні речовини (меткатинон, катинон, метамфетамін) отримують шляхом окиснення перманганатом калію в кислому середовищі ефедрина, псевдоефедрина. Процеси ідентифікації та кількісного аналізу оптичних ізомерів ефедрину в лікарських засобах та в експертних об'єктах проводять з використанням специфічних якісних реакцій, УФ-, ІЧ-спектроскопії, тонкошарової та газової хроматографії. Фармакопейна методика визначення ефедрину методом нейтралізації в середовищі льодяної оцтової кислоти в присутності солей окисної ртуті (титрант – хлорна кислота, індикатор – кристалічний фіолетовий) характеризується низькою чутливістю (100-120 мг ефедрину на один аналіз) та низькою селективністю. Важливим питанням аналізу є підвищення селективності методів, що дозволить визначати оптичні ізомери ефедрину в сумішах в присутності синтетичних психоактивних речовин. Таким чином, методики фармакопейного та криміналістичного дослідження ефедрину та його похідних, припускають якісний та кількісний аналіз з використанням недостатньо чутливих хімічних та складних у виконанні інструментальних методів. Тому, актуальними проблемами аналітичної хімії і криміналістичної експертизи є процеси ідентифікації та кількісного аналізу оптичних ізомерів ефедрину в лікарських засобах та в експертних об'єктах з використанням специфічних якісних реакцій та інструментальних методів аналізу. Значно перспективніше використання електрохімічних методів аналізу (іонометрія та амперометрія), які поєднують такі аналітичні параметри як чутливість і селективність з експресністю, доступністю та невисокою вартістю обладнання.

В даній роботі проведено аналітичний моніторинг кількісного визначення вмісту антибіотиків тетрациклінового ряду та ізомерів ефедрину в промисловій продукції, лікарських засобах та в експертних об'єктах амперометричним та іонометричним методами за допомогою іонселективних електродів. Значно полегшує вирішення цієї задачі використання як аналітичних реагентів гетерополіаніонів (ГПА) структури Кеггіна, різноманітні хімічні властивості яких вигідно відрізняють їх від традиційних органічних протиіонів електродноактивних речовин (ЕАР) при розробці іонселективних електродів (ІСЕ).

Досліджена взаємодія гідрохлоридних солей антибіотиків тетрациклінового ряду (окситетрациклін, ізоокситетрациклін, метациклін, тетрациклін) та ізомерів ефедрину (ефедрин, псевдоефедрин) з гетерополіаніонами структури Кеггіна:  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ,  $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$  методами УФ-, ІЧ-спектроскопії та амперометричного титрування, що дає змогу використовувати дану реакцію як аналітичну в амперометричному титруванні, а малорозчинний продукт цієї реакції з іонно-асоціативним характером зв'язку між ГПА і органічним катіоном досліджуваної речовини – як електродноактивну речовину пластифікованих мембран при розробці іонселективних електродів, оборотних до визначуваного органічного катіона. Вивчені умови синтезу малорозчинних в воді і добре розчинних в мембранних розчинниках-пластифікаторах сполук органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду та ізомерів ефедрину з гетерополіаніонами структури Кеггіна  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ,  $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ . Методами УФ-, ІЧ-спектроскопії та амперометричного титрування підтверджено асоціативний характер взаємодії та співвідношення макрочасток реагуючих речовин. Розроблені нові ІСЕ, оборотні до органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду та ізомерів ефедрину та досліджені їх електродні характеристики. Розроблені методики амперометричного та прямого потенціометричного визначення гідрохлоридних солей антибіотиків тетрациклінового ряду (окситетрациклін, ізоокситетрациклін, метациклін, тетрациклін) ефедрину та псевдоефедрину в лікарських субстанціях, лікарських формах та реальних об'єктах експертно-криміналістичної експертизи, які відрізняються чутливістю ( $10^{-5}$  моль/л), селективністю, експресністю та точністю.



## СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА ДЛЯ ГРУППОВОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

*Трофимчук А.К.<sup>1</sup>, Андрианова Е.Б.<sup>2</sup>, Лещенко В.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт биокolloидной химии имени Ф.Д. Овчаренко Национальной академии наук Украины, Киев, Украина  
e-mail: aktrof@svitonline.com

Известно, что извлечение ионов металлов из растворов комплексобразующими сорбентами на основе кремнезема – один из наиболее перспективных методов концентрирования микроэлементов. Использование сорбционных методов разделения и концентрирования элементов определяет поиск и разработку новых типов сорбентов. Широкие возможности открываются с применением супрамолекулярных сорбентов, в которых закрепление органического реагента на поверхности силикагеля происходит через промежуточный слой полимерных молекул, например молекул полигексаметиленгуанидин хлорида (ПГМГХ).

Избирательность и эффективность сорбентов определяется, прежде всего, наличием в поверхностном слое сорбента функционально-аналитических групп. Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) известна как общий неспецифический групповой реагент, образующий устойчивые координационные соединения более чем с 20 металлами.

Целью настоящей работы было получение нового супрамолекулярного сорбента на основе силикагеля, импрегнированного полигексаметиленгуанидином, с функциональными группами ЭДТА для группового концентрирования тяжелых и цветных металлов.

Установлены оптимальные условия синтеза силикагеля с импрегнированным полигексаметиленгуанидином (СГ-ПГМГ) и изучена последующая сорбция на его поверхности этилендиаминтетраацетата натрия (СГ-ПГМГ-ЕДТА). Максимальное извлечение ЭДТА из раствора на поверхность СГ-ПГМГ наблюдается в области рН 2,7-3. При последующем увеличении кислотности происходит резкое уменьшение сорбции ЭДТА, что связано с его переходом в менее растворимую этилендиаминтетрауксусную кислоту. Время установления сорбционного равновесия при извлечении ЭДТА из растворов не превышает 15 минут. Изотермы сорбции этилендиаминтетраацетата натрия можно отнести к L-типу, что свидетельствует о химической природе взаимодействия СГ-ПГМГ с ЭДТА. Максимальная сорбционная емкость по ЭДТА, рассчитанная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 0,05 и 0,04 ммоль/г при рН 3 и 4, соответственно. Десорбция этилендиаминтетраацетата с поверхности СГ-ПГМГ-ЭДТА начинается при рН 3 и происходит количественно при использовании 0,5 М растворов HCl и HNO<sub>3</sub>, что делает возможным легкую десорбцию с поверхности СГ-ПГМГ-ЭДТА сорбированных металлов с их последующим определением в элюате.

Изучены сорбционные характеристики супрамолекулярного сорбента с функциональными группами этилендиаминтетраацетата по отношению к ионам меди(II), никеля(II), цинка(II), кобальта(II), кадмия(II) и свинца(II) в статических и динамических условиях. Максимальное извлечение ионов металлов происходит при рН 3-6. При этом степень сорбции меди(II), никеля(II), свинца(II) и цинка(II) составляет более 99 %, степень извлечения кобальта(II) и кадмия(II) достигает 95 %. Время установления сорбционного равновесия в статических условиях не превышает 5 минут. Исходя из данных изотерм сорбции на поверхности СГ-ПГМГ-ЭДТА образуются комплексы состава М:ЭДТА=1:1. Данное соотношение идентично составу комплексов металлов с этилендиаминтетраацетатом натрия, образующихся в водных растворах. Установлено, что скорость пропускания растворов в динамических условиях не должна превышать 1 мл/мин. В зависимости от содержания ионов металлов пропускаемый объем анализируемого раствора можно изменять в широких пределах от 25 до 250 см<sup>3</sup>. Количественная десорбция сорбированных ионов осуществляется 10 см<sup>3</sup> 1 М HNO<sub>3</sub> или 1 М HCl (в отсутствие ионов свинца) в течении 10 мин или при скорости пропускания раствора менее 1 мл/мин.

Известно, что ЭДТА образует устойчивые комплексы с катионами кальция и магния, содержащимися в природных водах в концентрациях, на несколько порядков превышающих исследуемые металлы. Установлено, что при значениях рН 3-4 извлечению меди(II), никеля(II), цинка(II), свинца(II), кадмия(II) и кобальта(II) в динамическом режиме не мешают указанные щелочноземельные металлы при их суммарной концентрации, не превышающей 0,2 г/л.

Проведенные исследования положены в разработку сорбционно-атомно-абсорбционного определения цветных и тяжелых металлов в природных водах.





## ПРИЧИНЫ, ОБУСЛАВЛИВАЮЩИЕ ТРУДНОСТИ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДИК НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

*Трофимчук А.К.\*, Лосев В.Н.\*\*, Гудыма Н.В.\**

\*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина  
e-mail: aktrof@svitonline.com

\*\*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Красноярск, Россия

Среди большого разнообразия сорбентов, предлагаемых для концентрирования микроколичеств элементов, особую роль заслуживают химически модифицированные кремнеземы (ХМК), так как они обеспечивают высокие скорости сорбционного равновесия и возможности элюирования сорбированных элементов. Немаловажную роль играют также отсутствие явления набухания, собственной окраски и люминесценции. Благодаря этому на основе ХМК создано значительное количество методик определения элементов гибридными либо комбинированными методами, которые являются уникальными по своей селективности и чувствительности. Это обуславливает необходимость решения последующей задачи – проведение их аттестации с целью практического применения в рутинном анализе различных объектов.

Основные трудности при метрологическом обеспечении указанных методов состоят в плохой воспроизводимости свойств синтезированных ХМК. Нами изучены основные причины этого явления. С этой целью рассмотрена сорбция металлов на синтезированных нами ХМК с различной степенью заполнения поверхности кремнеземами с функциональными комплексообразующими аминопропильными ( $\text{NH}_2\text{-C}$ ) и меркаптопропильными группами ( $\text{SH-C}$ ), и такие же сорбенты, у которых "свободная поверхность" заполнена пропильными группами ( $\text{NH}_2 : \text{Pr-C}$  и  $\text{SH} : \text{Pr-C}$ ).

В результате исследований, а также анализа литературных данных показано что:

1. Вариирование концентрации поверхностных групп, как кислотного ( $\text{SH-C}$ ,  $\text{SH} : \text{Pr-C}$ ) так и основного характера ( $\text{NH}_2\text{-C}$ ,  $\text{NH}_2 : \text{Pr-C}$ ) ведет к изменению их протолитических свойств, а значит и их сорбционной способности по отношению к определенным элементам.
2. Важным фактором, влияющим на комплексообразующие свойства образующихся ХМК, являются их геометрические параметры (размеры пор): при этом может изменяться не только их сорбционная активность, но и состав образующихся поверхностных комплексов.
3. При условиях, когда концентрация привитого лиганда значительно больше концентрации сорбированного элемента (именно такие условия являются предметом аналитических задач), степень сорбции металла тем выше, чем выше концентрация привитого лиганда на ХМК.
4. ХМК с максимальной поверхностной концентрацией являются оптимальными для достижения низких пределов определения элементов при использовании сорбционно-молекулярно – спектроскопических методов анализа.
5. В случае образования смешаннолигандных комплексов, для достижения низких пределов обнаружения элементов поверхностная концентрация привитых лигандов должна быть минимальной.

По всей видимости, изложенные выше факторы являются основной причиной, влияющей на воспроизводимость сорбционных и аналитических свойств ХМК, что создаёт определенные трудности их метрологического обеспечения.

Полученные экспериментальные результаты еще раз подтверждают наше мнение о нецелесообразности определения констант устойчивости поверхностных комплексов, не зависимо от выбранной физической модели для их расчета.





## ІОННІ АСОЦІАТИ АЦИДОФТОРОКОМПЛЕКСУ БОРУ З ОСНОВНИМИ БАРВНИКАМИ В ЯКОСТІ АКТИВНИХ РЕЧОВИН ТЕТРАФТОРБОРАТ-СЕЛЕКТИВНИХ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ

Фершал М.В., Студеняк Я.І., Кушнір Л.М.

