

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

Міністерство освіти і науки України

Державний вищий навчальний заклад

«Ужгородський національний університет»

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

РАБОШВІЛЬ КАТЕРИНА ВІТАЛІЇВНА

УДК 543.33:543.422.3-76

ДИСЕРТАЦІЯ

НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО
ВИЗНАЧЕННЯ ВАНАДІЮ (V) ТА СЕЛЕНУ (VI) НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ
РЕДОКС-ВЗАЄМОДІЇ З
4-СУЛЬФО-2(4'-СУЛЬФОНАФТАЛІН-1'-АЗО)НАФТОЛОМ-1

02.00.02 - аналітична хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Рабошвіль К.В.

Науковий керівник: Чеботарьов Олександр Миколайович, кандидат хімічних наук, доцент

Ужгород – 2020

АНОТАЦІЯ

Рабошвіль К.В. Нові аналітичні форми для спектрофотометричного визначення ванадію (V) та селену (VI) на основі продуктів редокс-взаємодії з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. Виконано у Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова, м. Одеса – ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, 2020.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню особливостей редокс-поведінки азобарвника кармоазіну та його взаємодії з іонами металів у вищих ступенях окиснення, на основі яких запропоновано нові аналітичні форми для селективного спектрофотометричного визначення V(V) і Se(VI) в складних об'єктах різної природи.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, відзначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** представлено огляд літератури, в якому розглянуто інформацію щодо існування різновалентних форм іонів ванадію та селену у розчинах та їх реакційну здатність. Узагальнено дані про спектрофотометричне визначення ванадію та селену з використанням органічних реагентів (**ОР**) різних класів в об'єктах різної природи. Детально розглянуто фізико-хімічні властивості, іонно-молекулярний стан та особливості взаємодії кармоазіну (**КАН**) з іонами деяких металів у вищих ступенях окиснення. Відмічено, що використання окисно-відновних реакцій сприяє посиленню селективності спектрофотометричного визначення іонів металів. Проведено наукометричний аналіз розвитку тенденцій застосування КАН у різних сферах життєдіяльності людини за період 2000–2019 роки.

II

У **другому розділі** описані умови та основні етапи експериментальних досліджень, охарактеризовано обладнання та апаратура, які використані у роботі, наведені вихідні речовини та методики приготування їх розчинів.

У **третьому розділі** розглянуто особливості редокс-поведінки КАН та його окисно-відновної взаємодії з іонами $V(V)$ і $Se(VI)$. Окреме вольтамперометричне дослідження редокс-властивостей КАН в широкому діапазоні значень рН на поверхні вугільно-пастового електроду (**ВПЕ**) використано для опису і теоретичного обґрунтування механізму його взаємодії з іонами $V(V)$ і $Se(VI)$ в розчинах. Ґрунтуючись на аналізі отриманих результатів та їх інтерпретація з урахуванням основних теоретичних положень про окисненні і відновленні азосполук запропоновано ймовірну схему редокс-процесів за участю КАН на поверхні ВПЕ.

В подальшому досліджено взаємодію $V(V)$ та $Se(VI)$ з КАН у водному розчині. Встановлено, що максимальне світлопоглинання КС в системах « $V(V)$ –КАН» і « $Se(VI)$ –КАН» спостерігається при $pH_{\text{опт}} 0$ ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) і $pH_{\text{опт}} -0.5$ ($2.5 \div 3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) відповідно.

Одержано електронні спектри поглинання КАН ($\lambda_{\text{макс}}=530 \text{ нм}$) та продуктів його взаємодії з $V(V)$ і $Se(VI)$, які у водно-етанольному середовищі характеризуються максимумами поглинання при 365 і 370 нм відповідно. Значний гіпсохромний зсув (165 та 160 нм) щодо смуги поглинання КАН безумовно є свідченням порушення супряженості π -зв'язків в хромофорній системі реагенту внаслідок комплексоутворення, що супроводжується взаємним окисненням-відновленням. Внаслідок ОВР іони $V(V)$ і $Se(VI)$ відновлюються, а КАН окислюється до азоксисполуки КАОН з подальшим зв'язуванням в КС, склад яких встановлено методами насичення, ізомолярних серій та методом зсуву рівноваги. Точки перегинів на кривих насичення свідчать про стехіометричне співвідношення реагуючих компонентів в системі $V(V):KAN = 1:3$ та $Se(VI):KAN = 1:4$, що підтверджено результатами редокс-метричного титрування. За сукупністю результатів вольтамперометричного вивчення редокс-поведінки КАН на ВПЕ,

III

спектрофотометричних і редокс-метричних досліджень систем V(V)–КАН і Se(VI)–КАН та стану іонів-комплексоутворювачів в засвідчених процесах і реакціях запропоновано ймовірну будову відповідних КС.

Розраховані значення молярних коефіцієнтів світлопоглинання КС вказують на достатню чутливість досліджених реакцій. В цілому запропоновані аналітичні форми придатні для визначення ванадію (V) та селену (VI) в діапазонах концентрацій $0.26 \div 1.79$ та $1.58 \div 12.64$ мкг/мл.

Незаперечно, що однією з важливих хіміко-аналітичних характеристик для вказаних аналітичних форм має бути їх вибірковість відносно інших ПВЕ, які також реагують з КАН за механізмом взаємного окиснення-відновлення і, як правило, супроводжують ванадій і селен в багатьох природних і промислових об'єктах. Насамперед, це стосується іонів Mn(VII) і Cr(VI) у зв'язку з величиною ОВП, а також вірогідністю їх присутності в об'єктах аналізу. Методом спектрофотометрії вивчено вибірковість редокс-реагенту КАН до V(V), Se(VI) в присутності Mn(VII), Cr(VI). За результатами спектрофотометричних досліджень встановлені оптимальні умови і кратні співвідношення $M_1:M_2$, при яких визначенню M_1 не заважають M_2 .

Четвертий розділ присвячено оцінці взаємовпливу вищезгаданих іонів ПВЕ на їх окисно-відновну активність при спільній присутності за участю єдиного редокс-реагенту – КАН, з використанням методу редокс-метричного титрування. Відзначене зниження потенціалу реакційних систем з помітним стрибком величини потенціалу і виразною точкою еквівалентності (*т.е.*) підтверджує окисно-відновний механізм взаємодії ПВЕ з КАН.

В подальшому проведено дослідження та аналіз окисно-відновних особливостей реакцій комплексоутворення V(V), Se(VI), Mn(VII), Cr(VI) з КАН для оцінки зміни величини ОВП в подвійних системах ПВЕ і реакційній здатності по відношенню до КАН одного з іонів ПВЕ при різних кратних мольних співвідношеннях іншого. За результатами встановлено, що в системах «V(V)–Se(VI)», «V(V)–Cr(VI)» і «Cr(VI)–Se(VI)» комплексоутворення не відбувається, про що свідчить незмінність значень

ОВП систем, які підтверджуються відсутністю відповідних стрибків на кривих титрування внаслідок недотримання температурного режиму (80 °С), характерного для взаємодії ПВЕ з КАН. Далі досліджено системи « M_1 – M_2 » при різних мольних співвідношеннях, температурі 20 °С, де M_1 – Mn(VII), M_2 – V(V), Se(VI), Cr(VI) і виявлено активуючу дію Mn(VII) на окисно-відновну здатність M_2 , що проявляється в наявності двох *m.e.* на кривих титрування, перша з яких віднесена нами до взаємодії Mn(VII) з КАН, а друга – до взаємодії останнього з M_2 . За результатами виявленого впливу Mn(VII) зафіксована взаємодія кожного окремо ПВЕ з КАН при певних значеннях pH, яка можлива тільки внаслідок підвищених температурах. В присутності іонів Mn(VII) всі іони ПВЕ реагують з КАН при кімнатній температурі. Однак важливим є створення кислотності середовища, характерне іону M_2 , тобто в разі системи «Mn(VII)–V(V)» – pH 0.0 (0.5 М H₂SO₄); «Mn(VII)–Se(VI)» – pH -0.5 (2.5÷3 М H₂SO₄); «Mn(VII)–Cr(VI)» – pH 2.

У п'ятому розділі викладено результати використання нових аналітичних форм для розробки методик спектрофотометричного визначення V(V) і Se(VI) в складних об'єктах різної природи, які не потребують стадій маскування або відділення супутніх елементів. В реальних об'єктах дослідженні елементи можуть одночасно перебувати в різних ступенях окиснення, тому виникає необхідність попереднього переведу нижчих ступенів окиснення до вищих, що в свою чергу дозволяє визначати загальний вміст співіснуючих окисно-відновних форм одного і того ж металу. Причому більшість іонів макрооснови, характерних для багатокomпонентних об'єктів, не вступають у взаємодію з КАН у зв'язку з невеликим значенням ОВП їх редокс-пар, що і визначає селективність взаємодії КАН з V(V) і Se(VI).

Відомо, що визначення цільових іонів М в реальних об'єктах лімітується часом, що витрачається на пробопідготовку. В роботі оптимізовано і удосконалено методики пробопідготовки з урахуванням присутності, окрім V(V) і Se(VI), супутніх макро- і мікрокомпонентів. Для пробопідготовки ванадійвмісних об'єктів використовували метод сухого

озолення з подальшим розчиненням твердого окисного залишку у суміші мінеральних кислот, таких як $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (1:1), $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3), $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ (2:1:1) (об'єм і компоненти суміші відрізнялись для кожного об'єкту аналізу в залежності від хімічного складу). У випадку підготовки проби для визначення селену застосовували метод мокрого озолення у зв'язку з його летючістю при температурі вище 110°C . Пробу кип'ятили в суміші мінеральних кислот $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ (2:1:1), яку додавали порціями, до повного розчинення.

Результати апробації запропонованих спектрофотометричних методик для визначення V(V) і Se(VI) в харчових продуктах та фармпрепаратах свідчать, що присутність іонів – K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, Al, B, Fe, Co, Cu, Mo, Ni, Ti, Zn, F, I, а також V, Se, Mn, Cr, які входять до складу зазначених об'єктів, не заважають визначенню цільового іону з КАН і не впливають на правильність отриманих результатів. Правильність перевіряли методом «введено–знайдено», а також порівнянням з результатами визначення референтним методом (атомно-абсорбційна спектрофотометрія).

Розроблено методики спектрофотометричного визначення мікрокілківностей V(V) і Se(VI) при спільній присутності в рослинних об'єктах. В отриманому аналітичному зразку визначали V і Se з урахуванням оптимальних умов комплексоутворення з КАН без попереднього їх розділення і відділення елементів макрооснови.

Запропоновані методики спектрофотометричного визначення ванадію, мангану і хрому в питних водах впроваджено в роботу Центральної хіміко-бактеріологічної лабораторії ТОВ «ІНФОКС», філія «Інфоксводоканал», м. Одеса (підтверджено актом впровадження). Окремі матеріали дисертаційної роботи введені в навчальний процес кафедри аналітичної хімії хімічного факультету ОНУ імені І.І. Мечникова.

Ключові слова: спектрофотометрія, кармоазін, ванадій (V), селен (VI), редокс-реакції.

Список публікацій здобувача

- *праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:*

1. Чеботарев А.Н. Комплексообразование ванадия (V) с 4-сульфо-2(4'-сульфо нафталин-1'-азо)нафтолом-1 в водном и водно-органических растворах / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. – 2012. – Т.78, № 3. – С. 25-30.
2. Чеботарев А.Н. Окислительно-восстановительные особенности реакций комплексообразования Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V) с кармоaziном / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Вестник ОНУ имени И.И. Мечникова, Химия. – 2012. – Т. 17, Вып. 4(44). – С. 61-69.
3. Чеботарев А.Н. Комплексообразование селена (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтолом-1 в растворах / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 85-90.
4. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) с использованием 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтола-1 / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Захария А.Н. // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 40-44.
5. Чеботарев А.Н. Кармоазин как единый редокс-реагент для спектрофотометрического определения Mn, Cr, Se и V в водах различных категорий / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Снигур Д.В., Полищук А.А. // Хим. и техн. воды. – 2015. Т. 37, №.4 – С.319-330. (Scopus).
6. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение селена в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах с использованием 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтола-1 / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Известия ВУЗов. – 2015. Т. 58, № 8. – С.25-28.
7. Чеботарев А.Н. Вольтамперометрическое поведение кармоазина на угольно-пастовом электроде в водных растворах / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., **Рабoшвиль Е.В.**, Бевзюк, Е.В., Снигур Д.В. // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т.5-6 (109). – С. 26-30.