Кафедра аналітичної хімії, Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна  
e-mail: maximfershall83@mail.ru

В останні роки пошук та дослідження нових активних речовин для виробництва сенсорної техніки стає одним із пріоритетних напрямів аналітичної хімії. Це зумовлено недосконалістю існуючих хімічних сенсорів, що зумовлено насамперед їх недостатньою селективністю, коротким терміном експлуатації та не завжди належними метрологічними характеристиками. Як відомо, природа активної речовини в поєднанні з властивостями та природою матриці сенсора є визначальними у формуванні характеристик сенсорної системи. Особливо актуальним є напрямок розробки сенсорів для таких елементів, визначення яких з використанням сучасних фізико-хімічних методів аналізу лімітується низкою чутливістю, а в ряді об'єктів взагалі неможливе в зв'язку з матричними ефектами проби. До переліку таких „важких” з точки зору аналітичної хімії елементів відносять бор, оскільки придатні для практики методи його визначення характеризуються рядом недоліків і проблем, пов'язаних із: використанням складного і коштовного обладнання (АЕС-ІЗП, нейтронно-абсорбційний), концентрованої сульфатної кислоти (фотометрія з куркуміном та антрахінонами), токсичних екстрагентів (екстракційно-фотометричні з основними барвниками), низькими швидкістю утворення забарвлених сполук та стійкістю в часі (азометин Н та Н-резорцин).

Ацидофторокомплекс бору в якості аналітичної форми знайшов використання в екстракційно-фотометричних методах з основними барвниками, іонній хроматографії та потенціометрії. Необхідність використання токсичних екстрагентів, спеціального посуду і низька селективність в екстракційно-фотометричних методиках, та проблема підбору елюента у іонній хроматографії завадили широкому використанню даних методів на практиці. Іонометрія з використанням  $\text{BF}_4^-$ -селективних електродів не вважається популярним методом для визначення бору у природних зразках в основному через обмежену, а в ряді випадків нез'ясовану селективність комерційно-доступних ІСЕ котра на пряму залежить від властивостей електроактивної речовини. В літературі описано використання іонних асоціатів тетрафторборат іону з основними барвниками трифенілметанового ряду, четвиринними амонієвими солями, нітроном, тетрафенілфосфонієм та фенантролінамі заліза, нікелю та кобальту в якості електроактивних речовин  $\text{BF}_4^-$ -селективних електродів. Але нажаль основними їх недоліками є короткий термін експлуатації, вузькі межі робочого діапазону рН, та високі значення межі виявлення. Тому метою нашого дослідження став пошук та розробка нових електроактивних матеріалів для  $\text{BF}_4^-$ -селективних мембранних електродів, та нових іонометричних методик, які володіють покращеними метрологічними характеристиками.

Шляхом зливання водних розчинів основного барвника та тетрафторборату амонію в еквівалентних кількостях, було отримано іонні асоціати ціанінових барвників різних класів (похідних 1,3,3,-триметил-3Н-індолю, бензтіазолу, 2- і 4- хіноліну, стирилового і карбоціанінового) з тетрафторборат іоном у твердому вигляді. На основі отриманих асоціатів виготовлені пласифіковані мембранні електроди, кращими з яких за своїми характеристиками виявилися електроди на основі іонних асоціатів тетрафторборату з барвниками стирилового ряду. Підбір матриць різної природи (ПВХ виробництва різних фірм, силікон-графітовий порошок, полістирол, епоксидна смола) показав, що найкращою матрицею є ПВХ в широких межах ступені полімеризації. Серед поширених пластифікаторів різної природи тільки використання о-нітрофенілоктилового етеру дало змогу виготовити мембрани з довгим часом експлуатації в зв'язку з його низькою леткістю. Найкращими метрологічними характеристиками володіють сенсори з складом мембрани 3:33:64 мас % ІА, ПВХ та о-НФОЕ відповідно. Вивчення впливу кислотності середовища на відгук розроблених сенсорів показало, що робочий рН діапазон експлуатації електродів залежить від протолітичних характеристик основних барвників використаних для синтезу іонних асоціатів. Так електрод на основі ІА стирилового барвника з  $\text{pK}_{\text{прот}} = -1,7$  зберігає близьку до теоретичної чутливість в середовищі 6 М сульфатної кислоти. Методом змішаних розчинів визначено коефіцієнти потенціометричної селективності розроблених електродів стосовно багатьох катіонів, аніонів, ацидофторокомплексів інших елементів та деяких поширених маскуючих реагентів. Селективність розроблених сенсорів не поступається відомим комерційно-доступним електродам, а в ряді випадків перевищує їх.

Розроблені ІСЕ характеризуються близькою до теоретичної електродною функцією Нернста ( $55 \pm 3$  мВ/декада), межею виявлення  $0,5-1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л та часом життя більше 18 місяців. Дрейф потенціалу становить  $<1$  мВ на добу а час відгуку лежить в межах 10-30 с. Придатність електродів до вимірювання активності  $\text{BF}_4^-$  в кислих середовищах, дала змогу дослідити кінетику утворення фторборату за різних умов та оптимізувати процес утворення  $\text{BF}_4^-$  із борної кислоти. З використанням нового електроду розроблено ряд методик іонометричного визначення бору у мінеральних та морських водах, силікатних матеріалах та ґрунтах. Проведено внутрілабораторну валідацію розроблених методик визначення бору, та порівняння отриманих результатів з стандартним методом (фотометрія з азометином-Н), яка показала, що методики характеризуються правильністю, надійністю, робастністю, високою селективністю, широкими інтервалами визначуваності вмістів ( $10^{-1}-10^{-5}$  моль/л) та відтворюваністю в межах  $\text{Sr} = 0,03-0,10$ .



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА(V) В ВИДЕ ИОННЫХ АСОЦИАТОВ АСТРАФЛОКСИНА ИЛИ ДИИНДОДИКАРБОЦИАНИНА С 12-МОЛИБДОФОСФАТОМ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Хлынцева С.В., Вишник А.Б.*

Днепропетровский национальный университет им О.Гончара, Днепропетровск, Украина  
e-mail: khlyntseva@yahoo.com

Полиметиновые красители (ПК) оказались чрезвычайно удобными реагентами для определения элементов, выступающих в роли ц.а. гетерополикомплексов (ГПК). С их использованием удалось разработать простые, быстрые, высокочувствительные методики определения фосфора(V) и его форм. В отличие от широко используемых трифенилметановых и родаминовых красителей в случае использования ПК при образовании ионного ассоциата (ИА) в спектрах поглощения в видимой области происходят резкие изменения в спектрах поглощения. Это позволяет обойтись без отделения избытка красителя и значительно упростить определение. К сожалению, спектр ИА уширен по сравнению со спектром ПК и общая интенсивность его падает. Наличие избытка красителя не позволяет проводить измерения в максимуме поглощения ПК, приводит к высокому поглощению холостого опыта, не дает возможности использовать некоторые другие варианты определений. Предложено три новых способа определения фосфора(V), основанные на образовании ИА ГПА с ПК.

Первый основан на окислении избытка красителя, не прореагировавшего с ГПА, при помощи подходящего окислителя. Селективное обесцвечивание свободного красителя объяснено изоляцией ИА от окисления в мицеллах. Окисляться способны только те ПК, в структуре которых имеется достаточно длинная полиметиновая цепь  $(-CH=CH-)_n$ ,  $n \geq 2$ . Окисление ванадатом проходит медленно и заканчивается за 10-15 минут, но в отличие от окисления церием(IV) или бихроматом более воспроизводимо. Перманганат окисляет и краситель в составе ИА. Спектр ИА содержит уширенные полосы и не имеет ярко выраженного максимума. Молярный коэффициент ИА при 600 нм составил  $1,86 \cdot 10^5$  моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>, предел обнаружения  $1,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

Второй подход основан на люминесцентных свойствах ПК. Взаимодействие ГПА с ПК приводит к тушению флуоресценции. При концентрациях ГПА выше  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л в спектрах люминесценции наблюдается дополнительный максимум, обусловленный рассеянием света на частицах осадка ИА. Зависимости от концентраций красителя, ГПА имеют максимумы, связанные с образованием частиц суспензии и взаимным конкурентным влиянием образования ИА с молибдатом. Изополимолибдаты, хотя и в меньшей степени, также способны тушить люминесценцию ПК. Серия молярных отношений указывает на состав АФ:ГПА = 3:1 для реакции с 12-молибдофосфатом и 5:1 при взаимодействии с 11-молибдовисмутфосфатом. Найдены оптимальные условия методики определения фосфора в виде ИА с 12-МФК, основанной на тушении флуоресценции красителя ( $\lambda_{возб} = 540$  нм,  $\lambda_{изл} = 560$  нм). Градуировочный график линеен в интервале концентраций 0,02 – 1 мкмоль/л.

Разработанные методики апробированы при анализе природных вод, а также при определении ортофосфата, образовавшегося за счет кислотного или ферментативного гидролиза некоторых биологически важных органических соединений фосфора, что позволило в свою очередь разработать методики их определения. Разработанные методики выгодно отличаются более высокой чувствительностью, которая выше в 3-4 раза, чем с использованием ИА малахитового зеленого и более чем на порядок методик, использующих «молибденовую синь».

Разработан третий вариант методик, использующих образование ИА ГПА с ПК, рассчитанный на определение фосфата в присутствии легкогидролизующихся органических соединений фосфора. При условии того, что соотношение винная кислота:молибдат находится в границах от 2:1 до 1:1, с одной стороны полностью образуются ГПА, а с другой предотвращается образование ИА с изополимолибдатыми. Это позволило расширить интервал кислотностей до pH 2-3, в котором скорость гидролиза соединений фосфора минимальна. При определении фосфат-ионов в присутствии более, чем 5-кратного избытка фосфат-ионов определение форм фосфора путем вычитания результатов до и после гидролиза становится плохо воспроизводимым или невозможным. Показано, что вплоть до 100-кратного избытка фосфат-ионов можно удалить при сорбции восстановленной формы 12-молибдофосфата на пенополиуретане. Найдены условия, в которых не происходит при этом гидролиза аденозинтрифосфата, пирофосфата и триполифосфата. Разработаны методики определения полифосфатов и органического фосфора в природных водах, включающие вышеуказанный способ отделения фосфат-ионов. Результаты анализа подтверждены стандартными методиками.



## СПОСІБ СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КАДМІЮ(II) В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ У ПРИСУТНОСТІ ЦИНКУ(II)

<sup>1</sup>Циганович О.А., <sup>2</sup>Трохимчук А.К.

Інститут біологічної хімії ім Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ, Україна  
e-mail: elena\_tsyganov@mail.ru

Фотометричне визначення кадмію в водних розчинах в присутності цинку затруднене і потребує попереднього маскуванню іонів цинку, концентрація яких в природній воді зазвичай більша, ніж іонів кадмію. Це пов'язане з їх подібною хімічною природою, що обумовлює утворення комплексів цих металів в розчинах з органічними реагентами майже однакової стійкості. Вирішення проблеми можливе за допомогою запропонованого способу визначення кадмію, який включає сорбційне концентрування іонів металу силікагелем з прищепленими молекулами N-пропіл-N'-алілітіосечовини (АПТСС) і наступне фотометричне визначення вмісту кадмію в адсорбаті, або іншими фізичними методами дослідження - в рідкій фазі.

В розчин вводять мольний надлишок динатрієвої солі ди-(п-сульфофеніл)тіокарбазону (п-сульфодитизону, Dzs). Вилучення іонів кадмію на АПТСС відбувається в кислому середовищі (0,1 – 2 М HNO<sub>3</sub>), час встановлення сорбційної рівноваги складає 60 хв. Як видно з таблиці, в цих умовах кадмій кількісно сорбується на АПТСС, утворюючи на поверхні забарвлений різнолігандний комплекс з максимумом поглинання в спектрах дифузного відбиття (СДВ) при 515 нм, цинк в цих умовах залишається в розчині.

Лінійність графіку залежності інтенсивності поглинання від вмісту кадмію в зразках сорбенту (C<sup>k</sup><sub>Cd</sub>) зберігається в межах значень C<sup>k</sup><sub>Cd</sub> 10 – 125 мкг/0,1 г АПТСС. Запропонований спосіб може бути застосований для визначення кадмію в розчинах, починаючи від вмісту металу 0,05 мг/л. Результати визначення в модельних розчинах кадмію в присутності цинку при сумісному використанні сульфодитизону та АПТСС представлені в таблиці. Вміст металів у рівноважному розчині визначали атомно-абсорбційним (ААА) та атомно-емісійним з індуктивно зв'язаною плазмою (ІСР) аналізами.

*Приклад №	Вміст у вихідному розчині V=25 см <sup>3</sup> , мкг		Вміст у рівноважному розчині, мкг			Ступінь вилучення Cd сорбентом R), %
	Cd	Zn	Метод визначення	Cd	Zn	
1	50	0	ААА	0.5	0	99.2
2	50	0	ІСР	2.7	0	94.6
3	50	50	-	2.8	49.9	94.4
4	50	50	-	2.0	49.5	95.5
5	25	25	ААА	0.1	24.5	99.6
6	75	75	-	1.8	73.0	97.6
7	100	100	-	4	98.0	96.0

\* В прикладі 1 сорбцію проводили на фоні 0,5 М HNO<sub>3</sub>, 2 та 3 – на фоні 1 М HNO<sub>3</sub>. В прикладах 1, 2, 3 додавали 5-ти кратний надлишок Dzs, № 4 – 7-кратний надлишок Dzs. В прикладах 5, 6, 7 кадмій визначали в фазі сорбенту фотометрично за допомогою СДВ.

Відомо, що цинк(II) та кадмій(II) кількісно вилучаються на АПТСС з розчинів в області рН 7-9 [1]. Стійкість сульфодитизонатних комплексів цих металів майже однакова ( $\lg \beta_2(\text{Zn}(\text{HDzs})_2^{4-}) = 8,49$ ;  $\lg \beta_2(\text{Cd}(\text{HDzs})_2^{4-}) = 8,09$ ) [2]. Разом з тим, в літературі є дані про створення тест-методу для визначення кадмію, який базується на здатності іонів Zn<sup>2+</sup> обмінюватися на досліджувані іони Cd<sup>2+</sup> в дитизонатах, закріплених в порах фільтрів, з утворенням інтенсивно забарвлених сполук [3], що протирічить [2]. Заміщення іонів цинку кадмієм свідчить про різницю в стійкості комплексів, що дозволяє пояснити сорбційну поведінку цих металів з сульфодитизоном на АПТСС. Можливо припустити, що на утворення забарвленої сполуки кадмію з Dzs також впливають поверхневі N-пропіл-N'-алілітіосечовинні групи, оскільки на інших модифікованих сірковмісними групами кремнеземах подібне явище не спостерігається. Вплив АПТСС-груп на комплексоутворення кадмію на поверхні потребує подальшого дослідження.

### Література:

1. Л.Н. Жукова, В.К. Рунов, И.Е. Талуть, А.К. Трофимчук Журнал аналитической химии, том 48, вып.9, 1993, С.1514-1519
2. Арендарюк Е. Н.: дис. на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.02 / К., 1987. – 209 с.
3. Амелин В. Г. Журнал аналитической химии, том 54, вып. 6, 1999, с.651-658



**КАРМОАЗИН — РЕДОКС-РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА, РТУТИ, МАРГАНЦА И ЦЕРИЯ В ИХ ВЫСШИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ**

Чеботарев А.Н., Ефимова И.С.

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

Перспективным направлением развития спектрофотометрического метода (СФМ) в вариантах пропускания, спектроскопии диффузного отражения (СДО), а также визуальной колориметрии (ВК) при химическом контроле за содержанием различных металлов (М) в природных и промышленных объектах, является создание и разработка экспрессных и селективных методик их определения с использованием органических редокс-реагентов (ОР). Резко сужает круг М и ОР способных принимать участие в таких реакциях без введения вспомогательных веществ и внешнего подведения потенциала, их относительная величина окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), которая обуславливает возможность взаимного окисления-восстановления, с последующим образованием устойчивого комплексного соединения определенной стехиометрии. Из числа известных редокс-пар металлов выбраны  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (0,77 В);  $Hg^{2+}/Hg_2^{2+}$  (0,907В);  $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$  (1,33 В);  $VO_2^-/V^{3+}$  (1,36 В);  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  (1,51 В); и  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  (1,74 В), в связи со значительной величиной их ОВП, что позволило проследить особенности комплексообразования с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазин—КАН). Установлено, что ионы  $Fe^{3+}$  не вступают во взаимодействие с КАН, в широком интервале рН, при разных соотношениях реагирующих компонентов и нагревании. Взаимодействие ионов  $Hg^{2+}$  и  $Cr_2O_7^{2-}$  с КАН, сопровождается окислением реагента до азоксисоединения (кармоазона) с последующим связыванием иона металла в его восстановленной форме и, как следствие, батохромного сдвига максимума поглощения на  $\approx 80-90$  нм. Однако, в случае  $VO_2^-$ ,  $MnO_4^-$  и  $Ce^{4+}$ , характеризующиеся сравнительно большими значениями ОВП, окисление молекулы КАН сопровождается частичным либо полным расщеплением его молекулы по азогруппе, что в свою очередь, приводит к нарушению сопряженности связей в хромфорной системе и, как следствие, гипсохромному сдвигу максимумов поглощения до 400 нм и ниже. В случае  $Hg^{2+}$  и  $Ce^{4+}$ , взаимодействие с молекулами КАН в водно-органических средах, приводит к образованию разнолигандных комплексов, характеризующиеся лучшими химико-аналитическими свойствами, по сравнению в водными растворами.

Изучена возможность реализации процесса комплексообразования  $Hg^{2+}$  и  $MnO_4^-$  с КАН в тонком слое различных материалов. В качестве матриц использовали тканые материалы различной природы. Установлены оптимальные условия предварительного модифицирования поверхности молекулами КАН, а также последующего комплексообразования с  $Hg^{2+}$  и  $MnO_4^-$ . Рассчитаны основные химико-аналитические и цветометрические характеристики приповерхностных комплексов, а также разработаны цветные шкалы для визуально-колориметрического определения ртути и марганца. Возможность определения указанных ионов методами СДО и ВК, позволила снизить их минимальный предел обнаружения.

*Химико-аналитические характеристики исследуемых систем*

Система	М:КАН	рН Реакц. форма	$\lambda_{\max}$ , нм	$K_{уст}$	$C_{\text{диапазон}}$ , мкг/мл	Метод детектирования
$Ce^{(IV)}$ : КАН:АН	1:1	$\frac{1,75}{Ce(OH)^{3+}}$	360, 640	$9 \cdot 10^8$	0,10÷5,04 0,42÷8,40	СФМ
$Mn^{(VII)}$ : КАН	1:1	$\frac{2}{MnO_4^-}$	330, 350-380	$6 \cdot 10^8$	0,88÷6,30 0,90÷7,00 3,00÷9,30	СФМ СДО ВК
	1:1	$\frac{6}{MnO_4^-}$	400-430	$7 \cdot 10^3$	0,30÷8,80 0,10÷8,40 0,10÷8,40	СФМ СДО ВК
$Hg^{(II)}$ : КАН:ДМСО	1:1	$\frac{7}{Hg(OH)_2}$	600	$5 \cdot 10^5$	5,00÷50,00 1,00÷40,00 1,00÷40,00	СФМ СДО ВК
$Cr^{(VI)}$ :КАН	1:3	$\frac{2}{Cr_2O_7^{2-}}$	620	$\frac{8 \cdot 10^1}{4}$	0,43÷5,00	СФМ СДО

ДМСО - диметилсульфоксид; АН – ацетонитрил.





**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ, РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЗОВАННОЙ СИСТЕМЫ «ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛ – ДИПОЛЯРНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ»**

*Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М.*

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

Разработка простых, чувствительных и селективных методов анализа для определения элементов-аналогов при их совместном присутствии приобретает все большее значение, особенно в аспекте химии рассеянных элементов. Конкуренентоспособными оказываются гибридные методы с предварительным концентрированием и разделением микрокомпонентов, среди которых большое распространение получили сорбционные методы, где в качестве коллекторов используют оксигидратные сорбенты и их модифицированные аналоги. Как показано нами на примере сорбции ряда элементов оксигидратами олова (IV), титана (IV) и кремния (IV), протекание достаточно интенсивного дополнительного гидролиза адсорбированных катионных форм исследуемых элементов в фазе данных сорбентов (приповерхностный гидролиз) заметно нивелирует различия изначальной известной констант мономерного гидролиза многозарядных катионов, в особенности легкогидролизуемых (ЛГК). В свою очередь это не позволяет осуществлять сорбционное разделение элементов-аналогов, основывающееся на способности к гидролизу и различии кислотно-основных свойств их ионно-молекулярных форм. Нами установлено, что разделение легкогидролизуемых, близких по свойствам элементов возможно в случае сведения к минимуму процесса гидролиза их катионных форм в приповерхностном слое сорбентов. С этой точки зрения, интересным является использование органокремнеземных гидрофобных сорбентов, модифицированных углеводородными фрагментами, которые широко используются в распределительной хроматографии, с последующим дополнительным импрегнированием гидрофобной поверхности органическими веществами диполярного характера с образованием сольватного слоя, способного гидрофилизировать поверхность твердого носителя.

В статических условиях изучены адсорбционные способности гидрофобного сорбента – диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), предварительно гидрофилизированного органическими молекулами диполярного характера, по отношению к элементам, гидролизующимся в щелочной (Zn (II), Co (II), Cu (II), Ni (II)), а также легкогидролизующимся в кислой областях pH (Sb (III), Bi (III), Ti (IV), Al (III), Ga (III), In (III), Fe (III), Cr (III)). Сравнение результатов сорбции ЛГК на аэросилах А-300 и ДМХСА при варьировании pH, температуры и природы приповерхностного слоя, показало, что наблюдаемое различие в значениях pH максимума сорбции для исследуемых элементов на поверхности ДМХСА связано с заменой гидратной оболочки на сольватную в процессе гидрофилизации сорбента одним из диполярных растворителей (этанолом, изопропанолом, ацетоном, ацетонитрилом). Образующая при этом сольватно-гидратная оболочка придает поверхности ДМХСА полифункциональный характер. Анализ сложных (комбинированных) изотерм сорбции показал, что органический диполярный растворитель, как гидрофилизующий агент, формирует дополнительный сорбционно-экстракционный слой, который избирательно поглощает из водного раствора при оптимальных значениях pH только нейтральные гидроксоформы ЛГК. Согласно изотермам данный слой обладает малой сорбционной емкостью, и при его насыщении молекулы гидроксидов переходят на кремнеземную матрицу, где вступают в хемосорбционное взаимодействие с остаточными силанольными группами. При этом сорбционное разделение обусловлено кинетическими и термодинамическими различиями в способности ЛГК к гидролизу, а также химическим сродством между сорбируемыми молекулами и функциональными группами кремнеземной матрицы.

Изучение влияния природы органического растворителя на сорбционные процессы в организованной квазитройной гетерогенной системе типа "органокремнеземный сорбент – слой гидрофилизатора – водный раствор сорбата" показало, что в случае растворителей, донорное число которых меньше, чем у воды ( $D = 18$ ), pH максимальной сорбции элементов смещается в кислую область и наоборот.