- *праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

8. Чеботарев А.Н. 4-Сульфo-2(4'-сульфoнафталин-1'-азo)нафтол-1 — новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения селена (VI) / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // «Хімічні Каразінські читання – 2010», 19-22 квітня 2010.: тез. доп.-м. Харків, 2010. – С. 85-86.
9. **Рабошвиль Е.В.** 4-сульфо-2(4'-сульфoнафталин-1'-азo)нафтол-1 – новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения ванадия (V) / **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Чеботарев А.Н. // XI Всеукр. конф. студ. та аспір. «Сучасні проблеми хімії», 19-21 травня 2010: тез. доп. – Київ, 2010. – С. 183.
10. Чеботарев А.Н. Комплексообразование в редокс-системах «металл-кармоазин» (металл – Se(VI), V(V)) и их химико-аналитические характеристики / Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., **Рабошвиль Е.В.**, Горovenко С.М. // Річна Сесія наук. Ради НАН України з проблеми «аналіт. хімія», 17-23 травня 2010: тез. доп. – Гурзуф (Крим), 2010. – С. 41.
11. Чеботарев А.Н. Особенности комплексообразования ионов ванадия (V) и селена (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфoнафталин-1'-азo)нафтолом-1 / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // XXV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии, 6-11 июня, 2011.: тез. докл. – Суздаль, 2011. – С. 290.
12. Чеботарев А.Н. Комплексообразование ванадия (V) с 4-сульфо-2(4'-сульфoнафталин-1'-азo)нафтолом-1 в водном и водно-органическом растворах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // XVIII Всеукраинская конференция по неорганической химии с участием зарубежных ученых, 27 июня – 1 июля, 2011.: тез. докл. – Харьков, 2011. – С. 111.
13. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) и селена (VI) в водах различных категорий / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Дергелева В.А., Керлан Н.В. // Міжнар. наук.-практ. конф.

«Екологічні проблеми Чорного моря», 27-28 жовтня 2011.: доп. та статті. – Одеса, 2011. – С. 212-215.

14. Рабошвиль Е.В. Пробоподготовка пищевых продуктов при спектрофотометрическом определении ванадия / **Рабошвиль Е.В.**, Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Керлан Н.В. // Тринадцята всеукраїнська конф. студ. та асп. «Сучасні проблеми хімії», 25-27 квітня 2012.: тез. доп. – Київ, 2012. – С. 167.

15. Чеботарев А.Н. Новые аналитические формы спектрофотометрического определения ванадия (V) и селена (VI) / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Тези доп. Річної Сесії наук. Ради НАН України з проблеми «аналіт. хімія», 3-10 червня 2012.: тез. доп. – Гурзуф (Крим), 2012. – С. 120.

16. Рабошвіль К.В. Особливості редокс-метричної поведінки ванадію та селену при взаємодії з кармоазіном у присутності мангану / **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С., Кущинська Т.М., Чеботарьов О.М. // III наук.-практ. семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», 3-5 жовтня 2012.: тез. доп. – Львів, 2012 – С. 28-29.

17. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение марганца, хрома, селена и ванадия в природных и сточных водах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // II Международная научно-практическая конференция «Современные ресурсосберегающие технологии, проблемы и перспективы» Сборник докл.: 1-5 октября 2012. – С. 179-184.

18. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) и селена (VI) в пищевых продуктах и лекарственных препаратах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Сьома Всеукр. наук. конф. студ., аспір. і мол. учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 11-14 березня 2013.: тез. доп. – Донецьк, 2013. – С. 47.

19. Рабошвиль Е.В. Спектрофотометрическое определение ванадия в фасоли / **Рабошвиль Е.В.**, Чеботарев А.Н. // XIV Всеукр. конф. студ. та

аспір. «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2013.: тез. доп. – Київ, 2013. – С. 236.

20. Чеботарьов О.М. Визначення селену в об'єктах різної природи / Чеботарьов О.М., **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С. // XIV Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2013», 26-29 червня 2013.: тез. доп. – Львів, 2013. – С. У47.

21. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия, селена, марганца и хрома в их высших степенях окисления в растительных объектах / Чеботарев А.Н., **Рабошвил Е.В.**, Ефимова И.С. // IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії, 16-20 вересня 2013.: тези доп. – Донецьк, 2013. – С. 196.

22. **Рабошвил Е.В.** Спектрофотометричне визначення мангану, хрому, селену і ванадію з використанням кармоазіна у водах різних категорій / **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С., Кабакова К.О. // Наукової конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічної проблеми охорони довкілля та контроль якості води», 28-29 листопада 2013.: збірник праць – Киев, 2013. – С. 66-68.

23. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия, селена и марганца с кармоазином в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах / Чеботарев А.Н., **Рабошвил Е.В.**, Снигур Д.В., Ефимова И.С. // Материалы международной науч.-практ. конф. «Микроэлементы в медицине, ветеринарии, питании: перспективы сотрудничества и развития» 24-26 сентября, 2014.: сборник тез. и докл. – Одесса, 2014. – С. 295-298.

24. Aleksander Chebotaryov. Spectrofotometry determination of Manganese (Mn), Chrome (Cr), Selenium (Se) and Vanadium (V) in plant materials / Aleksander Chebotaryov, **Ekaterina Raboshvil**, Aleksander Zacharia, Irina Efimova // 7th Black Sea Basin Conference on analytical chemistry 10-15 September, 2015: abstracts and programme. – Varna, 2015. – P.76.

25. Чеботарев А.Н. Кармоазин – селективный редокс-реагент для определения металлов в высших степенях окисления / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., **Рабошвил Е.В.**, Ефимова И.С., Бевзюк Е.В., Снигур Д.В. // Київська

конф. з аналіт хімії «Сучасні тенденції» 18-21 жовтня, 2017: тези доп. – Київ, 2017. – С. 16.

- *праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:*

26. Пат. України на корисну модель №59311. G01N 21/78. Спосіб селективного та експресного визначення концентрацій ванадію (V) / Чеботарьов О.М., **Рабощвіль К.В.**, Єфімова І.С., заявл. 10.05.2011; Бюл. №9.

27. Пат. України на корисну модель № 75016. МПК G01N 21/78. Спосіб селективного визначення мікроконцентрацій селену (VI) / Чеботарьов О.М., **Рабощвіль К.В.**, Єфімова І.С. заявл. 26.11.2012; Бюл. №22.

SUMMARY

Raboshvil K.V. New analytical forms for the spectrophotometric determination of vanadium (V) and selenium (VI) based on their complexes with 4-sulfo-2 (4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1. – Qualifying scientific work equated to manuscript.

Thesis for obtaining a scientific degree of a Candidate of Chemical Sciences (Doctor of Philosophy). Specialty 02.00.02 – Analytical Chemistry. Performed at Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa – State Higher Educational Establishment «Uzhgorod national university», Uzhgorod, 2020.

The thesis work is concerned with study of the redox behavior peculiarities of the azo dye carmoazine and its interaction with metal ions in higher oxidation stages, on the basis of which new analytical forms for selective spectrophotometric determination of V(V) and Se(VI) in complex objects of different nature are proposed.

The introduction substantiates the relevance of the topic, formulated the purpose and objectives of the study, noted the scientific novelty and the practical significance of the results.

The first chapter presents a review of the literature, which considers information on the existence of some valent forms of vanadium and selenium ions

in solutions and their reactivity. Data on spectrophotometric determination of vanadium and selenium using organic reagents (OR) of different classes in objects of different nature are generalized. Physicochemical properties, ionic-molecular state and features of interaction of carmoazine (CAN) with ions of some metals in higher oxidation states are considered in detail. It is noted that the use of redox reactions enhances the selectivity of spectrophotometric determination of metal ions. A scincemetric analysis of trends in the use of CAN in various spheres of human life for the period 2000-2019 has been carried out.

The second chapter describes the conditions and the main stages of experimental research, describes the equipment and apparatus used in the work, gives the starting materials and methods for preparing their solutions.

In the third chapter, the features of the redox behavior of the CAN and its oxidation-reduction interaction with the V (V) and Se (VI) ions are considered. A separate voltammetric study of the CAN redox properties in a wide range of pH values on the surface of the coal paste electrode (**CPE**) is used to describe and theoretical substantiation of the mechanism of its complexation with V (V) and Se (VI) ions in solutions. Based on the analysis of the obtained results and their interpretation taking into account the main theoretical provisions on the oxidation and reduction of azo compounds, a probable scheme of redox processes with the participation of CAN on the surface of CPE was proposed.

Subsequently, the reactions of complex formation were investigated V(V) and Se(VI) with CAN in an aqueous solution. It is established that the maximum light absorption of CC in systems «V(V)–CAN» and «Se(VI)–CAN» observed with $\text{pH}_{\text{opt}} 0.0$ (0.5 M H_2SO_4) and $\text{pH}_{\text{opt}} -0.5$ (2.5÷3 M H_2SO_4) respectively.

Electronic absorption spectra of CAN ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$) and products of its interaction with V(V) and Se(VI), which in the water-ethanol medium are characterized by absorption maxima at 365 and 370 nm, respectively. A significant hypochromic shift (165 and 160 nm) in relation to the CAN absorption band undoubtedly proves the violation of the π -bondings in the chromophore system of the reagent due to complexation, which is accompanied by mutual oxidation-

reduction. As a result of the redox reaction the V(V) and Se(VI) ions were restored, and CAN was oxidized to the azo compounds of CAO₂H, followed by bonding into the CC, the composition of which was established by saturation methods, isomolar series, and Benth-Franch method. The points of the bends on the saturation curves indicate the stoichiometric ratio of the reacting components in the system V (V):CAN = 1:3 and Se (VI):CAN = 1:4, which is confirmed by the results of redox metric titration. On the basis of the results of voltammetric study of the CAN redox behavior on the CPE, spectrophotometric and redox-metric studies of the systems V(V)–CAN and Se(VI)–CAN and the state of ion-complexing agents in the certified processes and reactions, a probable structure of the corresponding CC have been proposed.

The values of the calculated molar CC absorption coefficients indicate that the investigated reactions are sufficiently sensitive. In general, the proposed analytical forms are suitable for the determination of vanadium (V) and selenium (VI) in the concentration ranges $0.26 \div 1.79$ and $1.58 \div 12.64$ µg/mL.

It is undeniable that one of the important chemistry-analytical characteristics for these analytical forms should be their selectivity with respect to other PVE, which also react with CAN on the mechanism of mutual oxidation-reduction and are usually accompanied by vanadium and selenium in many natural and industrial facilities. First of all, it concerns the Mn (VII) and Cr (VI) ions in connection with the magnitude of the redox potential, as well as the probability of their presence in the objects of analysis. The spectrophotometric method has been used to study the selectivity of the redox reagent CAN to V(V), Se(VI) in the presence of Mn(VII), Cr(VI). According to the results of spectrophotometric studies, optimal conditions and multiple ratios $M_1:M_2$ have been established in which M_2 does not interfere with the definition of M_1 .

The fourth chapter is devoted to the evaluation of the interaction of the above-mentioned PVE ions with their oxidation-reducing activity in the presence of a single redox reagent – CAN, using the redox metric titration method. A marked reduction in the potential of reactionary systems with a noticeable leap of

the magnitude of the potential and the expressive equivalence point (e.p.) confirms the oxidation-reducing mechanism of the interaction of PVE with CAN.