Показана принципиальная возможность использования организованной системы "диметилхлорсиланаэросил – диполярный растворитель" для отделения микроколичеств Al от Ga и In в присутствии этанола и разделение Ga и In в присутствии ацетона при варьировании pH. На основании исследований сорбции и ультразвуковой десорбции Al, Ga и In, а также при использовании спектроскопии диффузного отражения в УФ-области электромагнитного излучения разработан ряд комбинированных методов определения элементов подгруппы алюминия с предварительным сорбционным концентрированием и разделением элементов-аналогов с использованием ДМХСА.





## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЦВЕТОМЕТРИИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕСТ-МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА(VI) В ВОДАХ

*Чеботарёв А. Н., Гузенко Е. М., Щербакова Т. М.*

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: alexch@ukr.net, mig@farlep.net

Для тест-методик основанных на анализе твёрдых окрашенных материалов удобно использовать оптические методы, регистрирующие аналитический сигнал непосредственно в твёрдой фазе. Например, спектроскопия диффузного отражения (СДО) в сочетании с предварительным концентрированием определяемого сорбата позволяет создавать высокочувствительные, простые и достаточно избирательные тест-методы. При разработке алгоритма оценки цвета для решения конкретных исследовательских и производственных задач использование компьютерной техники позволяет наряду с коэффициентом диффузного отражения измерять цветометрические характеристики окрашенных комплексов: светлоту, насыщенность, цветовой тон, координаты цвета, яркость, белизну, желтизну. В то же время в химико-аналитической практике цветометрия, в варианте колориметрических систем XYZ и RGB, используется как самостоятельный метод, так и в совокупности с другими. Все перечисленные возможности метода СДО позволило провести детальное исследование оптических и цветометрических характеристик концентратов комплексов дифенилкарбазоната хрома(III) (ДФКАТ-Cr(III)) и кармоазоната хрома(III) (КАОН-Cr(III)) после их предварительного получения с последующим извлечением из водных растворов с помощью сильных органополимерных ионитов КУ-2-8 и АВ-17-8, соответственно.

Из полученных зависимостей цветометрических параметров от начальной концентрации хрома(VI) в виде его комплексов ДФКАТ-Cr(III) и КАОН-Cr(III) получен ряд цветометрических функций по мере их значимости на формирование цвета концентратов:

$$\Delta E > \Delta b > \Delta S > \Delta T > \Delta a > \Delta L \text{ (система ДФКАТ-Cr(III) – КУ-2-8);}$$

$$\Delta E > \Delta T > \Delta S > \Delta b > \Delta a > \Delta L \text{ (система КАОН-Cr(III) – АВ-17-8),}$$

где  $\Delta E$  – разнотеночность;  $\Delta L$  – цветовое различие по светлоте;  $\Delta S$  – цветовое различие по насыщенности;  $\Delta T$  – цветовое различие по цветовому тону;  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  – цветовые координаты.

Для обеих систем наиболее значимой является функция цветоразличия  $\square E$ , которую учитывали при разработке визуальных тест-шкал определения хрома(VI), с учётом условия  $\square E \geq 10$ .

При создании цветометрических шкал использовали подходы системы RGB. Согласно последней, измерение цвета  $M$  заключается в определении трёх его составляющих, трёх координат цвета:  $r$ ,  $g$ ,  $b$ , которые показывают тождественность впечатлений, вызываемых этим цветом и смесью излучений RGB. Наглядно это демонстрируют спектры отражения и цветовые графики, полученные с помощью спектрофотометра соединённого с персональным компьютером, анализирующим все регистрируемые данные в виде численных значений соответствующих цветометрических параметров. Для имитации цвета исследуемого образца использовали графический редактор Paint. Принцип выбора нужной комбинации результирующего цвета, который образовался при оптическом смешивании цветов, осуществляется с помощью цветового круга.

Проведение тест-определения веществ в полевых условиях, в варианте индикаторных трубок, обуславливает подбор таких эксплуатационных параметров, при которых момент достижения динамического равновесия в системе будет наступать за короткий промежуток времени. Учитывая последнее, диаметр колонки, в которой проводилось динамическое концентрирование составлял – 10 мм. Фракционный состав соответствующих сорбентов, используемых в качестве носителей – 0,43±0,50 мм, массой – 0,5 и 1,0 г. Объёмная скорость пропускания раствора комплекса в варианте визуального фиксирования аналитического сигнала при максимальном концентрировании в фазе сорбента – 6,00-8,00 мл/мин. При количественном определении хрома(VI) путём регистрации функции Гуревича-Кубелки-Мунка для соответствующих концентратов на СФ-56 объёмная скорость пропускания анализируемого раствора – 18,0 мл/мин, что обуславливало равномерное окрашивание всего слоя сорбента.

На основе результатов цветометрических исследований показано, что фракционный состав сорбента в меньшей степени влияет на эффективность концентрирования и механизм сорбции, чем диаметр сорбционной колонки. Установлено, что влияние макросостава природных и сточных вод на цветометрические параметры находятся в пределах погрешностей характерных для тест-методов. Разработанные равноконтрастные колориметрические шкалы позволяют оценить содержание хрома(VI) в водах с помощью 1,5-дифенилкарбазида и кармоазина на органополимерных сорбентах КУ-2-8 и АВ-17-8 в варианте индикаторной трубки на уровне ПДК и выше.



## АССОЦИАТЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С АНАЛИТИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ

*Чмиленко Т.С.*

Днепропетровский национальный университет имени О. Гончара, Днепропетровск, Украина  
e-mail: analyticdnu@mail.ru

Повышенный интерес к организованным в наномасштабе средам наблюдается не только в аналитической химии и обусловлен прежде всего применением в последнее время биоподобных систем для интенсификации аналитических реакций и процессов. С этой точки зрения все большее значение приобретает использование в химическом анализе полиэлектролитов (ПЭ) как развитие одного из перспективных направлений создания высокоорганизованных сред.

Исследованы реакции образования и химико-аналитические свойства ассоциатов между кислотными органическими красителями (азо-, трифенилметановыми и ксантоновыми) и поликатионами: полигексаметиленгуанидиния (ПГМГ), полидиаллилдиметиламмония (ПДАДМА), полисульфонилметиленипиперидиния (ПСПМ) и неионогенным полиэлектролитом - поливинилпирролидом (ПВПД). Установлено, что в растворах полиэлектролиты образуют трехмерную полость, благодаря которой поликатионы проявляют уникальную способностью к образованию комплексов включения с молекулами, а также ионами органической и неорганической природы. Представлен квантово-химический расчёт структур молекулы полиэлектролитов различных молекулярных масс, определены их геометрические характеристики. Показано, что молекулы полиэлектролитов характеризуются наличием упорядоченности в структуре, поэтому способны образовывать в растворе супрамолекулярные комплексы включения «гость-хозяин».

В макромолекулярной полиэлектролитной среде изучены аналитические реакции: протолитическое состояние кислотно-основных индикаторов и комплексообразование в системе органический реагент - металл. Установлены закономерности между природой полимера и его способностью к взаимодействию с аналитическим органическим реагентом в различной форме (молекулярная, анион и дианион). Показана возможность перевода органических красителей в полиэлектролитную фазу, концентрирование аналита в водной или водно-полиэлектролитной фазе и изменение его подвижности за счет закрепления на полиэлектролите как матрице.

Описана связь между молекулярной подвижностью полиэлектролита (размер макромолекулы), гибкостью полиэлектролитной цепи, состоянием полиэлектролита (раствор, микрогетерогенная фаза), величиной суммарного заряда полиэлектролитной молекулы и направлением аналитической реакции. Показано, что при введении полиэлектролитов наблюдается т.н. «кажущийся сдвиг»  $pK_a^a$  реагента. Депротонизация начинается на 1,0-2,0 единицы рН ниже, чем эта величина начала ионизации каждой из форм анионного красителя.

Показано, что на полиэлектролите как матрице иммобилизуется ионизированная форма красителя (например,  $R^{2-}$ ), формируется первичная матрица (ПЭ- $R^{2-}$  – ассоциат), на которой при повышении концентрации красителя в растворе происходит последовательное наслаивание монослоев ионизированных форм красителя с формированием на полимерной цепочке димеров и агрегатов. Краситель локально концентрируется, одновременно изменяются характеристики функциональной аналитической группы. Например, для сульфифталеиновых красителей – образование системы водородных связей, приводит к блокировке неактивного фенольного гидроксила и тем самым активизируется оксихиноидная ФАГ.

Для азокрасителей в водных растворах полиэлектролитов наблюдается изменение конформационного состояния или стабилизация термически менее устойчивой цис-конформации. Проведено отдельное определение значения  $\Delta pH_{1/2\text{цис}}$  и  $\Delta pH_{1/2\text{транс}}$  форм азокрасителей, причем увеличение концентрации полиэлектролитов в растворе или их  $M_r$  повышает устойчивость цис-формы.

Разработаны и проверены несколько десятков экспрессных методик спектрофотометрического определения полиэлектролитов в реальных объектах:

- ПСПМ в щелочном электролите цинкования, в промывных водах ванн цинкования, в процессе синтеза блескообразующей добавки (содержание ПСПМГ до 80%);
- ПГМГ в биоцидных препаратах на его основе, дезсредствах, рекомендованных для антисептирования централизованного водоснабжения, бальнео-систем и др; количественное определение в процессе синтеза на фоне избытка исходных мономеров;
- ПВПД в лекарственных препаратах («Гемодезе-Н, Имудон, Медихронал-Дарница»), биожидкостях (плазма крови, моча) и сточных водах.

Методики характеризуются хорошими метрологическими характеристиками.



## УСТАНОВЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИКАЦИИ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Чмиленко Ф.А., Минаева Н.П., Сидорова Л.П.*

Днепропетровский национальный университет им. О Гончара, Украина  
e-mail: analytcdnu@mail.ru

Использование современных технологий в масложировом производстве затрудняет выявление фальсификации, поэтому применение классических методов анализа пищевых продуктов уже не позволяет точно и достоверно определять подделки и их состав. Чаще всего фальсификации подвержены молочные продукты (масло, сливки, сметана, сыры, сгущенное и сухое молоко, мороженное и др.). Для фальсификации наиболее часто используют гидрированные растительные жиры или их смеси с другими маслами, использование которых должно быть ограничено из-за высокого содержания в них транс-изомеров жирных кислот (ТИЖК). Поэтому для молочной и маслодельной отраслей пищевой промышленности Украины особо актуальными стали вопросы повышения качества продукции, совершенствования методов ее контроля и стандартизации.

Грубые фальсификации легко определить по общему жирно-кислотному составу (ЖКС). Выявить менее значительные примеси (до 10%) мешают его естественные колебания в достаточно широком диапазоне природного продукта. Поэтому для достоверной идентификации молочных продуктов и выявления незначительных примесей растительных жиров (менее 10%) нами предлагается применение комплексного подхода, основанного на результатах определения не только общего ЖКС, но и состава стеринаковой фракции, содержания транс-изомеров жирных кислот (ТИЖК).

Определение жирно-кислотного состава проводили на газо-жидкостном хроматографе "Агат" с пламенно-ионизационным детектором на стеклянной капиллярной колонке "Карбовакс 20 М" длиной 80 м, внутренним диаметром 0,35 мм, толщиной фазы 0,2 мкм. Для качественной идентификации метиловых эфиров жирных кислот использовали стандартный раствор корпорации SUPELCO, в который входит 37 метиловых эфиров жирных кислот (Кат. № 47885). Для количественной оценки использовали метод внутренней нормализации

Определение фальсификации масло-жировой продукции по составу стеринаковой фракции является наиболее достоверным методом, который позволяет выявить добавки масел растительного происхождения от 2 % и выше. При этом на хроматограмме фиксируют пики фитостерина, эти компоненты подтверждают факт фальсификации. Нами предложена методика хроматографической идентификации молочной продукции с низким содержанием жира, включающая стадию концентрирования жира экстракцией водно-молочно-спиртовой эмульсии гексаново-эфирной смесью для последующего хроматографического определения стеринаковой фракции. С целью установления стеринакового состава для очистки образцов методом ТСХ предложена подвижная фаза с оптимальным соотношением гексан:этилацетат (от 65:35 до 60:40 об%), а также хлороформ:этилацетат (95:5 об%). Также уточнено количество наносимого образца на ТСХ пластинку, которое не превышает 0,1 мг неомыляемых веществ, что эквивалентно 1 г образца масло-жировой продукции. Определение стеринаковой фракции проводили на хроматографе Shimadzu 14В методом ГХ/ПИД на капиллярной колонке с жидкой неподвижной фазой ZB-5, длиной 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщиной покрытия неподвижной фазы 0,25 мкм. Температуры инжектора и детектора составляют 300 °С. Термостат колонки: начальная температура – 200 °С, выдержка при начальной температуре – 2 мин, программирование температуры анализа – 7 °С/мин, конечная температура – 295 °С. Давление газа-носителя на входе в инжектор – 0,1 МПа, распределение потока на входе в колонку – 1/20 (сброс в атмосферу – 19/20 частей потока на выходе из инжектора). Газ-носитель – азот.

Предложена методика идентификации ТИЖК в масложировых продуктах. Методика предусматривает выделение жира из пробы молочных продуктов с низким содержанием жира (менее 50%), щелочной гидролиз триглицеридов до свободных жирных кислот с последующим получением реакцией этерификации метиловых эфиров жирных кислот с помощью метилата натрия, и проведении хроматографического исследования. Определение ТИЖК проводится методом газовой хроматографии с разделением на капиллярной колонке в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектированием.

Хроматографическое разделение метиловых эфиров жирных кислот, в т.ч. транс-изомеров осуществлялось нами на газо-жидкостном хроматографе "Shimadzu" GC – 14 В с пламенно-ионизационным детектором. Капиллярная колонка SP-2560 (сорбент бисцианопропилполисилоксан), длина 100 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина неподвижной фазы 0,2 мкм. Температуры инжектора и детектора – 220 °С, термостата колонки – 180 °С, изотермический режим. Газ-носитель – водород (25 см/с). Объем вводимой пробы – 0,5 мкл, деление потока 100:1. Давление газа-носителя на входе в инжектор 0,2 МПа, распределение потока на входе в колонку 1/20 (сброс в атмосферу 19/20 частей потока на выходе из инжектора). Идентификация транс-изомеров осуществлялась по времени удерживания ТИЖК в стандартных хроматографических условиях. Обработка хроматограмм проводилась с использованием программного обеспечения Мультихром 1,5х для Windows (Амперсенд, Россия). В качестве стандарта использовалась смесь жирных кислот C18:1, C18:2, и C18:3 в растворе метилена хлорида.

Хроматографические методы определения жирно-кислотного состава, ТИЖК и состава стеринаковой фракции могут быть взаимноуточняющими при определении фальсификации молочной продукции.

Предложенные методики использовались при определении фальсификации растительными жирами следующих пищевых продуктов: масло, молоко, мороженное, твердый сыр, сырки, кефир, сметана, детское питание.



## МЕТИЛДИМЕРКАПТОТІОПІРОН У МЕТОДАХ КОНЦЕНТРУВАННЯ, ВИДІЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ОСМІЮ(IV), (VI) І РОДІЮ(III)

Чмиленко Ф.А., Худякова С.М.

Дніпропетровський національний університет імені О. Гончара, Україна  
e-mail: analyticdnu@mail.ru

Особливості комплексоутворення 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірому ( $H_2M$ ) з  $Os(IV), (VI)$  як у водних, так і в органічних середовищах, дозволили розробити методики кількісного визначення осмію електрохімічними та спектрофотометричними методами, у тому числі і такі, що поєднують концентрацію різних хімічних форм даного металу, в об'єктах природного і технологічного походження: шахтних водах і газових конденсатах, сплавах і платинових концентратах, технологічних розчинах. Запропоновано схеми інструментального визначення осмію з попереднім концентруванням флотацією його малорозчинних метилтіопірондимеркаптідів та відокремлення від супутніх компонентів без стадії відгонки тетраоксиду осмію із розчинів технологічних або лужно-окисного розкриття проби. При цьому більш ніж  $1 \times 10^5$ -кратні за масою кількості  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3COO^-$ , а також  $1 \times 10^3$ -кратні кількості йонів  $Zn$ ,  $Al$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Cr(III)$ ,  $Fe(III)$  і  $1 \times 10^2$ -кратні –  $Cu(II)$  не заважають комплексоутворенню та вилученню  $3 \times (10^{-9}-10^{-6})$  М осмію із розчинів.

Вперше запропоновано використання  $H_2M$  як модифікатора твердих матриць для сорбційного концентрування благородних металів (БМ), включаючи осмії. Описана сорбція осмію(IV) і осмію(VI) з кислих та лужних розчинів за допомогою метилкремніевої кислоти, модифікованої даним органічним реагентом. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення з межею виявлення 0,02 мкг/мл  $Os(VI)$  в елюаті, отриманого в процесі сорбції осмію із лужного розчину поглинання його тетраоксиду. При визначенні 1,2 мкг осмію в 5 мл елюату з використанням 0,05 г сорбенту відносно стандартне відхилення не перевищувало 0,10.

Одним з супутників осмію на різних стадіях переробки платиновмісної сировини є родій. Вперше показано особливість комплексоутворення  $Rh(III)$  з  $H_2M$  і використанням останнього як титранту для визначення  $Rh(III)$  з електрохімічною індикацією кінцевої точки титрування. З'ясовано, що в ході реакції спочатку до  $Rh(III)$  координується одна частинка  $H_2M$  (30–60 с), і лише через 40–60 хв, залежно від кислотності середовища, досягається співвідношення 1:2. Амперометричне титрування  $Rh(III)$  проводили з використанням графітового електроду при потенціалі окиснення  $H_2M$ . Можливе визначення 1–200 мкг  $Rh(III)$  в 15 мл розчину (рН 2–4) за об'ємом  $H_2M$  першої точки перегину на кривій титрування (1:1), а також послідовне визначення  $Rh(III)$  і  $Os(IV)$  з однієї аликвоти їх суміші з молярними співвідношеннями  $Rh : Os$  від 7÷1 до 1÷3. У присутності  $Os(IV)$  збільшується швидкість взаємодії  $Rh(III)$  з  $H_2M$ .  $Rh(III)$  відтитровується першим із співвідношеннями до ліганду 1:1 і 1:2 (перші дві точки перегину), а  $Os(IV)$  – другим, титрування якого можна закінчити зі співвідношенням 1:2. У надлишку  $Os(IV)$  компоненти титруються сумарно зі співвідношеннями 1:2.

При потенціометричному титруванні  $Rh(III)$  (платиновий електрод) можливе визначення 1–100 мкг в 15 мл проби. Загальне падіння потенціалу складає 25–60 мВ при титруванні 1–10 мкг  $Rh(III)$  до співвідношення 1:1 (рН 2–4). Послідовність титрування компонентів системи  $Rh(III) - Os(IV)$  залежить від кислотності середовища і надлишку компонентів по відношенню один до одного. Титрування сумішей з  $Rh(III):Os(IV) = (1\div7):(1\div2)$  (рН 2–4) і  $(1\div5):(1\div3)$  (1 М  $H_2SO_4$ ) показало наступне. При рН 2–4 в надлишку  $Rh(III)$  перший перегин відповідає його відтитруванню зі співвідношенням 1:2, а другий – утворенню комплексу  $Os(IV)$  з  $H_2M$  зі співвідношенням 1:3. В ході титрування співставлених кількостей металів і в надлишку  $Os(IV)$  за рахунок конкуруючого комплексоутворення останнього  $Rh(III)$  титрується до співвідношення 1:1, а потім сумарно з  $Os(IV)$ . В умовах, оптимальних для визначення  $Os(IV)$  даним методом, – 1 М  $H_2SO_4$  – точка перегину на кривій титрування відповідає сумарному титруванню  $Rh(III)$  і  $Os(IV)$  зі співвідношеннями 1:2 і 1:3 відповідно.

У ході потенціометричного визначення 10–60 мкг  $Rh(III)$  і  $Os(IV)$  в 15 мл їх суміші ( $n=4$ ,  $P=0.95$ )  $S_r$  не перевищувало 0,04 для  $Rh(III)$  і 0,05 – для  $Os(IV)$ . З використанням  $Os(IV)$  як амперометричного індикатора розроблено методику визначення мікро- і субмікроекількостей  $Rh(III)$  в електролітах родіювання та промивних розчинах родіювальних покриттів. При визначенні до 0,05 мкг  $Rh(III)$  в 15 мл проби  $S_r < 0.05$ .

Таким чином, особливості хімізму взаємодії 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірому з металами, різноманітність властивостей їх метилтіопірондимеркаптідів дають змогу розв'язати ряд аналітичних задач. Серед них, по-перше, – можливість розробки різних способів концентрування та вилучення БМ, що в свою чергу, дозволить розробити гібридні методики їх визначення у різних об'єктах; по-друге, – розвиток методів, що відповідають вимогам надійності, експресності, чутливості та селективності, для визначення мікроекількостей БМ з близькими хімічними властивостями, як це показано на прикладі осмію та родію.





## КОМБІНОВАНА ФІЗИЧНА ТА ХІМІЧНА ДІЯ В АНАЛІЗІ

*Чмиленко Ф. О.*

Дніпропетровський національний університет імені О. Гончара, Дніпропетровськ, Україна  
e-mail: analyticdnu@mail.ru

Через різноманіття реальних об'єктів (біомедицинські препарати, харчові продукти, первинна та вторинна сировина, ґрунти та інші об'єкти навколишнього середовища) та низького вмісту деяких компонентів, наприклад, благородних металів, визначення домішок й зараз вважається одним з найбільш складних завдань сучасної аналітичної хімії. При цьому лімітуючою стадією аналітичного процесу визначення як основної речовини, так і домішок, є стадія пробопідготовки, яка в аналізі займає багато часу: для об'єктів навколишнього середовища – 80%, продуктів харчування – 90%, медико-біологічних – 75-95%.

Теорія аналітичного процесу з комплексною фізичною та хімічною дією при оптимізації аналітичного сигналу в аналізі речовин дозволяє створювати новий підхід до комплексного прискореного аналізу як основного макрокомпонента, так і домішок. Одночасне застосування фізичної та хімічної дії на стадіях прискорення пробопідготовки та генерації аналітичного сигналу дозволяє розробляти нові підходи до аналізу різних об'єктів: навколишнього середовища (вод, ґрунтів), продуктів харчування (молоко та молочні продукти), технологічних (сплави благородних металів, вторинна сировина) та інше.

Важлива роль належить фізичним методам: радіолізу, фотолізу, плазмі. Найбільш перспективні акустичні та електромагнітні поля, у тому числі ІЧ -, ультразвукове та мікрохвильове випромінювання. Загальна властивість цих методів - належність до області хімії високих енергій, при цьому реальні стадії пробопідготовки сполучають комбіновану дію: при ультразвуковій обробці на процес накладається електромагнітне поле; при плазмохімічній обробці розчинів процес супроводжується електрохімічними реакціями, тощо.

Комбінована хімічна та фізична дія застосована в пробопідготовці об'єктів: біомедицинських (сушка, очистка зразків), харчових (мініралізація, УЗ – підготовка суспензій до ЕТА ААА, гомогенізація екстрактів). Сполучення комбінованої хімічної та фізичної пробопідготовки з інструментальними методами визначення, заснованими на будь – якому принципі генерації аналітичного сигналу, а також можливість автоматизації стадії пробопідготовки, контролю, прогнозу та математичного моделювання умов аналітичного процесу обумовлюють їх значення та роль в аналізі. Широке використання цих методів раніше було обмежене відсутністю серійної апаратури. В останні роки підвищується екологічна захищеність цих методів та вирішується питання апаратури.