Subsequently, the study and analysis of the oxidation-reduction features of the reactions of complexation V(V), Se(VI), Mn(VII), Cr(VI) from CAN were carried out to assess the change in the magnitude of the ORP in binary PVE systems and the reactivity to CAN one from PVE ions at different multiple molar ratios of another. As a result, it was found that complexation does not take place in the systems «V(V)–Se(VI)», «V(V)–Cr(VI)» and «Cr(VI)–Se(VI)», as evidenced by the immutability the values of redox potential systems, which are confirmed by the absence of appropriate jumps on the titration curves due to non-compliance with the temperature regime (80°C), which is characteristic of the interaction of PVE with CAN. The systems of «M₁–M₂» at various molar ratios, temperature 20 °C, where M₁ – Mn(VII), M₂ – V(V), Se(VI), Cr(VI) were investigated and the activating action of Mn (VII) on the oxidation-reducing ability of M₂, which is manifested in the presence of two i.e. on the curves of titration, the first of which is attributed to us by the interaction of Mn (VII) with CAN, and the second - to the interaction of the latter with M₂. Based on the results of the observed influence of Mn(VII), the interaction of each individual PVE with CAN at certain pH values is possible, which is possible only due to elevated temperatures. In the presence of Mn(VII) ions, all PVE ions react with CAN at room temperature. However, it is important to create the acidity of the environment, characteristic of the M₂ ion, that is, in the case of the system «Mn(VII)–V(V)» – pH 0.0 (0.5 M H₂SO₄); «Mn(VII)–Se(VI)» – pH -0.5 (2.5÷3 M H₂SO₄); «Mn(VII)–Cr(VI)» – pH 2.

The fifth chapter presents the results of the use of new analytical forms for the development of methods of spectrophotometric determination of V(V) and Se(VI) in complex objects of different nature, which do not require stages of masking or separation of related elements. In real objects of study, the elements may be simultaneously in different oxidation states, so there is a need to pre-transfer the lower oxidation states to higher, which in turn allows to determination the total content of coexisting redox forms of the same metal. Moreover, most

matrix components ions of multicomponent objects do not interact with CAN due to the small value of the redox potential of their redox pairs, which determines the selectivity of the interaction of CAN with V(V) and Se(VI). It is known that the determination of target ions M in real objects is limited by the time spent on sample pretreatment. The paper optimizes and improves the methods of sample pretreatment taking into account the presence, in addition to V(V) and Se(VI), of accompanying macro- and microcomponents. For sample preparation of vanadium-containing objects used the method of dry ashing followed by dissolution of the solid oxide residue in a mixture of mineral acids such as $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (1:1), $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3), $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1), $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ (2:1:1) (volume and mixture components differed for each object of analysis depending on the chemical composition). In the case of sample preparation for the determination of selenium, the method of wet ashing was used due to its volatility at temperatures above 110 °C. The sample was boiled in a mixture of mineral acids $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ (2:1:1), which was added in portions, until complete dissolution.

The results of the approbation of the proposed spectrophotometric techniques for the determination of V(V) and Se(VI) in food products and pharmaceuticals show that the presence of ions – K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, Al, B, Fe, Co, Cu, Mo, Ni, Ti, Zn, F, I, as well as V, Se, Mn, Cr, which are part of these objects, do not interfere with the definition of the target ion from CAN and do not affect the correctness of the results obtained. Accurates were checked by the «spiked-found» method and as well as comparison with the results of determination by the reference method (atomic absorption spectrophotometry).

Methods of spectrophotometric determination of the V(V), Se(VI) traces with the general presence in plant objects have been developed. In the obtained analytical sample, V and Se were determined, taking into account the optimal conditions of complexation from CAN, without prior separation and separation of macro elements.

The proposed methods of spectrophotometric determination of vanadium, manganese and chromium in drinking water have been introduced into the work of the Central Chemical and Bacteriological Laboratory of INFOX LLC, the branch of «Infoxvodocanal», Odessa (confirmed by the implementation act). Individual materials of the thesis work were introduced into the educational process of the Department of Analytical Chemistry of the Chemical Faculty of the ONU named after I.I. Mechnikov.

Key words: spectrophotometry, carmoazine, vanadium (V), selenium (VI), redox reactions.

List of publications

- Articles in which the principal results of the thesis were published:

1. Чеботарев А.Н. Комплексообразование ванадия (V) с 4-сульфо-2(4'-сульфо нафталин-1'-азо)нафтолом-1 в водном и водно-органических растворах / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. – 2012. – Т.78, № 3. – С. 25-30.
2. Чеботарев А.Н. Окислительно-восстановительные особенности реакций комплексообразования Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V) с кармоaziном / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Вестник ОНУ имени И.И. Мечникова, Химия. – 2012. – Т. 17, Вып. 4(44). – С. 61-69.
3. Чеботарев А.Н. Комплексообразование селена (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтолом-1 в растворах / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 85-90.
4. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) с использованием 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтола-1 / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Захария А.Н. // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 40-44.
5. Чеботарев А.Н. Кармоазин как единый редокс-реагент для спектрофотометрического определения Mn, Cr, Se и V в водах различных категорий / Чеботарев А.Н., **Рабoшвиль Е.В.**, Снигур Д.В., Полищук А.А. //

Хим. и техн. воды. – 2015. Т. 37, №.4 – С.319-330. (Scopus).

6. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение селена в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах с использованием 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтола-1 / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Известия ВУЗов. – 2015. Т. 58, № 8. – С.25-28.

7. Чеботарев А.Н. Вольтамперометрическое поведение кармоазина на угольно-пастовом электроде в водных растворах / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., **Рабошвиль Е.В.**, Бевзюк, Е.В., Снигур Д.В. // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т.5-6 (109). – С. 26-30.

- *Works that confirm the approbation of the thesis materials:*

8. Чеботарев А.Н. 4-Сульф-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 — новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения селена (VI) / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // «Хімічні Каразінські читання – 2010», 19-22 квітня 2010.: тез. доп.-м. Харків, 2010. – С. 85-86.

9. **Рабошвиль Е.В.** 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 – новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения ванадия (V) / **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Чеботарев А.Н. // XI Всеукр. конф. студ. та аспір. «Сучасні проблеми хімії», 19-21 травня 2010: тез. доп. – Київ, 2010. – С. 183.

10. Чеботарев А.Н. Комплексообразование в редокс-системах «металл-кармоазин» (металл – Se(VI), V(V)) и их химико-аналитические характеристики / Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., **Рабошвиль Е.В.**, Горовенко С.М. // Річна Сесія наук. Ради НАН України з проблеми «аналіт. хімія», 17-23 травня 2010: тез. доп. – Гурзуф (Крим), 2010. – С. 41.

11. Чеботарев А.Н. Особенности комплексообразования ионов ванадия (V) и селена (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // XXV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии, 6-11 июня, 2011.: тез. докл. – Суздаль, 2011. – С. 290.

- 12.** Чеботарев А.Н. Комплексообразование ванадия (V) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 в водном и водно-органическом растворах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // XVIII Всеукраинская конференция по неорганической химии с участием зарубежных ученых, 27 июня – 1 июля, 2011.: тез. докл. – Харьков, 2011. – С. 111.
- 13.** Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) и селена (VI) в водах различных категорий / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Дергелева В.А., Керлан Н.В. // Міжнар. наук.-практ. конф. «Екологічні проблеми Чорного моря», 27-28 жовтня 2011.: доп. та статті. – Одеса, 2011. – С. 212-215.
- 14.** **Рабошвиль Е.В.** Пробоподготовка пищевых продуктов при спектрофотометрическом определении ванадия / **Рабошвиль Е.В.**, Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Керлан Н.В. // Тринадцята всеукраїнська конф. студ. та асп. «Сучасні проблеми хімії», 25-27 квітня 2012.: тез. доп. – Київ, 2012. – С. 167.
- 15.** Чеботарев А.Н. Новые аналитические формы спектрофотометрического определения ванадия (V) и селена (VI) / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Тези доп. Річної Сесії наук. Ради НАН України з проблеми «аналіт. хімія», 3-10 червня 2012.: тез. доп. – Гурзуф (Крим), 2012. – С. 120.
- 16.** **Рабошвіль К.В.** Особливості редокс-метричної поведінки ванадію та селену при взаємодії з кармоазіном у присутності мангану / **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С., Кущинська Т.М., Чеботарьов О.М. // III наук.-практ. семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», 3-5 жовтня 2012.: тез. доп. – Львів, 2012 – С. 28-29.
- 17.** Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение марганца, хрома, селена и ванадия в природных и сточных водах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // II Международная научно-практическая конференция «Современные ресурсосберегающие технологии, проблемы и

перспективы» Сборник докл.: 1-5 октября 2012. – С. 179-184.

18. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) и селена (VI) в пищевых продуктах и лекарственных препаратах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Сьома Всеукр. наук. конф. студ., аспір. і мол. учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 11-14 березня 2013.: тез. доп. – Донецьк, 2013. – С. 47.

19. **Рабошвиль Е.В.** Спектрофотометрическое определение ванадия в фасоли / **Рабошвиль Е.В.**, Чеботарев А.Н. // XIV Всеукр. конф. студ. та аспір. «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2013.: тез. доп. – Київ, 2013. – С. 236.

20. Чеботарьов О.М. Визначення селену в об'єктах різної природи / Чеботарьов О.М., **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С. // XIV Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2013», 26-29 червня 2013.: тез. доп. – Львів, 2013. – У47.

21. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия, селена, марганца и хрома в их высших степенях окисления в растительных объектах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії, 16-20 вересня 2013.: тези доп. – Донецьк, 2013. – С. 196.

22. **Рабошвиль Е.В.** Спектрофотометричне визначення мангану, хрому, селену і ванадію з використанням кармоазіна у водах різних категорій / **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С., Кабакова К.О. // Наукової конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічної проблеми охорони довкілля та контроль якості води», 28-29 листопада 2013.: збірник праць – Київ, 2013. – С. 66-68.

23. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия, селена и марганца с кармоaziном в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Снигур Д.В., Ефимова И.С. // Материалы международной науч.-практ. конф. «Микроэлементы в медицине, ветеринарии, питании: перспективы сотрудничества и развития» 24-26 сентября, 2014.: сборник тез. и докл. – Одесса, 2014. – С. 295-298.

24. Aleksander Chebotaryov. Spectrofotometry determination of Manganese (Mn), Chrome (Cr), Selenium (Se) and Vanadium (V) in plant materials / Aleksander Chebotaryov, **Ekaterina Raboshvil**, Aleksander Zacharia, Irina Efimova // 7th Black Sea Basin Conference on analytical chemistry 10-15 September, 2015: abstracts and programme. – Varna, 2015. – P.76.

25. Чеботарев А.Н. Кармоазин – селективный редокс-реагент для определения металлов в высших степенях окисления / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., **Рабшвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Бевзюк Е.В., Снигур Д.В. // Київська конф. з аналіт хімії «Сучасні тенденції» 18-21 жовтня, 2017: тези доп. – Київ, 2017. – С. 16.

- *Works that additionally reflect the scientific results of the thesis:*

26. Пат. України на корисну модель №59311. G01N 21/78. Спосіб селективного та експресного визначення концентрацій ванадію (V) / Чеботарьов О.М., **Рабшвиль К.В.**, Єфімова І.С., заявл. 10.05.2011; Бюл. №9.