Це дозволить контролювати склад різноманітних об'єктів з використанням гібридних методів: хроматографічних, спектроскопічних (атомна абсорбція та емісія, спектрофотометрія), електрохімічних, тест – методів. Вперше комбінована дія на стадії пробопідготовки використана для вимірів з іон – селективними електродами та в тест – методах.





## АНАЛИЗ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ВЭЖЖ-ЯМР/МС И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

*Шпрауль М., Айххофф У.*

Брукер Биоспин ГмбХ, Райнштеттен, Германия  
e-mail: uwe.eichhoff@bruker.de

ЯМР в течение многих лет стал основным методом для определения молекулярной структуры в химии. Более высокие магнитные поля и многомерная ЯМР-Фурье-спектроскопия повысили чувствительность и открыли новые области применения. Полная автоматизация эксперимента повысила пропускную способность.

Для химика основной задачей ЯМР осталась определение структуры одного изолированного соединения. Анализ смесей с помощью ЯМР требует другого подхода. В смеси каждое соединение обладает своим ЯМР-спектром, которые все друг на друга накладываются. В этих спектрах наблюдается иногда больше тысячи линий и с помощью ЯМР их можно анализировать двумя способами.

Первый – сочетание ВЭЖЖ с ЯМР, иногда вместе с МС. ЯМР сам по себе является нечувствительным методом по сравнению с оптической и масс-спектроскопией, но зато самым информативным и специфичным для молекулярной структуры. Первая задача состояла в повышении чувствительности ЯМР. Специальные ВЭЖЖ/ЯМР-интерфейсы, микро- и криодатчики, режим остановленной струи и твердофазная экстракция повышают чувствительность на два порядка и позволяют использовать весь арсенал новых информативных методов многомерной ЯМР. С криодатчиками на высоких полях область пикограмм становится доступным для низкомолекулярных соединений.

Второй метод для анализа смесей с помощью ЯМР - это использование специального программного обеспечения с использованием библиотеки спектров. Мы разработали программу AMIX для анализа одно- и многомерных спектров смесей. На его основе созданы рутинные методы анализа смесей для сельского хозяйства, пищевой и фармацевтической промышленности.

## NMR MIXTURE ANALYSIS USING HYPHENATION TECHNIQUES AND STATISTICAL EVALUATION SOFTWARE.

*Manfred Spraul, Uwe Eichhoff*

Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten, Germany  
e-mail: uwe.eichhoff@bruker.de

NMR over many years has developed into the main tool for structure elucidation in chemistry. Higher magnetic field strengths, one- and multidimensional Fourier Spectroscopy have significantly increased the sensitivity and the field of applications. New methods of sample handling and automation shortened the measuring time and increased the sample throughput.

For the chemist using NMR the main task always was to determine the molecular structure of single carefully isolated pure compound. Mixture analysis by NMR needs a completely different approach. In a mixture each component has its own NMR spectrum which overlap into a mixture spectrum containing more than thousand NMR lines. There are two ways of analysing those mixtures by NMR.

The first is the combination of HPLC with NMR (LCNMR) or even with NMR and MS (LCNMRMS). Over the last ten years these methods have been significantly improved. NMR in itself is has a rather low sensitivity as compared to optical and MS methods, but is very structure-specific. Thus the first task was to increase sensitivity. Special coupling devices and flow-through microprobeheads have been developed. Stop flow and solid phase extraction lead to a sensitivity increase of almost two orders of magnitude and allow to use all the informative and sensitive methods of multidimensional NMR Fourier spectroscopy. With high magnetic fields and cryoprobeheads the range of picograms becomes accessible for low molecular compounds.

The second method for mixture analysis is the use of specialized software for statistical evaluation together with spectral databases. We have developed a mixture analysis program AMIX for one- and multidimensional spectra. This has evolved to an easy to use routine method for agriculture, food- and pharmaceutical industry.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В НЕОГРАНИЧЕННЫХ СОЛЯХ С ПОМОЩЬЮ HCNS-АНАЛИЗАТОРА

*Експериандова Л.П., Федоров А.И., Степаненко Н.А., Бланк Т.А.*

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАНУ, Харьков, Украина  
e-mail: eksperiaand@isc.kharkov.com

Элементный анализатор EURO EA-3000 фирмы EuroVector, укомплектованный автосэмплером для твердых веществ, предназначен для определения C, H, N, S в органических соединениях. В основе действия прибора лежит принцип динамического сжигания образца в атмосфере кислорода, с последующим хроматографическим разделением образующихся газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) и их определением с помощью катарометра. Исходя из этого, логично было проверить возможность определения непосредственно воды в пробах, неразлагающихся при высокой температуре реактора. В роли таких проб могут выступать неорганические соли.

Конструкция прибора предусматривает предварительную продувку через сэмплер при комнатной температуре в течение нескольких минут газа-носителя (гелия). При такой пробоподготовке, наряду с атмосферными газами, удаляется свободная вода. В результате, в реактор, где происходит сжигание, попадают пробы, которые могут содержать только связанную воду, поэтому речь может идти лишь об определении кристаллизационной воды в кристаллогидратах.

Выбор солей для исследования был обусловлен температурами их разложения или плавления, а также влиянием на работоспособность данного анализатора. Так, нитраты и карбонаты могут начать разлагаться, не доходя до рабочей зоны реактора, а галогенидные соединения отравляют колонку. Наиболее подходящими с этой точки зрения являются сульфаты и, скорее всего, фосфаты. Мы изучали возможность такого анализа на примере  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . В качестве эталонного образца был взят фирменный эталон – L-cystine. Для того, чтобы абсолютное содержание водорода в пробе соответствовало абсолютному ее содержанию в эталоне, при выборе массы навески  $m$  нужно учитывать ориентировочное содержание кристаллизационной воды (число ее молекул  $N$ ) в кристаллогидрате. При  $N = 1 \dots 5$ ,  $m$  может изменяться от 2 до 5 мг, а при  $N > 5$  принимать значения от 1 до 2 мг.

Показано, что фактическое число молекул воды  $N$  удовлетворительно соответствует номинальному числу для всех кристаллогидратов, кроме  $\text{ZnSO}_4$ , у которого это число намного меньше. (Погрешности сходимости, характеризующиеся относительным стандартным отклонением, колеблются от 0.04 до 0.1). В качестве объяснения можно предположить, что часть кристаллизационной воды выветрилась при многолетнем хранении распечатанной упаковки или изначально была допущена ошибка при расфасовке этого препарата. Правильность полученных результатов подтверждена их сравнением с результатами арбитражного титриметрического анализа по К.Фишеру.

Опыт определения неорганического водорода с помощью HCNS-анализа был нами использован для определения кристаллизационной воды в молибдофосфорной кислоте МФК, часто применяемой в качестве реагента для определения восстановителей; число молекул воды в ней может колебаться от 12 до 60. Результат определения водорода в конкретном образце МФК ( $1.47 \pm 0.16$  мас.%), соответствующий  $13.1 \pm 1.4$  мас.% воды, подтвердился результатом определения воды арбитражным методом ( $13.6 \pm 0.8$  мас.%). Рассчитанное из полученных данных число молекул кристаллизационной воды  $N = 16$ .

Результаты проведенного исследования свидетельствует о том, что температурный режим HCNS-анализа, предусмотренный для сжигания органических проб, является подходящим для анализа неорганических кристаллогидратов, даже таких сложных как МФК, а точность HCNS-анализа вполне позволяет проводить в них определение кристаллизационной воды.



## ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В ПОРОШКАХ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

*Експериандова Л.П., Бланк Т.А., Беликов К.Н., Матейченко П.В.*

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАНУ, Харьков, Украина  
e-mail: eksperiant@isc.kharkov.com

Для контроля качества дисперсных материалов в производстве широко применяется спектроскопия ближнего инфракрасного (БИК) диапазона. Последние исследования в этой области показывают принципиальную возможность определять не только структуру частиц дисперсной фазы, но и другие взаимосвязи спектральных и физико-химических характеристик дисперсных продуктов. В частности, портативные БИК спектрометры могут быть использованы для экспрессного определения влажности порошков различной природы. Однако калибровка указанных приборов иногда вызывает затруднения, связанные, например, с влиянием на получаемые результаты сильного рассеяния излучения частицами дисперсной фазы. Поэтому в ряде случаев при калибровке спектрометра для определения содержания воды в пищевых продуктах, в частности, в сухом молоке, возникает проблема нестабильности показателей влажности в образцах. Целью данной работы явился поиск материалов, пригодных для использования в качестве стандартных образцов влажности в спектроскопии ближнего инфракрасного диапазона.

Моделью для такого исследования послужил порошок наиболее часто встречающейся модификации  $\alpha$ -оксида алюминия.

Поскольку исходный порошок имеет переменный гранулометрический состав, был произведен его вибороссев на фракции через ряд сит с размерами ячеек 150, 100, 80, 50 и 35 мкм. Оказалось, что почти половина всей массы  $\alpha$ -оксида алюминия состоит из очень мелких (< 35 мкм) и лишь ~ 3% – из очень крупных (> 150 мкм) частиц. Полученные фракции порошка  $\alpha$ -оксида алюминия выдерживали в течение 10 дней в гигростате с относительным давлением водяного пара, равным 0.9, а затем в каждой фракции определяли содержание воды при помощи титрования по К.Фишеру.

Установлено, что порошки из разных фракций имеют значимые различия показателя влажности, причем маленькие частицы, обладающие большей удельной площадью поверхности, поглощают воды меньше, чем крупные. Микрофотографии разных фракций порошков  $\alpha$ -оксида алюминия, полученных при помощи сканирующей электронной микроскопии, показали, что каждая частица представляет собой сферический поликристаллический агломерат, между слоями и неровностями которого, по-видимому, и удерживается вода.

Из результатов исследования следует, что концентрация воды в порошках, в зависимости от фракции и режима увлажнения, охватывает интервал от 2 до 14 %.

Выявленная нами закономерность влияния размера частиц на влажность порошка  $\alpha$ -оксида алюминия может оказаться полезной технологам, занимающимся выращиванием монокристаллов на его основе. Так, в случае использования для такого выращивания сырья, отличающегося минимальной влажностью, следует выбирать партии  $\alpha$ -оксида алюминия с размерами частиц < 35 мкм или доизмельчать имеющийся порошок до требуемых размеров с последующим его высушиванием.

Найденная закономерность может также найти применение для создания на основе  $\alpha$ -оксида алюминия стабильных синтетических стандартных образцов состава для определения влажности сухого молока, поскольку последнее отличается большей гигроскопичностью и не может быть использовано для этой цели. Следует заметить, что норма влажности сухого молока, в соответствии со справочником «Химический состав пищевых продуктов» 1989 г, составляет около 4 %, что как раз попадает в исследованный нами интервал.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В НЕОГРАНИЧЕННЫХ СОЛЯХ С ПОМОЩЬЮ HCNS-АНАЛИЗАТОРА

Експеріандова Л.П., Федоров А.И., Степаненко Н.А., Бланк Т.А.

ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАНУ, Харьков, Украина  
e-mail: eksperand@isc.kharkov.com

Элементный анализатор EURO EA-3000 фирмы EuroVector, укомплектованный автосэмплером для твердых веществ, предназначен для определения C, H, N, S в органических соединениях. В основе действия прибора лежит принцип динамического сжигания образца в атмосфере кислорода, с последующим хроматографическим разделением образующихся газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) и их определением с помощью катарометра. Исходя из этого, логично было проверить возможность определения непосредственно воды в пробах, неразлагающихся при высокой температуре реактора. В роли таких проб могут выступать неорганические соли.

Конструкция прибора предусматривает предварительную продувку через сэмплер при комнатной температуре в течение нескольких минут газа-носителя (гелия). При такой пробоподготовке, наряду с атмосферными газами, удаляется свободная вода. В результате, в реактор, где происходит сжигание, попадают пробы, которые могут содержать только связанную воду, поэтому речь может идти лишь об определении кристаллизационной воды в кристаллогидратах.

Выбор солей для исследования был обусловлен температурами их разложения или плавления, а также влиянием на работоспособность данного анализатора. Так, нитраты и карбонаты могут начать разлагаться, не доходя до рабочей зоны реактора, а галогенидные соединения отравляют колонку. Наиболее подходящими с этой точки зрения являются сульфаты и, скорее всего, фосфаты. Мы изучали возможность такого анализа на примере  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . В качестве эталонного образца был взят фирменный эталон – L-cystine. Для того, чтобы абсолютное содержание водорода в пробе соответствовало абсолютноному ее содержанию в эталоне, при выборе массы навески  $m$  нужно учитывать ориентировочное содержание кристаллизационной воды (число ее молекул  $N$ ) в кристаллогидрате. При  $N = 1 \dots 5$ ,  $m$  может изменяться от 2 до 5 мг, а при  $N > 5$  принимать значения от 1 до 2 мг.

Показано, что фактическое число молекул воды  $N$  удовлетворительно соответствует номинальному числу для всех кристаллогидратов, кроме  $\text{ZnSO}_4$ , у которого это число намного меньше. (Погрешности сходимости, характеризующиеся относительным стандартным отклонением, колеблются от 0.04 до 0.1). В качестве объяснения можно предположить, что часть кристаллизационной воды выветрилась при многолетнем хранении распечатанной упаковки или изначально была допущена ошибка при расфасовке этого препарата. Правильность полученных результатов подтверждена их сравнением с результатами арбитражного титриметрического анализа по К.Фишеру.

Опыт определения неорганического водорода с помощью HCNS-анализа был нами использован для определения кристаллизационной воды в молибдофосфорной кислоте МФК, часто применяемой в качестве реагента для определения восстановителей; число молекул воды в ней может колебаться от 12 до 60. Результат определения водорода в конкретном образце МФК ( $1.47 \pm 0.16$  мас.%), соответствующий  $13.1 \pm 1.4$  мас.% воды, подтвердился результатом определения воды арбитражным методом ( $13.6 \pm 0.8$  мас.%). Рассчитанное из полученных данных число молекул кристаллизационной воды  $N = 16$ .

Результаты проведенного исследования свидетельствует о том, что температурный режим HCNS-анализа, предусмотренный для сжигания органических проб, является подходящим для анализа неорганических кристаллогидратов, даже таких сложных как МФК, а точность HCNS-анализа вполне позволяет проводить в них определение кристаллизационной воды.



## АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИМЕДОНАТА РТУТИ (I) В КАЧЕСТВЕ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА

*\*\*Юрченко О.И., \*Шевцов Н.И., \*\*Тимова Н.П.*

*\*\*Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина, Харьков, Украина*

*\*НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, Харьков, Украина*

*e-mail: michail.a.dobriyan@univer.kharkov.ua*

При определении ртути методом холодного пара, разработанным Н.С. Полуэктовым и Ю.В. Зелюковой, в объектах сложного химического состава, большое внимание уделялось улучшению метрологических характеристик методик анализа, а также усовершенствованию атомно-абсорбционного определения ртути. Актуальными являются вопросы дальнейшего повышения качества аналитических исследований, а также вопросы объективной метрологической оценки применяемых и вновь разрабатываемых методик анализа. В значительной мере эти задачи можно решить с помощью стандартных образцов состава, которые позволяют определять метрологические характеристики различных методов количественного анализа, градуировать и поверять измерительные приборы, контролировать качество выполненных анализов, а также обеспечивать необходимую точность измерений. В Физико-химическом институте имени А.В. Богатского НАН Украины и его СКТБ с опытным производством проведен комплекс исследований по разработке Государственных стандартных образцов. Для градуировки при определении ртути разработан ГСОМ-15. Нами установлено, что растворы с концентрацией ионов ртути (II) 1 – 10 мкг/л, содержащие азотную кислоту (0,2 моль/л), сохраняются лишь несколько часов. Систематические исследования физико-химических и аналитических свойств димедона (5,5-диметил-1,3-циклогександиона) показало, что он полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к стандартным образцам состава, и его можно применять для стандартизации меркурометрических измерений. Нами проведено определение ртути в речной воде с использованием различных стандартных образцов. Преимущества использования димедоната ртути (I) для градуировки атомно-абсорбционных определений ртути обусловлены тем, что он не гигроскопичен; имеет большую молярную массу; стабилен как в твердом состоянии, так и в разбавленных растворах; имеет достаточную растворимость в воде и органических растворителях. Это позволяет рекомендовать его внедрение в практику в качестве единого стандартного образца состава для ряда методов анализа, проводя определение аналита как в водных, так и в неводных растворах. Нами впервые применен димедонат ртути (I) в качестве градуировочного образца при рентгенофлуоресцентном определении ртути в пробах лугового чернозема. Для этого приготавливали образцы на основе чернозема с массовой долей ртути от 0,005 до 0,5 %. Ртуть вносили в виде димедоната ртути (I) (способ 1) и  $HgCl_2$  (способ 2). По первому способу аналитический сигнал стабилен, а при использовании  $HgCl_2$  он линейно понижается со временем облучения (рис.).

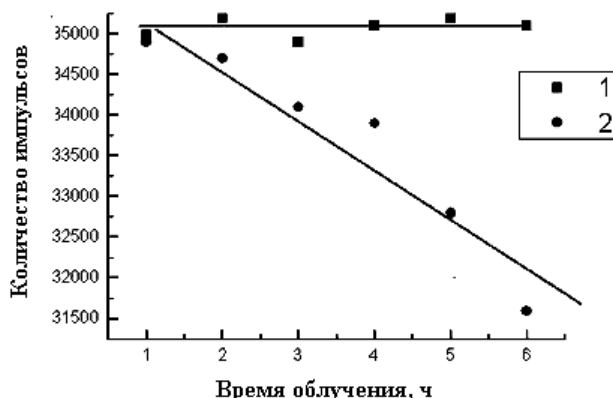


Рис. Зависимость от времени облучения аналитического сигнала ртути в градуировочных образцах на основе лугового чернозема,  $C_{Hg} = 0,1\%$ ,  $R\theta Mo$ ,  $V = 35$  kV,  $I = 30$  mA,  $LiF$  200,  $L_{\alpha 1}$ ,  $2\theta = 35,92$ . Время экспозиции – 60 с

Градуировочные образцы на основе димедоната ртути (I) стабильны более полугода, тогда как образцы с добавками  $HgCl_2$  стабильны менее 2 месяцев.

На основе димедоната ртути (I) создан стандартный образец ряда предприятий, предназначенный для градуировки приборов и контроля правильности результатов анализа.





## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ЭРИТРОЦИТОВ ЧЕЛОВЕКА

*Гетманенко Н.Ю., Галайченко Е.Н., Рожицкий Н.Н.*

Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, Украина

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) широко используется для анализа особенностей морфологии биологических объектов и свойств их поверхностей. Однако данный метод сталкивается с рядом специфических ограничений и трудностей, связанных с самой природой биологических объектов.

Первая группа проблем касается иммобилизации клеток для получения устойчивых изображений. Вторая группа проблем состоит в том, что клетки легко деформируются и разрушаются при сканировании.

Несмотря на перечисленные проблемы, АСМ имеет ряд несомненных преимуществ:

- это возможность наблюдать живую клетку;
- способность оценки биомеханических свойств клетки.

Целью данной работы является разработка методов пробоподготовки, позволяющих получать устойчивые изображения поверхности. В качестве объекта исследования были выбраны эритроциты крови человека. Эритроциты наносились стандартным для клинической лаборатории методом – методом мазка, на поверхность предметного стекла. Сканирование проходило в контактном режиме атомно-силовой микроскопии. В данной работе были рассмотрены следующие способы фиксации скелета эритроцитов: частичная дегидратация эритроцитов, высушиванием на воздухе при комнатной температуре, фиксация в хлороформе, а также в этиловом спирте. В результате проведенной работы были получены данные топографии поверхности, что позволяет сделать выводы о том, что даже при использовании мягких кантилеверов происходит деформация биологических объектов, данные деформации имеют необратимый характер. Однако использования фиксатора позволяет в значительной мере уменьшить деструктивное действие иглы кантилевера на поверхность образца, что видно из полученных данных изображения поверхностей.

*Исследования проводились при поддержке проекта УНТЦ №4180.*



## ПРОВОДЯЩИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПЛЕНКИ В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЯХ

Семеней А.М., Рожицкий Н.Н.

Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, Украина  
e-mail: rzh@kture.kharkov.ua

В электроаналитических исследованиях ключевой проблемой, ограничивающей области применения и номенклатуру определяемых веществ, является деградация электродных систем. Появление возможности синтеза искусственных алмазных и алмазоподобных пленок (АПП) из плазмы при субатмосферном давлении открыло новые горизонты электрохимическим (ЭХ) методам.

Для ЭХ необходимы проводящие электроды, а поскольку алмаз является очень хорошим диэлектриком, то для придания ему проводящих свойств проводят легирование. Перспективным является легирование азотом, поскольку оно не несет никакой опасности и является доступным и экологически чистым веществом.

Электроды, покрытые АПП которую легировали азотом в процессе осаждения из вакуумно-дуговой плазмы, показывают превосходные свойства. Такие электродные системы обладают рядом положительных особенностей – весьма низкие фоновые токи, широкое окно рабочих потенциалов в водных растворах, высокий срок службы, возможность очистки с целью регенерации поверхности. В качестве материала подложки выбран стеклогуглерод (СУ) как показавший наибольшую совместимость с пленкой. На рисунке показаны сравнительные вольтамперограммы, СУ с АПП и чистого СУ.

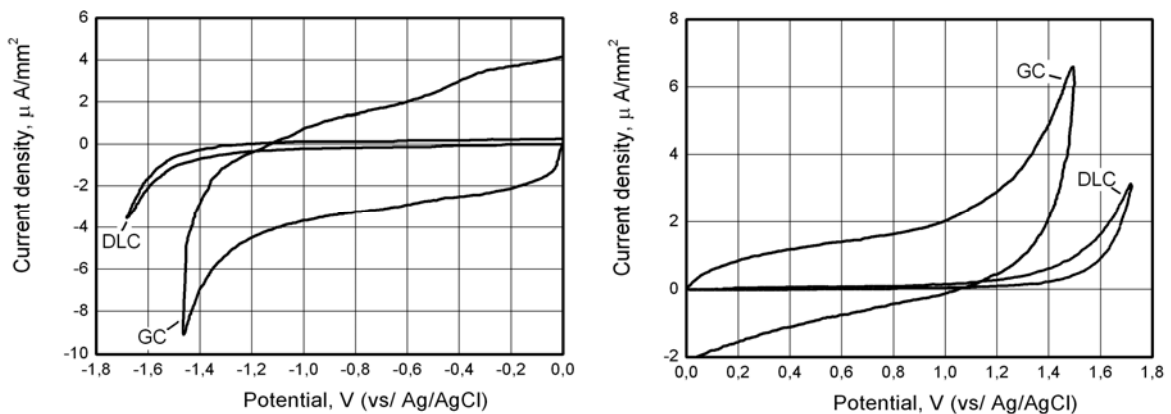


Рис. 1 – Вольтамперограммы СУ и СУ, модифицированного АПП

Из рисунка хорошо видны преимущества СУ, модифицированного АПП для электроаналитических применений. Такая электродная система дает возможность значительно расширить как номенклатуру определяемых веществ, так и области ее применения в биологических, экологических и других исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ, проект №4180.