27. Пат. України на корисну модель № 75016. МПК G01N 21/78. Спосіб селективного визначення мікроконцентрацій селену (VI) / Чеботарьов О.М., **Рабшвиль К.В.**, Єфімова І.С. заявл. 26.11.2012; Бюл. №22.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	12
1.1. Різновалентні форми існування іонів ванадію та селену.....	12
1.2. Особливості пробопідготовки та визначення іонів ванадію та селену з використанням органічних реагентів.....	22
1.3. Кармоазін – редокс-реагент для спектрофотометричного визначення ряду іонів металів в їх вищих ступенях окиснення	28
1.4. Особливості використання азобарвника кармоазіна (Е 122)	34
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	41
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕСПЕРИМЕНТУ	60
2.1. Реактиви, апаратура і допоміжне обладнання.....	60
2.2. Методика вольтамперометричного дослідження поведінки кармоазіна на вугільно-пастовому електроді в водних розчинах.....	64
2.3. Способи активування реакцій взаємодії ванадію (V) і селену (VI) з кармоазіном.....	65
2.4. Методики оптимізації умов взаємодії ванадію (V) і селену (VI) з кармоазіном у розчинах.....	66
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	69
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	70
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ КАРМОАЗІНУ З ІОНАМИ ВАНАДІЮ (V) І СЕЛЕНУ (VI) У РОЗЧИНАХ	72
3.1. Окисно-відновні перетворення кармоазіну на вугільно-пастовому електроді в водних розчинах.....	72
3.2. Взаємодія ванадію (V) з кармоазіном в водно-етанольному розчині	77
3.3. Взаємодія селену (VI) з кармоазіном в водно-етанольному розчині	85

3.4. Дослідження можливості визначення V(V) та Se(VI) з використанням кармоазіну в стічних водах різних виробництв.....	93
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	99
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	100
РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ V(V) ТА Se(VI) В ПРИСУТНОСТІ МЕТАЛІВ В ЇХ ВИЩИХ СТУПЕНЯХ ОКИСНЕННЯ	104
4.1. Порівняльні дослідження редокс-метричної поведінки V(V), Se(VI), Mn(VII), Cr(VI), Ce(IV), Hg(II) з кармоазіном.....	104
4.2. Редокс-метричне титрування двокомпонентних систем типу «M ₁ –M ₂ » розчином кармоазіну при оптимальних умовах взаємодії M, де M – V(V), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII).....	107
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	118
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	119
РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ НОВИХ АНАЛІТИЧНИХ ФОРМ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВАНАДІЮ, СЕЛЕНУ НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З КАРМОАЗІНОМ В ОБ'ЄКТАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ	121
5.1. Визначення ванадію в об'єктах різної природи.....	121
5.1.1. Методика пробопідготовки об'єктів в аналітичний зразок	123
5.1.2. Методика спектрофотометричного визначення ванадію (V) в харчових продуктах і полівітаміному комплексі.....	126
5.2. Визначення селену в об'єктах різної природи.....	128
5.2.1. Методика пробопідготовки об'єктів в аналітичний зразок	130
5.2.2. Методика спектрофотометричного визначення селену (VI) в харчових продуктах, лікарських травах і полівітаміному комплексі.....	135
5.3. Методика визначення ванадію і селену при сумісній присутності в рослинних об'єктах.....	137

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	141
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	144
ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ААС	- атомно-абсорбційна спектроскопія
ПВЕ	- полівалентні елементи
ДМСО	- диметилсульфоксид
ДМФА	- диметилформамід
ДМК	- диметилкетон (ацетон)
КАН	- 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 (кармоазін)
КАОН	- кармоазон
М	- іоно металу
КС	- комплексна сполука
ОР	- органічний реагент
ОВР	- окисно-відновна реакція
ОВП	- окисно-відновний потенціал
ГДК	- гранично-допустима концентрація
ПАР	- поверхнево-активні речовини
ПОР	- полярний органічний розчинник
УЗ	- ультразвук
МХ	- мікрохвильове (випромінювання)
ВПЕ	- вугільно-пастовий електрод
ФАГ	- функціонально-аналітична група
ЦПСІ	- цитилпіридиній хлорид
ЭТСІ	- 1,2-етилен-біс-(N-децилоксикарбонілметил-N,N-диметил амоній)діхлорид (етоній хлорид)

ВСТУП

Актуальність теми. В зв'язку з широким використанням сполук ванадію та селену, аналітичний контроль їх вмісту в природних та промислових об'єктах є одним з важливих завдань аналітичної хімії. В залежності від концентрації та форми існування ванадій і селен виступають як есенціальні елементи і відіграють важливу біологічну роль в життєдіяльності різних організмів, а при підвищених концентраціях виступають екотоксикантами. Ванадій є елементом з вираженими металевими властивостями, а селен відноситься до металоїдів, який у формі Se(IV) може виступати комплексоутворювачем. До того ж вони супроводжують один одного в рослинних матеріалах і відповідних харчових продуктах та фармацевтичних препаратах. Вирішенню проблем, які пов'язані з визначенням вказаних елементів, сприяє розробка нових чутливих, селективних та експресних методик аналітичного контролю.

Серед сучасних фізичних і фізико-хімічних методів визначення вказаних елементів спектрофотометрія в УФ- і видимій областях спектру залишається одним із поширених, економічно доступних і простих методів визначення ванадію і селену у вигляді комплексних сполук (**КС**) з органічними реагентами (**ОР**). Проте варто відзначити, що запропоновані ОР є недостатньо селективними. Тому незалежно від природи об'єктів аналізу необхідне маскування супутніх мікроелементів і попереднє відокремлення матричних макрокомпонентів. Специфічність реакції комплексоутворення елементів змінної валентності (**М**), зокрема ванадію і селену, редокс-пари яких мають досить високі значення (1.26 В і 1.15 В відповідно) окисно-відновного потенціалу (**ОВП**), з ОР може бути досягнута в разі зміни в той чи інший спосіб ОВП хімічної системи («**М–ОР**») з подальшим утворенням в якості аналітичної форми КС між відновленою формою **М** і окисненою формою ОР. Особливий інтерес викликають органічні редокс-реагенти, для яких притаманний процес окиснення-відновлення в системі «**М–ОР**». Прикладом такого реагенту є представник класу азобарвників – 4-сульфо-

2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 (кармоазін – **КАН**), який взаємодіє з іонами низки елементів тільки в їх вищих ступенях окиснення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до держбюджетної теми № 471 «Розробка простих, селективних методик визначення біометалів та металів-токсикантів змінної валентності при їх сумісній присутності у складних об'єктах» (2011-2012 рр., номер держ. реєстрації 0111U001377) та теми № 145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями» (2015-2020 рр, номер держ. реєстрації 0115/U001937).

Мета роботи полягає у встановленні особливостей взаємодії V(V) і Se(VI) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1 у водних і водно-органічних розчинах та розробці на основі виявлених аналітичних форм нових селективних, чутливих, економічно привабливих спектрофотометричних методик їх визначення в об'єктах різного походження.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Вивчити окисно-відновні процеси у водних розчинах КАН і оптимізувати умови його взаємодії з V(V) і Se(VI) у водних і водно-органічних середовищах.
2. Встановити хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм і оцінити можливості їх застосування для спектрофотометричного визначення V(V) і Se(VI).
3. Дослідити вибірковість реакцій КАН з V(V) і Se(VI) в присутності супутніх іонів, а також вивчити та оцінити взаємний вплив V(V) і Se(VI) у присутності Mn(VII) і Cr(VI), які володіють більш високими значеннями окисно-відновного потенціалу, на їх здатність до взаємодії з КАН.

4. Розробити прості, селективні і економічно доступні спектрофотометричні методики визначення V(V) і Se(VI) на основі реакцій взаємодії з КАН в продуктах харчування, фармацевтичних препаратах та водах різних категорій.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні особливості окисно-відновної взаємодії ванадію (V) і селену (VI) з КАН у водних і водно-органічних розчинах.

Предмет дослідження – хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії ванадію (V) і селену (VI) з КАН, як нових аналітичних форм для їх спектрофотометричного визначення.

Методи дослідження – спектрофотометрія в УФ- і видимій областях спектра, рН- і редокс-метричне титрування, вольтамперометрія з вугільно-пастовим електродом, атомно-абсорбційна спектроскопія.

Наукова новизна отриманих результатів. Вивчено особливості окисно-відновної поведінки КАН на вугільно-пастовому електроді в водних розчинах та запропоновано відповідну схему зазначених процесів. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що для КАН спостерігаються піки окиснення (935 мВ) і відновлення (-170 мВ), а відповідні струми мають адсорбційну природу.

Вперше досліджено та оптимізовано умови використання КАН як селективного редокс-реагенту для спектрофотометричного визначення іонів V(V) і Se(VI) (кислотність і природа середовища, температура, співвідношення реагуючих компонентів). Показано, що присутність найбільш розповсюджених іонів, які складають макро- і мікросклад досліджуваних об'єктів аналізу не заважають визначенню ванадію та селену з КАН.

Встановлено активуючу дію іонів Mn(VII) на здатність до взаємодії іонів V(V) і Se(VI) з КАН за кімнатної температури, причому така дія Mn(VII) проявляється при його надлишку (5:1; 10:1) стосовно вказаних форм.

Практичне значення отриманих результатів. Запропоновано азобарвник КАН в якості редокс-реагенту для спектрофотометричного визначення V(V) і Se(VI) в природних і промислових об'єктах. Встановлено, що визначенню V(V) і Se(VI) не заважають елементи, що містяться в харчових продуктах, лікарських травах, полівітамінних комплексах, водах різних категорій, а саме – K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, Al, B, Fe, Cu, Mo, Ni, Ti, W, Zn, F, I, Mn, Cr, Co.

Виявлені аналітичні форми в редокс-системах «М–КАН» покладено в основу нових спектрофотометричних методик визначення ванадію та селену в харчових продуктах рослинного походження (квасоля, овес, пшениця, горох, гречка; горіх бразильський, гриб білий (суха маса), м'якоть кокосу (стружка), лікарських травах (пижмо – квітки), кореневища валеріани) і фармацевтичному препараті (полівітамінний комплекс VITRUM Century). Запропоновано методики, які володіють високою селективністю до V(V) і Se(VI) з КАН та надають можливість їх визначення з одного аналітичного зразка без відокремлення інших елементів. Правильність розроблених методик підтверджена методом «введено–знайдено» та незалежним методом – атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

Запропоновані методики захищені патентами України на корисну модель і відрізняються від раніше відомих простотою виконання, експресністю, високою селективністю і економічною привабливістю.

Розроблені методики спектрофотометричного визначення ванадію з КАН в питних водах впроваджено в роботу Центральної хіміко-бактеріологічної лабораторії ТОВ «ІНФОКС», філія «Інфоксводоканал», м. Одеса (підтверджено актом впровадження). Окремі матеріали дисертаційної роботи введено в навчальний процес кафедри аналітичної хімії хімічного факультету ОНУ імені І.І. Мечникова при вивченні спецкурсів: «Органічні реагенти в аналізі» та «Комплексні сполуки в аналітичній хімії».

Особистий внесок здобувача. Пошук і аналіз літературних даних за темою дисертації, проведення основного обсягу експериментальних

досліджень, отримання наукових результатів та їх математичної обробки виконані автором самостійно. Постановка мети і завдань дослідження, а також аналіз, узагальнення отриманих результатів проведені спільно з науковим керівником к.х.н., доц. Чеботарьовим О.М. Автор вдячна к.х.н. Єфімовій І.С. за допомогу в апробації і впровадженні нових аналітичних форм ванадію (V) і селену (VI) з КАН в практику хімічного аналізу реальних об'єктів, а також к.х.н. Снігуру Д.В. та аспіранту Плюті К.В. за участь у вольтамперометричних дослідженнях.

Апробація роботи. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на конференціях «Хімічні Каразінські читання – 2010» (Харків, 2010); XI, XIII, XV, XVIII Всеукраїнських конференціях студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2010, 2012, 2014, 2017); Річній Сесії наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія» (Гурзуф, Крим, 2010, 2012); XXV Міжнародній Чугаєвській конференції з координаційної хімії (Суздаль, 2011); XVIII Всеукраїнській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (Харків, 2011); Міжнародній науково-практичній конференції «Екологічні проблеми Чорного моря» (Одеса, 2011); III науково-практичному семінарі студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», (Львів, 2012); XIV Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, 2013); Науковій конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, 2013); Міжнародній науково-практичній конференції «Мікроелементи в медицині, ветеринарії, харчуванні: перспективи співробітництва та розвитку» (Одеса, 2014); XIX Всеукраїнській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (Одеса, 2014); 7th Black Sea Basin Conference on analytical chemistry (Varna, 2015); Наукових конференціях професорсько-викладацького складу і наукових співробітників ОНУ імені І.І. Мечникова (Одеса, 2010, 2011).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 27 наукових робіт, з яких 7 статей у наукових фахових виданнях, отримано 2 патенти України на корисну модель, 18 матеріалів і тез доповідей на міжнародних і регіональних конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, який включає 219 найменувань і 6 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 145 сторінок, у тому числі основний текст – 114 сторінок. Робота містить 34 рисунки, 4 схем і 15 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Різновалентні форми існування іонів ванадію та селену

У цьому розділі розглянуто й систематизовано дані про форми існування полівалентних іонів ванадію і селену в різних об'єктах навколишнього середовища і їх вплив на біологічні об'єкти, в тому числі і на людину. Залежно від природи і умов середовища (рН, величини окисно-відновного потенціалу (ОВП), наявності супутніх іонів і комплексоутворюючих лігандів) іони ванадію і селену існують в різних ступенях окиснення і входять до складу неорганічних і металоорганічних сполук, які можуть бути істинно розчиненими, колоїдно-розчиненими або входити до складу мінеральних і органічних суспензій. Істинно розчинені форми зазначених елементів здатні існувати в різних валентних станах, а також здатні до комплексоутворення з різними лігандами. [1-5].

Серед забруднювачів біосфери антропогенного характеру найбільшу небезпеку становлять важкі метали (екотоксиканти), оскільки вони здатні накопичуватися, тривалий час зберігати свою активність і надавати негативний вплив на природні екосистеми. Фізіологічна дія таких елементів на живі організми пов'язана з їх природою, концентрацією, типом сполук, в яких вони існують в об'єктах навколишнього середовища, і проявляється двояко: будучи токсичними елементами [3], в малих концентраціях вони проявляють есенціальні властивості і грають важливу біологічну роль в життєдіяльності багатьох представників як тваринного, так і рослинного світу, в тому числі і людини.

Одним із таких металів є ванадій, підвищена концентрація якого чинить досить сильну токсичну дію на живі організми, проте в крові деяких морських голкошкірих його зміст досягає 10% [6]. У той же час низький вміст ванадію призводить до зниження хлорофілу в рослинах, до різних захворювань тварин. Як біоелемент ванадій в організмі людини знижує

рівень холестерину, нормалізує вуглеводневий обмін [7], регулює водно-сольовий баланс, процеси кровотворення та ін. [8].

Основними антропогенними джерелами надходження ванадію в навколишнє середовище є виробництва, які споживають в якості джерел енергії вугілля, нафту і продукти її переробки; димові гази ТЕС; транспорт; вентиляційні викиди виробничих приміщень металургійних підприємств [9].

Порогова концентрація ванадію за зміною органолептичних властивостей води (поява жовтого забарвлення і гіркового смаку) становить 0.1 мг/л. Порогова концентрація за впливом на загальний санітарний режим 10 мг/дм³. У концентрації 20-50 мг/л ванадій діє на мікрофлору очисних споруд і гальмує очищення стічних вод, при 50 мг/л – припиняє її, а при 120 мг/л викликає збільшення кількості найпростіших організмів на очисних спорудах [10]. Сполуки ванадію в підвищених концентраціях гальмують зростання деяких вищих рослин, викликають загибель гідробіонтів, а також гострі і хронічні інтоксикації у теплокровних тварин і людини.

Ванадій (V) в сполуках найбільш токсичний в порівнянні з іншими його валентними формами ($\text{ГГДДК}_{\text{V(V)}} = 0.1\text{--}0.5$ мг/л), що обумовлює необхідність контролю іноді дуже малого вмісту ванадію в об'єктах різної природи. Сполуки п'ятивалентного ванадію мають досить виражений кислотний характер. В широкому інтервалі рН ванадій (V) має схильність до утворення складних іонів, що представляють собою солі (ванадати) ізополікислот загального складу $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{V}_2\text{O}_5$.

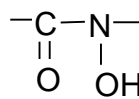
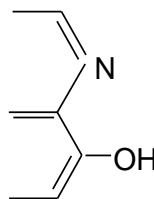
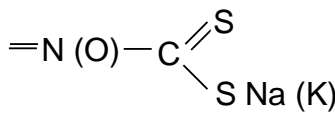
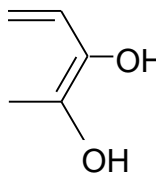
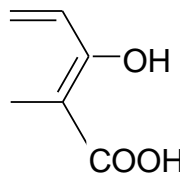
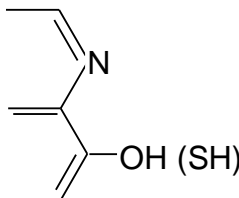
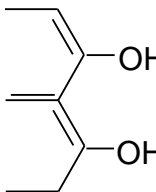
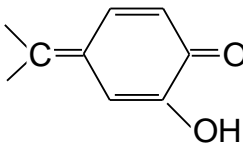
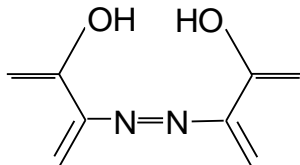
Для аналітичної хімії ванадію найбільш характерні реакції в кислому середовищі, а враховуючи, що не всі його аніонні форми однаково реакційноздатні, регулювання рН реакційного середовища має велике значення. Взаємодія ванадію (IV, V) із запропонованими для його визначення реактивами неспецифічна. Більшість супутніх елементів, особливо хром, алюміній, молібден, вольфрам, залізо, заважають визначенню ванадію (IV, V) [11].

При утворенні комплексних сполук ванадій бере участь в будь-якій з відомих ступенів окиснення. Заряд його катіонів в розчинах не перевищує трьох: в ступені окиснення 4+ і 5+ утворює, як правило, стійкі оксикатіони VO^{2+} , VO_2^{3+} , VO^{3+} . За здатністю переважно координуватися в комплексних сполуках з донорними атомами лігандів N, O і S катіони ванадію (IV) і ванадію (V) відносяться до ряду металів, які утворюють з киснем більш міцний зв'язок, ніж з азотом, а катіони ванадію (III) – до ряду металів, в яких зв'язок з азотом міцніше, ніж з киснем [11].

Для ванадію різного ступеня окиснення характерні наступні реакційноздатні функціонально-аналітичні групи (ФАГ) з певною просторовою структурою (табл.1.1.1):

Таблиця 1.1.1.

Реакційноздатні функціонально-аналітичні групи, що здатні до взаємодії з різними формами ванадію

Форма	Функціонально-аналітичні групи			
V(V)				
V(IV)	$-\text{OH}$ $-\text{COOH}$			
V(IV) V(V)	$=\text{N}-\text{OH}$			

Необхідно також відзначити, що дослідження комплексних сполук ванадію з органічними реагентами виконані в основному спектрофотометричним методом, можливості яких в ряді випадків

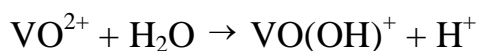
використані в повному обсязі. В більшості дослідники обмежуються вивченням спектрофотометричних характеристик вихідних компонентів і отриманих сполук, визначенням співвідношення реагуючих компонентів і навіть не завжди визначають константи стійкості продуктів такої взаємодії. Питання про стан іонів ванадію в таких сполуках найчастіше залишається нез'ясованим [11-13].

З усіх катіонів ванадію, що знаходяться в різних валентних станах, двовалентний ванадій (V^{2+}) найменш схильний до гідролізу [14]. Значення $pK_{1г} = 6.5$ [15] – єдине в літературі. Це значення близьке до $pK_{1г}$ інших двозарядних катіонів з приблизно рівними іонними радіусами.

Іони V^{3+} піддаються гідролізу в значній мірі. Дані про його гідроліз, отримані в різних роботах, в основному сходяться. Для перших двох ступенів гідролізу значення констант знаходяться в інтервалі: $pK_{1г} = 2.5 \div 3.0$, $pK_{2г} = 3.8 \div 4.0$.

Через відсутність $pK_{3г}$ не можна уявити розподіл гідроксокомплексів в залежності від рН. Найбільш систематичні роботи по гідролізу іонів V^{3+} розглянуті в роботі [16].

Більшість розглядають першу ступінь гідролізу іонів ванадію (IV) за рівнянням:



Перша константа гідролізу іонів ванадію (IV) має порядок $pK_{1г} \approx 5 \div 6$.

У літературі існування катіона V^{5+} у водних розчинах не вивчено і не встановлено рівновагу за участю даного катіона. Більшість дослідників, обговорюючи гідроліз катіонних форм ванадію (V), розглядають як основний катіон ванадію VO_2^+ . Однак в роботах [17] розглянуто рівноваги за участю катіона VO^{3+} і визначено константи його гідролізу. На підставі аналізу літературних даних можна прийняти константи гідролітичної рівноваги іонів V(V): $pK_{1г} = 1.8$; $pK_{2г} = 2.4$; $pK_{3г} = 3.3$; $pK_{4г} = 3.8$; $pK_{5г} = 8.0$; $pK_{6г} = 13.0$. За допомогою констант гідролітичної рівноваги іонів ванадію (V) розрахований

розподіл всіх його іонно-молекулярних форм в розбавлених водних розчинах в залежності від кислотності (рис. 1.1.1.) [5].

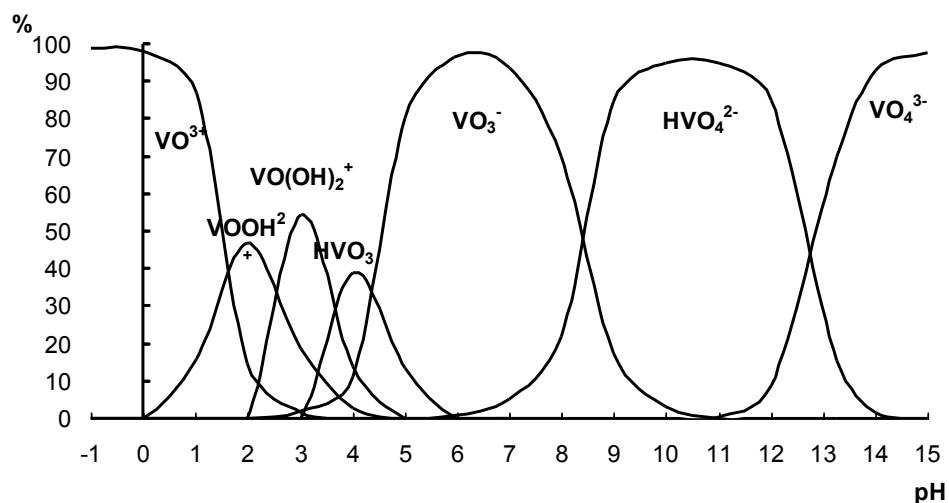
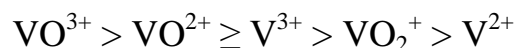


Рис. 1.1.1. Діаграма розподілу іонізованих форм V(V) в залежності від концентрації іонів водню

Полімеризація ванадію (V) в водних розчинах починається при концентрації $\sim 4 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. У сильно кислотних розчинах існує катіон VO^{3+} . За схильності до гідролізу катіони ванадію в різних ступенях окиснення можна покласти в ряд:



У разі ванадію (V) порівняння кислотних і основних властивостей свідчить про те, що HVO_3 володіє більшою мірою кислотними властивостями [14].