## РЕФЛЕКТОМЕТР ДЛЯ АНАЛІТИЧНИХ КОЛОРОМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Сніжко Д.В., Рожицький М.М.

Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, Україна

Оптичні дослідження є центральними у сучасній сенсоріці. Це обумовлюється високою інформативністю оптичного каналу дослідження, який використовується для контролю процесів, визначення фізичних і хімічних властивостей об'єктів аналізу у багатьох областях. Достатньо розроблена методична та апаратурна база оптичних методів дослідження робить їх незамінними у лабораторному аналізі, біомедичних дослідженнях, моніторингу екосистем, фармакопеї, польових експрес-аналізах та інше. Для хімічного аналізу вельми поширеним є метод індикаторних тест-систем, що базується на різноманітних кольорових реакціях, які проводяться на підкладках – індикаторному папері.

Багато аналітичних експрес-методик, що використовують різноманітні тест-системи, залишаються не достатньо точними. Частіше замість кількісного визначення можливо говорити тільки про якісне визначення речовини, що не є прийнятним та потребує використання додаткових більш кошторисних методів досліджень.

Проблема інструментальної складності метода спектрофотометричних досліджень, що є найбільш адекватним для проведення кольорових досліджень, відбивається на високій ціні цього обладнання. Одним з методів, що є конкурентним до спектроскопічного, є проведення досліджень за допомогою трьох світлоперетворювачів, що мають різну спектральну чутливість. Така конструкція значно дешевлює вартість колориметра у порівнянні зі спектрофотометром. За умови проведення калібрування та побудови градувальних характеристик можливо досягнення високих метрологічних показників та отримання точних і достовірних даних. Враховуючи той факт, що для багатьох індикаторних методів використовується у якості вимірювача людське око, якому на тлі високої чутливості притаманні недоліки, зокрема суб'єктивне сприйняття кольору, важливим є створення мініатюрної вимірювальної колориметричного приладу, що легко інтегрується до сучасної аналітичної лабораторії та має можливість працювати в польових дослідженнях.

Основними задачами, що вирішуються у даній роботі це огляд проблеми кольорових досліджень для твердих об'єктів, у якості яких виступають різноманітні індикаторні тест-системи для проведення аналізу хімічного складу біологічних проб, та розробка сучасного рефлектометра з USB-інтерфейсом, конструкції вимірювальної системи рефлектометра (рис. 1.).

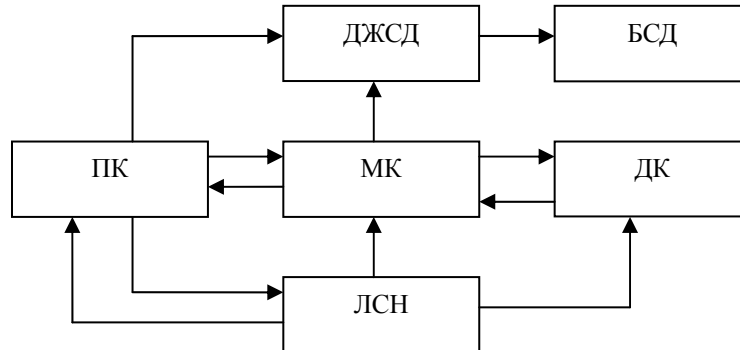


Рис. 1

До складу рефлектометра входять наступні модулі: МК – мікроконтролер, ПК – персональний комп'ютер, ЛСН – лінійний стабілізатор напруги, ДК – датчик кольору, БСД – блок світлодіодів. Основою будови рефлектометра є датчик кольору (ДК) від Avago Technologies ADJD-S311-QR999. Його особливостями є інтегровані попередні підсилювачі, АЦП та цифровий модуль, що забезпечує зв'язок датчика з зовнішнім пристроєм (системою) по I<sup>2</sup>C шині. Це дозволяє суттєво мініатюризувати систему.

Для концепції побудови рефлектометра обрана структура автоматизованої вимірювальної системи, в якій інтерфейс користувача, тобто модулі відображення та керування, перенесені до ПК. Застосуваннями приладу можуть бути найпоширенішими. Гнучкість системи, можливість її калібрування та програмного налаштування під конкретні тест-системи, малі габаритні розміри 70×60×35 мм та підключення до USB, робить цю систему надзвичайно зручною у проведенні колориметричних рефлектометричних аналізів. Низька споживча потужність, що не перевищує 0,5 Вт у режимі виміру, робить цю систему незамінною у проведенні польових вимірів при польових лабораторних експрес-аналізах або моніторингу оперативної екологічної ситуації.

У експериментальних дослідженнях, що проведені за допомогою розробленого рефлектометра, показано підвищення відтворюваності результатів, підвищення чутливості та точності визначенні кольорових координат у  $\pm 0,1\%$ .

Робота виконана за фінансової підтримки проекту УНТЦ №4180.



**СПИСОК АВТОРОВ**

Айххофф У. ....	62	Зинченко В.Ф. ....	6	Сніжко Д.В. ....	69
Александрова Д.И. ....	3, 4	Зуй М.Ф. ....	23	Солих П. ....	43
Алексеев С.О. ....	23	Зуй О.В. ....	24	Спикул В.В. ....	46
Андрианова Е.Б. ....	50	Иващенко Е.В. ....	31	Старова В.С. ....	47
Анелъчик А.В. ....	5	Ивкова Т.И. ....	25	Степленъев А.Л. ....	49
Антонович В.П. ....	4, 6, 22	Карпова С.П. ....	12	Степаненко Н.А. ....	63, 65
Баздирева А.Ю. ....	36	Клыгина А.И. ....	7	Стоянов А.О. ....	6
Бакланов А.Н. ....	7, 8, 27, 45	Кобылинская Н.Г. ....	26	Стоянова И.В. ....	6
Бакланова Л.В. ....	8, 27	Коваленко С.О. ....	7	Студеняк Я.І. ....	52
Белик В.М. ....	9	Коломиец В.В. ....	27	Тананайко О.Ю. ....	36, 48
Беликов К.Н. ....	64	Коробова І.В. ....	33	Теслюк О.И. ....	10, 11
Бельтюкова С.В. ....	10, 11	Костенко Є.Є. ....	28	Тимухин Е.В. ....	34
Білаш О.М. ....	37	Кукоба А.В. ....	29, 30	Титова Н.П. ....	66
Блажеєвський М.Є. ....	12	Куликов А.Ю. ....	19	Ткач В.І. ....	49
Бланк Т.А. ....	63, 64, 65	Кулчиченко С.А. ....	47	Толстенко Ю.В. ....	49
Бойченко А.П. ....	32	Кушнір Л.М. ....	52	Топилова З.М. ....	34
Бондаренко Я.А. ....	13	Кущевская Н.Ф. ....	31	Трофимчук А.К. ....	50, 51
Бычкова А.А. ....	10	Кущевский А.Е. ....	31	Трохимчук А.К. ....	54
Вербова Ю.М. ....	38	Левицька Г.Д. ....	41	Федоров А.И. ....	63, 65
Вершинин В.И. ....	14	Леоненко И.И. ....	4	Фершал М.В. ....	52
Витюкова Е.О. ....	15	Лещенко В.М. ....	50	Фролова А.М. ....	32
Вишникин А.Б. ...	16, 40, 43, 53	Ливенцова Е.О. ....	10, 11	Хлынцева С.В. ....	53
Войтюк О.Д. ....	15	Логинова Л.П. ....	32	Хоан Ле Конг ....	32
Воробйова Т.В. ....	31	Лосев В.Н. ....	51	Худякова С.М. ....	60
Галайченко Е.Н. ....	67	Мазур И.А. ....	19	Циганович О.А. ....	54
Гайдук О.В. ....	17	Мазуренко Е.О. ....	48	Циганок Л.П. ....	44
Гаранин В.Г. ....	14	Матейченко П.В. ....	64	Чеботарёв А. Н. ...	55, 56, 57
Георгиевский В.П. ....	18	Маторіна К.В. ....	33	Чивирева Н.А. ....	6
Георгиевский Г.В. ....	19	Мешкова С.Б. ....	34	Чмиленко Т.С. ...	33, 42, 45, 58
Герда В.И. ....	23, 26	Милюкин М.В. ....	35	Чмиленко Ф.А. ...	8, 27, 33, 42, 45, 59, 60, 61
Гетманенко Н.Ю. ....	67	Минаева Н.П. ....	59	Шевцов Н.И. ....	66
Гихер З.А. ....	5, 15	Моторіна А.С. ....	36	Шпрауль М. ....	62
Гонта Н.А. ....	20	Музыка К.М. ....	30, 37	Щербакова Т. М. ....	57
Горбачевский А.Н. ....	31	Назарова Е.С. ....	38	Щербина М.Г. ....	47
Гудзенко Л.В. ....	39	Панталер Р.П. ...	13, 17, 25, 39	Эксперіандова Л.П. ....	63, 64, 65
Гудыма Н.В. ....	51	Папроцька Ю. В. ....	48	Юрченко О.И. ....	66
Гузенко Е. М. ....	57	Петрушина Г.А. ....	40	Chmilenko F. ....	21
Девятых Н.Н. ....	34	Писаревська С.В. ....	41	Chmilenko T. ....	21
Дорощук В.О. ....	20	Рахлицкая Е.М. ....	56	Dickert F. ....	21
Дробот А.В. ....	32	Рожанчук Т.С. ....	48	Gorbachevskiy A.N. ....	31
Дрозд А.В. ....	9	Рожицький М.М. ...	30, 37, 67, 68, 69	Gurtovaya O. ....	31
Дубенська Л.О. ....	41	Саєвич О.В. ....	42	Ivaschenko E. V. ....	31
Егорова А.В. ....	4, 5, 15	Свинаренко Т.Е. ....	43	Korobova I. ....	21
Едаменко Д.В. ....	32	Селіванова Т.В. ....	44	Kuschevskaya N.F. ....	31
Ефимова И.С. ....	55	Семеней А.М. ....	68	Kuschevskiy A.E. ....	31
Желтвай И.И. ....	22, 46	Серебренников И.В. ....	14	Lieberzeit P. ....	21
Желтвай О.И. ....	22	Сидорова Л.П. ....	59	Spraul Manfred ....	62
Зайцев В.М. ....	23, 26	Скленарова Х. ....	43	Eichhoff Uwe ....	62
		Смитюк Н.М. ....	45	Vorobjova T.V. ....	31

Наукове видання

**Тези доповідей  
річної сесії наукової ради  
з проблеми «Аналітична хімія»  
Національної академії наук України,  
25 - 30 травня, 2009,  
Новий Світ, Україна**

*Редактори:*

*В.М. Зайцев, В.С. Мартинюк*

*Дизайн:*

*В.С. Мартинюк*

*Дизайн обкладинки:*

*В.С. Мартинюк, Н.Н. Зуєв.*

*Верстка:*

*Ю.В. Цейслер*

Підписано до друку 25.04.2009 г.  
6.25 ум. друк. л. Формат: 86 x122М/16  
Папір офсетний  
Гарнітура Arial,  
Печать: різнограф.  
Тираж 100 прим.

Видавець В.С. Мартинюк  
Свідоцтво суб'єкта видавничої діяльності  
серія ДК № 2935 від 14.08.2007  
Україна, г. Київ, 030022, вул. Ломоносова, 81.  
**www.publisher.science-center.net**  
**e-mail: mavis@science-center.net**  
тел.: 8 050 6535592

**Отпечатано в полиграфической компании «Спутник»**

**Украина, г. Симферополь, ул. Караимская, 40**

**e-mail: sputnik@poluostrov.net**

**тел./факс.: +38 0652 521260; тел.: +38 0652 255189**