Відомо, що селен є досить поширеним металоїдом, який використовується в таких галузях промисловості, як електроніка (виготовлення напівпровідникових термо- і фотоелементів і т.п.) і металургія (добавка до сплавів), а його сполуки – в хімічному виробництві (каталізатори в органічному синтезі і переробці нафти, виготовленні друкарської фарби, мастильних матеріалів) та ін.

В останні десятиліття селен та його сполуки широко використовуються в медицині і фармацевтиці, сільському господарстві в якості біодобавки, що

обумовлено його значною біологічною активністю. В природних об'єктах селен міститься як в органічних (метиловані сполуки, селеноамінокислоти, селенопротеїни та їх похідні), так і в неорганічних (Se , HSeO_3^- , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-}) формах. Токсико-санітарні властивості селену відрізняються вузьким інтервалом оптимальних концентрацій для живих організмів, нижче яких виникає нестача селену для нормального обміну речовин, а вище – він проявляє властивості канцерогенів.

У водойми селен може надходити зі стоками промислових підприємств: хімічної промисловості (використовується в якості каталізатора, добавок до пластмас; в гумовій – як вулканізатор гуми; в металургії – для створення дрібнозернистої структури сталі). У стічних водах цеху переробки анодних шлаків мідіелектролітного підприємства рівень селену досягає 15.0 мг/л. Вміст селену в природних водах може піднятися значно вище середнього і досягати порядку декількох сотень мг/л у випадках, коли води річок, струмків, джерел стикаються з відвалами відпрацьованої породи після розробки поліметалічних сульфідних руд [18].

Підвищені концентрації селену є токсичними забруднювачами навколишнього середовища (ГДК_{Se} в повітрі – 0.1 мг/л; в воді – 0.01 мг/л), що обумовлено здатністю різних його форм адсорбуватися і акумулюватися в різних об'єктах живої та неживої природи. Порогові концентрації селену за впливом на органолептичні властивості води знаходяться в діапазоні 0,001–0.1 мг/л; при концентрації вище 1.0 мг/л селен надає воді яскраво-виражений землянистий запах; концентрація 2.5 мг/л – порогова за впливом на загальносанітарний режим водойм. Значне гальмування розвитку сапрофітової мікрофлори у воді спостерігається при 10 мг/л. [19, 20].

Крім випадання з атмосферними опадами, одним з джерел надходження селену в ґрунт є сільськогосподарська діяльність. Деякі види мінеральних добрив (фосфоритне борошно, суперфосфат, томасшлак, комбіновані добрива) містять селен у вигляді технологічних домішок. Так, 1 кг фосфоритного борошна і суперфосфату віддають в водну витяжку

2-3 мг селену. Підвищений вміст солей селену в ґрунті призводить до зміни її структури, що супроводжується порушенням водонепроникності, погіршенням повітряного і водного режимів ґрунтів; знижується врожайність і сповільнюється зростання висококультурних рослин. Однак в останні десятиліття спостерігається дефіцит селену в ґрунті і, як наслідок, дефіцит його в овочах. Селенові добрива не роблять помітного ефекту через нітрати, хлориди і фосфати, які пов'язують селен в нерозчинні сполуки.

У річкових незабруднених і слабо забруднених водах вміст селену коливається в межах 0.1-0.001 мг/л. ГДК селену в природних водах становить 0.01 мг/л; ГДК аморфного селену в повітрі робочих приміщень становить 2 мг/л, а більшості його сполук – 0.2 мг/л [21, 22].

Селен – есенціальний мікроелемент з унікальними біологічними функціями і широким спектром біологічної дії його сполук на живі організми [23, 24]. Вміст селену в рослинах становить 0,000001% (по масі). Деякі рослини здатні концентрувати селен, витягуючи його з ґрунту. Селеніт натрію в концентрації 2,5 мг/л токсично діє на водорості *Scenedesmus* через 4 доби при температурі 24 °С. При концентрації селену понад 2.5 млн⁻¹ в ґрунті з рН 7.9 знижується урожай пшениці та соняшнику. Додавання селената кальцію в кількостях 1 і 2 млн⁻¹ в ґрунт з рН 8.5 знижувало урожай кукурудзи. Також багаті селеном (мкг/г): кульбаба (0.348), оман трава (0.348), полин звичайний (0.348), грицики (0.121), морква насіння (0.116), зимолюбка трава (0.600), чорнушка (0.320), материнка (0.310) та ін. Експерименти показали вплив селену на стійкість рослин до різного роду стресів за рахунок впливу на накопичення в листі амінокислоти проліну [7, 25].

Селен надає токсичну дію на нижчі водні організми при концентрації менше 2.0 мг/л, може акумулюватися в тканинах риб. При концентрації селеніту натрію 20.0 мг/л відзначена загибель пуголовків. ЛК₅₀ селеніту натрію для *Daphniamagna* 0.25 мг/л. Na₂SeO₃ в концентрації 2.5 мг/л при температурі 23 °С токсично діє на дафній через 2 доби, на карася в концентрації 2.0 мг/л – через 8 діб, загибель через 18-46 діб.

В токсичних дозах селен володіє політропною дією на тварин. Він пригнічує активність SH-груп ряду ферментів, порушуючи ферментативні реакції, пригнічує процеси біологічного окиснення і фосфорилування, викликає перекручення фосфорно-кальцієвого обміну, зниження інтенсивності білкового обміну, порушення екскреторної функції печінки і депураційну функції нирок. Селен і його сполуки викликають зміни імунобіологічної реактивності організму, порушують умовно-рефлекторну діяльність, а також призводять до патоморфологічних змін деяких внутрішніх органів. Крім загальнотоксичної дії, інгібування SH-груп ферментів дозволяє відносити селен до тіолових отрут. Селен має імунотоксичні, ембріотоксичні, тератогенні ефекти, пригнічує мітотичну активність і репродуктивну функцію [19].

Розпад сполук селену в організмі тварин призводить до виділення високотоксичного диметилселену. Токсична дія селенітів і селенатів на сільськогосподарських тварин давно відома [26]. Надлишок селену в організмі тварин – причина відомого захворювання, так званого алколоїза. Летальна доза селену для тварин становить 2-4 мг/кг.

Селен токсичний для теплокровних тварин при концентрації в питній воді 0.05 мг/л. Концентрація селену в питній воді 0.4-0.5 мг/л викликає отруєння великої рогатої худоби. Гострі отруєння домашньої худоби виникають при споживанні великої кількості рослин з високим вмістом селену [19]. Однак якщо не перевищувати ГДК, то у сільськогосподарських тварин при застосуванні добавок селеніту натрію збільшується народжуваність, поліпшується виживаність молодняка, знижується частота безпліддя. А застосування селенорганічних кормових добавок у тваринництві покращує фармако-токсикологічні показники [27].

Гостре отруєння людини при надходженні селену всередину – явище рідкісне. Передбачається, що часниковий запах викликається виділенням при диханні великих кількостей диметилселеніду. Він є першим найбільш характерним індикатором впливу селену; зникає через 7-10 днів після

припинення контакту з селеном. Гострі інгаляційні поразки протікають більш різко і виникають при концентрації селену в повітрі 0.022 мг/л.

Селеноводень (H_2Se) викликає різке подразнення слизових оболонок дихальних шляхів і очей, що виражається в почервонінні особи, кон'юнктиви, чханні, сухому кашлі, нежиті, стисненні в грудях, гострого головного болю. Найбільш високою токсичністю для людини відрізняються сполуки селену в формі гідроселенітаніона (HSeO_3^-) [19].

Виділяють кілька ступенів токсичності:

- Гостра токсичність проявляється при короткочасному споживанні високих доз селену і швидко призводить до смерті. Ознаки: часникове дихання, летаргія, надлишкове виділення слини, тремтіння м'язів і т.п.
- Підгостра токсичність пов'язана зі споживанням високих доз селену протягом значного часу. Ознаки: сліпота, дезорієнтація, утруднення дихання.
- Хронічний селеноз розвивається при споживанні помірно-підвищеної кількості селену протягом декількох тижнів або місяців.

У нашому організмі немає жодного органу, де не зустрічався б селен (від 0.01 до 1 мг/кг в різних тканинах). Головний його позитивний ефект – протипухлинна активність [28]. Селен активує ген p53, відповідальний за окисно-відновні реакції, входить до складу ферментів, які здійснюють реакції детоксикації в клітинах, що нейтралізують вільні радикали. Селен бере участь в обміні білків і нуклеїнових кислот, входить до складу ферментів і гормонів, бере участь в реакціях імунітету [29] (в тому числі в захисті організму від вірусів грипу, гепатиту, герпесу, лихоманки Ебола), запалення і регенерації. Селеномісні білки формують кісткову і хрящову тканини, підтримують роботу скелетних і гладких м'язів. Селен бере участь у формуванні гормону щитовидної залози тироксину, стимулює ріст клітин підшлункової залози. Накопичується селен насамперед в нирках, печінці, кістковому мозку, серцевому м'язі, підшлунковій залозі, легенях, шкірі та волоссі [7].

Селен, в присутності вітаміну Е, запобігає некротичні процеси в клітинах організму, а також в значній мірі захищає організм людини від радіоактивного опромінення. Відома біологічна взаємодія селену не тільки з вітамінами А і Е, а й з іншими мікроелементами. В окремих випадках він може виконувати функції вітаміну Е, підвищувати вироблення ендogenous антиоксидантів білкової і ліпідної природи, впливати на багато сторін метаболізму і синтезу в організмі. Даний елемент є досить потужним антиоксидантом, він стимулює утворення антитіл і цим підвищує захист від простудних та інфекційних захворювань, бере участь у виробленні еритроцитів [8, 30].

Недостача селену призводить до зменшення концентрації ферменту глутатіонпероксидази, що в свою чергу призводить до окиснення ліпідів і сірковмісних амінокислот. В активному центрі глутатіонпероксидази міститься залишок незвичайної амінокислоти – селеноцистеїну. Цей фермент разом з білком глутатіоном захищає клітини від руйнівної дії органічних пероксидів $ROOH$ і пероксиду водню H_2O_2 [26].

Селен входить до складу інсуліну, стимулюючи ріст клітин підшлункової залози, збільшуючи кількість клітин, що виробляють інсулін, і покращуючи споживання глюкози тканинами, що при цукровому діабеті другого типу веде до зниження інсулінорезистентності, а також здатний вибірково пригнічувати дихання клітин злоякісних пухлин і тим самим перешкоджає їх розмноженню [3].

Селен виявляє захисну дію відносно органічних і неорганічних сполук ртуті. Так, селеніт натрію запобігає некрозу нирок і знижує смертність, пов'язану з впливом хлориду ртуті та метилртуті. Селен забезпечує захист від токсичної дії кадмію, тому що він повністю знімає його тератогенний ефект. Також виявлено захисну дію селеноводню, який здатний вступати в реакцію з металами, утворюючи нерозчинні комплекси, що знижують біологічну доступність селену і металу. Ця взаємодія лежить в основі зниження токсичності металів підвищеними дозами селену [18].

Таким чином, аналітичний контроль за вмістом селену і його сполук в різних за своєю природою і хімічним складом об'єктах різного природного походження надзвичайно важливий і необхідний.

1.2. Особливості пробопідготовки та визначення іонів ванадію та селену з використанням органічних реагентів

Експресність визначення ванадію та селену в природних та промислових об'єктах лімітується часом, який витрачається на підготовку проб до аналізу.

Метою розкладання проби матеріалу для наступного аналізу являється переведення її в стан (переважно в розчин), що забезпечує кількісне визначення аналізованих компонентів. Отримати розчин аналізованої проби твердої речовини можна, розклавши пробу «сухим» (розкладання за допомогою сплаву або спікання з різними плавнями) і «мокрим» (розкладання розчинами кислот, солей і лугів) способами. Відомо, що загальних правил або стандартної методики розкладання проб не існує, оскільки у кожному конкретному випадку спосіб розкладання визначається в зв'язку з природою та мікро- і макроскладом об'єкту аналізу, а також кінцевою речовиною, що визначається.

В першу чергу, необхідним є видалення гігроскопічної вологи з повітряно-сухої проби аналізованого зразка. Висушування (до постійної маси) проводять в електричній сушильній шафі при 105-120°C [31].

«Сухі» способи розкладання:

1. Найпоширеніший метод руйнування органічних речовин – прожарювання проби на повітрі. Прожарювання проводять у фарфоровій, кварцовій або платиновій чашці спочатку обережно до видалення основної маси води, після чого температуру підвищують до 500 °C. Золу, що отримується після прожарювання і містить нелеткі

неорганічні речовини, що утворилися, переводять в розчин одним з вище описаних методів.

2. Метод спалювання в струмі кисню відрізняється від спалювання на повітрі лише тим, що чашку з речовиною поміщають в трубку, що нагрівається, через яку пропускають кисень. Цей метод ефективніший, ніж спалювання на повітрі. Іноді спалювання проводять в закритих посудинах (бомбах), щоб можна було проаналізувати газову фазу.
3. Для полегшення аналізу використовують прожарювання із спіканням. Для цього до проби перед прожарюванням додають різні плавні: нітрат міді або магнію, суміш нітрату міді і хлорату калію, їдкий натр, оксид кальцію або магнію, суміш оксиду кальцію з перманганатом калію [32].

Реагентами для «мокрого» способу розкладання аналізованих проб можуть бути розчини індивідуальних мінеральних (HCl , HBr , HI , HF , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4) і органічних (CH_3COOH , щавлева, винна, рідше трихлороцетова, лимонна, мурашина та ін.) кислот, а також їх різні суміші. Рідше як реагенти використовують розчини солей і лугів.

Вибір розчинника обумовлюється метою аналізу – визначенням матричних елементів або домішкового складу – і способом виміру елементу, який визначається. При виборі кислоти враховуються її фізичні і хімічні властивості, які можуть впливати на кінцевий хід аналізу і служити джерелом систематичних перешкод.

Мінеральні кислоти, використовувані для переведення проби в розчин, розділяють на дві основні групи [31, 33]:

1. Кислоти, що не виявляють окислювальної дії (HCl , розбавлені H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4). Цими кислотами, інколи у присутності відновника, розкладають речовини, здатні відновлюватися.

Концентрована соляна кислота – відмінний розчинник для оксидів багатьох металів, а також для металів, що окислюються легше за водень. Останні, будучи сильними відновниками, окислюються іонами водню

кислоти з виділенням вільного водню. Так розчиняються лужноземельні метали, Zn, Be, Al, Sn, Ti, Ce, Th, U, Cr, Fe, Co. Аналогічно соляній кислоті поведуться себе розбавлені сірчана і хлорна кислоти.

2. Кислоти, діючі як сильні окисники (HNO_3 , концентрована H_2SO_4 , гаряча концентрована HClO_4). Цими кислотами розкладаються речовини, здатні окислюватися. До їх числа відносяться Ag, As, Bi, B, Cd, Cu, Ga, In, Ge, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Te, Tl, V. Гаряча концентрована азотна кислота розчиняє усі метали за винятком Al і Cr (пасивність останніх пояснюється утворенням оксидної плівки на поверхні).

Ефективність дії гарячої концентрованої сірчаної кислоти частково обумовлена її високою температурою кипіння ($\sim 340^\circ\text{C}$). Багато речовин при цьому швидко розкладаються і окислюються, тому вона служить для видалення органічних сполук з аналізованого зразка.

Концентрована хлорна кислота при температурі кипіння її азеотропної суміші з водою ($\sim 200^\circ\text{C}$) – дуже енергійний окисник, що руйнує ряд сплавів заліза і нержавіючі сталі, які не розкладаються іншими мінеральними кислотами.

Визначення різних елементів, що входять до складу органічних сполук (чи неорганічних сполук, але змішаних в пробі з органічними сполуками), вимагає часто повного руйнування органічних компонентів (мінералізації) проби. Для цієї мети можуть бути запропоновані різні методи, жоден з яких, проте, не є універсальним, придатним для усіх випадків аналізу.

Перевагою «мокрих» способів є те, що вони не вимагають високих температур і тому не зв'язані з втратами летких речовин. Недоліки пов'язані з більшими часовими витратами і необхідність великої кількості реагенту-окисника. Проте, можна вважати, що безпосереднє розчинення в кислоті (чи в суміші кислот) є найбільш швидким способом розкладання, що призводить до отримання більш чистого розчину, що полегшує подальший його аналіз;

практично усі кислоти легко піддаються очищенню простим методом – дистиляцією або перегонкою [31].

На даний час одним з найбільш ефективних методів визначення ванадію в об'єктах складного хімічного складу є емісійний спектральний аналіз з високочастотною індуктивно-зв'язаною плазмою (ВЧІЗП), в тому числі в поєднанні з мас-спектрометрією (ВЧІЗП-МС) [34]. Однак витрати на виконання відносно невеликого числа аналізів з використанням зазначених методів досить великі. У зв'язку з цим спектрофотометрія залишається одним з найбільш доступних і простих методів визначення ванадію в об'єктах навколишнього середовища, в тому числі в продуктах харчування, продовольчій сировині та фармацевтичних препаратах. Для цього пропонуються різні ОР: 4(2-піріділазо)-резорцин [35], 1-(2-піріділазо)-2-нафтол [36], 1,5-дифенілкарбазид [37], 1-(2-гідрокси-4-метоксибензофенон)-4-фенілтіосемікарбазон [38], пірогалоловий червоний [39] та ін. (табл.1.2.1) [11]. Однак не всі запропоновані ОР є досить селективними реагентами, що пов'язано з протіканням даних реакцій комплексоутворення за кислотно-основним механізмом, і в основному застосовуються для визначення ванадію в водах, нафтопродуктах і деяких промислових

Як видно з табл. 1.2.1, з найбільш часто використовуваних органічних реагентів найбільш селективним є БФГА. Однак при аналізі об'єктів складного хімічного складу, як правило, необхідно маскування супутніх іонів або попереднє відділення ванадію від відповідних макрокомпонентів, тому пошук нових аналітичних реагентів, що дозволяють підвищити ефективність його спектрофотометричного визначення, представляється актуальним завданням аналітичної хімії, а використання при цьому азосполук [11, 40] – особливо перспективним.

Таблиця 1.2.1.

Органічні реагенти для спектрофотометричного
визначення іонів ванадію (V) та їх селективність

Органічний реагент	pH	Заважаючи іони
N-бензоіл-N-фенілгідроксиамін (БФГА)	6.0	Mn(II), Th(IV), W(VI), Cr(III).
8-Оксихінолін	3.3–4.5	Al(III), Fe(III), Mo(VI), Ti(IV), W(VI) та ін.
Ксіленоловий помаранчевий	4.5	Mo(VI), U(VI), In, Y, Cu(II), Bi(III), Hg(II), Th(IV), Al, Pb, Fe(III) ($2 \cdot 10^3$), Zn ($2,5 \cdot 10^3$), Cr(III) та Zr(IV) ($3 \cdot 10^3$), Ni(II), Co(II), Mn(II) та ін.
Пірокатехін (о-диоксибензол)	4.7–7.0	Ce, U, La, As, Pb, Sn, Th, Zr, Cd, Zn (20%), Sb (< 10%), Ga (< 10%), а також ЦМ и ЦЗМ
4-(2-Піриділазо)-резорцин (ПАР)	5–6	Fe(III), Co, Ni, Ti(IV), Cr(III), U(VI), Nb(V), Ta(V), Al, Mn, Zn, Cu, Hg(II), РЗЕ, Bi, Ga, Sc
1-(2-Піриділазо)-2-нафтол (ПАН)	3.0–4.5	Cu, Fe(III), Ti(IV), Hf, Co, Ni, Cr(III), Bi, Mn, U(VI), Zr та ін.
Формаза[<i>N</i> , <i>N'</i> -ді(2-окси-5- сульфофеніл)-С- цианоформаза]	3.5–5.5	Co, Ga, Mn(II), Fe(III), Ti(IV), U(IV) і U(VI) та ін.
Сульфоназо[сульфон- <i>біс</i> -4- оксифеніл-(3-азо-2')-1'-окси-8'- амінонафталін-3',6'- дісульфокислота]	4–5	Ga, Al, Cu, Sc, Co, Mn, Th, Bs, U, Fe, Ti, W, Zr, Sn

Особлива увага в аналітичній практиці більше приділяється селективному визначенню ванадію по продуктам окиснення органічних реагентів. Характерною особливістю ванадію (V) є його здатність в сильно кислому середовищі (H_2SO_4 або H_3PO_4) окисляти органічні сполуки з утворенням інтенсивно забарвлених продуктів. Інтенсивність кольору прямо пропорційна вмісту ванадію в розчині і може бути використана для його фотометричного визначення. Для цієї мети рекомендовані похідні аніліну, бензидіну, діфеніламіну і діантіпірілметану [11]. Перевагою реакцій даного типу є швидкість визначення, хороша чутливість і вибірковість. Визначенню

ванадію в більшості випадків заважають сильні окисники (Cr(VI), Se(IV), Mn(VII), Au(III) і Cl₂), а також забарвлені іони.

В даний час для визначення селену в реальних об'єктах широко використовуються наступні методи (з межами виявлення, мкг/мл): атомно-абсорбційна спектроскопія ($n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-6}$), високоефективна рідинна хроматографія ($n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-6}$), інверсійна вольтамперометрія ($n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-5}$), флуорисцентний ($n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-5}$) і фотометричний ($n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-4}$) [41]. Незважаючи на різноманітність зазначених методів аналізу, в повсякденній практиці аналітичних лабораторій найбільш затребуваним є спектрофотометричний метод. Для селену (IV) характерно комплексоутворення з азот- і кисневмісними органічними лігандами. Слід зазначити, що при визначенні селену в його найбільш поширеній аналітично-активній формі Se(IV), часто використовуються ОР різних класів [42, 43]: 2-заміщений бензімідазол [44], 4-нітро-*o*-фенілендіамін [45], 1,1'-діантримід [46], 4,5-діаміно-6-тіопірімідін [47], 6-аміно-1-нафтол-3-сульфо кислота [48], дітізон [49], 3,3'-діамінобензидін [50], 2,3-діамінонафталін [51], малахітовий зелений і діамантовий синій [52].

Так, наприклад, селениста кислота утворює з 3,3'-діамінобензидіном в розведених розчинах забарвлену в жовтий колір комплексну сполуку – 3,4-діамінофенілпіазоселенол. Утворений при цьому монопіазоселенол містить дві вільні аміногрупи і є досить сильною основою. Ця сполука не екстрагується органічними розчинниками з кислого розчину. З нейтрального і лужного розчинів сполука екстрагується толуолом, бензолом та іншими розчинниками. Піазоселенол утворюється у водному розчині при рН 2-3. Екстракція органічними розчинниками робить метод чутливим і більш селективним, але з 3,3'-діамінобензидіном взаємодіє тільки селен (IV) і не взаємодіє селен (VI) [53].

Недоліком запропонованих ОР є мала селективність при аналізі об'єктів складного хімічного складу. Як правило, необхідно маскування супутніх іонів або попереднє відділення селену від відповідних мікро- і

макрокомпонентів. У той же час в літературі мало і суперечливо описані реакції комплексоутворення Se(VI) з лігандами різної природи [54, 55]. При цьому сучасні спектрофотометричні методики визначення селену в різних об'єктах передбачають ряд стадій: розчинення аналізованої проби; відновлення Se(VI) до Se(IV); отримання його аналітичної форми з відповідним ОР; вимір величини аналітичного сигналу; при необхідності отримання інформації про концентрації Se(VI) проводиться розрахунок різниці між загальним вмістом селену і концентрацією Se(IV) [56, 57]. Введення в аналізовану пробу великої кількості компонентів, проведення додаткових стадій аналізу і математичних розрахунків, а також значні часові витрати є суттєвими недоліками непрямого методу визначення Se(VI).

Можна зробити висновок, що в принципі не існує методик безпосередньо прямого спектрофотометричного визначення Se(VI) в складних за складом об'єктах, що і робить цю задачу актуальною для аналітичної хімії.

1.3. Кармоазін – редокс-реагент для спектрофотометричного визначення ряду іонів металів в їх вищих ступенях окиснення

Як правило, в основі більшості спектрофотометричних методик визначення іонів М, за участю ОР лежать процеси утворення комплексної сполуки, згідно кислотно-основної теорії Льюїса [58, 59]. Однак, існує ряд реакцій, що вимагають попереднього перетворення компонентів хімічної системи, внаслідок окисно-відновних реакцій (**ОВР**) між ними. Слід відмітити, що величина зміни ОВП хімічної системи обумовлює контрастність реакції і, в той же час, величина редокс-пари іона М або ОР, може бути недостатньою для здійснення ОВР і вимагає використання додаткових активаційних факторів.

Залежно від числа компонентів, які беруть участь в процесі, а також природи і складу аналітичної форми, окисно-відновні реакції між М і ОР,

авторами [60] розділені на наступні групи: **а)** зміна ступеня окиснення іона М, шляхом введення в систему допоміжного компонента (окисника/відновника); **б)** структурні та молекулярні перетворення ОР за участю допоміжного компонента системи; **в)** взаємне окиснення-відновлення іона М і ОР з утворенням в якості аналітичної форми нової органічної сполуки (**Iв**) або комплексу (**IIв**), між перетвореною формою ОР та іоном М в іншому ступені окиснення.

Відомо [61, 62], що за участю іонів М в ОВР, обов'язковою умовою, є здатність іона М до існування в різних ступенях окиснення і достатня величина ОВП його редокс-пари. Таких іонів М змінної валентності, які можуть вступати у відповідні реакції з ОР, без введення допоміжного редокс-компонента, обмежена кількість і вони займають особливе місце в аналітичній хімії, наприклад: Fe, V, Zr, Mn, Ce, Cr, Se, Hg, Pt, Cu та ін.

Також важливим при виборі ОР і необхідним є наявність атомів азоту в складі органічної молекули, які проявляють в різному ступені основні властивості. При цьому, угруповання, що містять азот в складі органічної молекули спільно зі структурними замісниками різної природи (-ОН, -СООН, -NH₂, -СОН, F- і т.п.), здатні до утворення ФАГ з розвиненою системою спряжених зв'язків, що в цілому і обумовлює хромофорні властивості молекули ОР.

В основу більшості спектрофотометричних методик визначення іонів М змінної валентності, покладені ОВР, що протікають по варіанту **б**, в ході яких відбуваються структурні та молекулярні перетворення ОР з додатковим редокс-компонентом системи. Однак, реалізація ОВР за спрощеним варіантом **IIв**, є найбільш переважна при розробці методик спектрофотометричного визначення іонів М змінної валентності в складних по макроскладу об'єктах. Це пов'язано з тим, що для здійснення реакції за варіантом **IIв** необхідне дотримання ряду умов [60]:

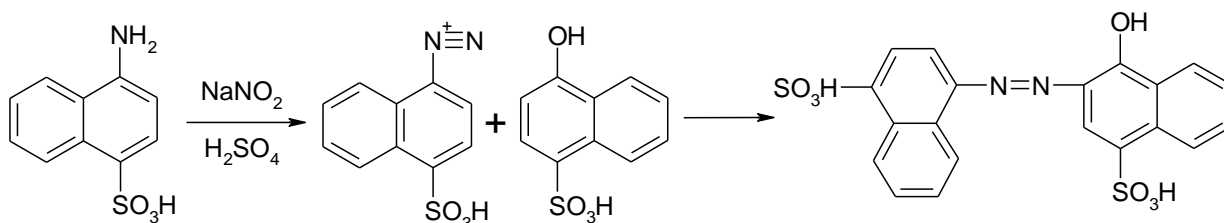
- достатня величина ОВП редокс-пари іона М і ОР без введення допоміжних речовин;

- здатність до комплексоутворення іона М в новому ступені окиснення;
- наявність в структурі перетвореного ОР, стійкої ФАГ здатної до зв'язування металу-комплексоутворювача;
- оптимальна кислотність середовища, яка обумовить стабільне існування нових реакційноздатних форм, як іона М, так і ОР. Дотримання всіх вище перерахованих і необхідних умов для здійснення взаємодії іонів М і ОР за варіантом **Пв**, значно звужує коло реагуючих компонентів серед тих, які можуть брати участь в ОВР, що призводить до підвищення селективності даної хімічної реакції [60].

Враховуючи вищевикладене, подальший огляд літературних даних присвячено представнику класу азобарвників кармоазіну (**КАН**), здатного взаємодіяти з іонами металів в їх вищих ступенях окиснення за механізмом взаємного окиснення-відновлення.

Велике значення в історії розвитку барвників має синтез азобарвника конго червоного – Е124 (в 1884 р.), який виявився здатним просто і швидко фарбувати бавовняне волокно, що було неможливо при застосуванні всіх відомих на той час барвників, як природних, так і штучних. Успіх конго червоного привів до отримання великого числа аналогічних за властивостями сполук, які складають зараз найбільшу групу класу азобарвників [63].

У 1903 році діазотуванням 1-аміно-4-сульфонафталіну отримують продукт, азопоєднанням якого з 1-гідрокси-4-сульфонафтолом синтезований 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталін-1'-азо)-нафтол-1 (**КАН**) [64] згідно реакції:



За період 1935-1955 рр. опубліковано понад 100 робіт українських та зарубіжних авторів, присвячених колориметричним методам визначення

хрому, заснованих на отриманні забарвлених продуктів реакції, які утворюються в результаті взаємодії біхромату з азобарвниками.

У 1932 році Спенсер [65] використав барвник КАН (стара назва «серіхром синій R») для визначення хрому за інтенсивністю синього відтінку стандартних зразків вовни на червоному фоні зростаючої пропорційної концентрації хрому (VI). У період з 1956 по 1957 рр. авторами [66, 67] було продовжено вивчення КАН як органічного реагенту для колориметричного визначення хрому (VI). Однак запропонований метод не знайшов широкого практичного застосування в хімічному аналізі з причин його малої чутливості, а також в силу недостатньої вивченості фізико-хімічних властивостей продуктів реакції і складності процесу взаємного окиснення-відновлення реагуючих компонентів.

Висока стійкість забарвлення розчинів КАН в різних середовищах, а також в широкому інтервалі рН, дозволила його використання в якості харчового барвника E122, в тому числі для фарбування продуктів, які піддавалися термічній обробці після ферментації.

В результаті численних досліджень харчової добавки E122 був виявлений ряд можливих негативних впливів на організм людини [68]. При постійному введенні КАН в організм лабораторних мишей і щурів спостерігається зниження гемоглобіну, підвищення частоти бронхітів, трахеїти, крововиливи в лімфовузли, збільшення щитовидної залози, значний вплив на роботу і функціонування нирок і печінки [69-75]; призводить до конформаційних змін молекул ДНК тимуса теляти [76-78]. Вживання КАН в складі їжі може приводити до алергічних реакцій організму [79]. Особливо обережними при вживанні продуктів, що містять добавку E122, повинні бути люди, які страждають на бронхіальну астму та непереносимістю протизапальних і жарознижуючих засобів (аспіринова астма) [80, 81]. Університетом Саутгемптона проведені дослідження, в результаті яких було вирішено заборонити його використання в Великобританії з 2010 року [82]. Також барвник E122 заборонений в Японії, Канаді, Норвегії, Австрії, Швеції,

США. У деяких країнах його відносять до групи канцерогенів [83]. Проте станом на 2010 рік і по теперішній час харчовий барвник E122 дозволений для використання в харчовій промисловості Росії, України і ряді країн Євросоюзу [68, 84].

У харчовій промисловості КАН застосовується для додання червоних відтінків в продуктах. Найбільш часто добавку E122 можна зустріти в джемах, сиропях, мармеладі, кондитерських виробих, алкогольних і б/а напоях і соках червоного кольору [85-90]. Досить часто добавка E122 застосовується в сумішах з іншими барвниками для надання виробам складних кольорів (зелений, коричневий, фіолетовий і ін.).

Всесвітня організація охорони здоров'я спільно з FAO (Food and Agricultural Organisation – Продовольча сільськогосподарська організація ООН) встановила гранично допустиму денну норму споживання КАН на рівні 4 мг/кг ваги тіла. Крім харчової промисловості, КАН використовується для надання характерного зовнішнього вигляду продуктів фармацевтичної, косметологічної та парфумерної промисловості [91-94].

У зв'язку з великою кількістю суперечливих публікацій за токсичністю КАН з'явилася необхідність розробки методів його визначення в продуктах і фармацевтичних препаратах.

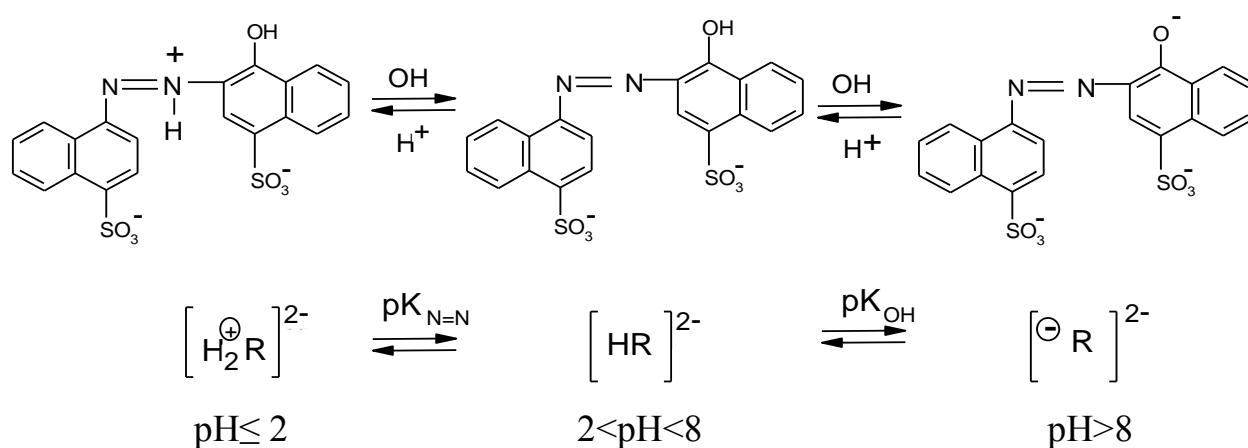
Найбільш поширеними методами визначення КАН є спектрофотометричні [95-102], хроматографічні [95, 96, 103-120], електрофорез [121-127] та ін. [128-143]. Також КАН використовують для перевірки адсорбційної здатності ряду сорбуючих речовин різної природи [104, 144-149]; в якості інгібітору корозії м'якої сталі [150] і для випробування вибілюючого агенту [151].

Хромофорні властивості молекули КАН як типового представника азореагентів обумовлені наявністю азогрупи, з'єднаної з ауксохромною гідроксогрупою через π -системи ароматичних ядер. Власне світлопоглинання водних розчинів КАН характеризується наявністю однієї широкої та інтенсивної смуги з $\lambda_{\text{макс}} = 530$ нм ($\epsilon = 14000$). Основна світлопоглинаюча

частинка може бути представлена у вигляді $[\text{HR}]^{2-}$ з урахуванням негативних зарядів двох сульфогруп, які відповідають за розчинність і не беруть участі у внутрішньо молекулярних перегрупуваннях, що супроводжуються зміною хромофорних властивостей молекули КАН. В цілому, слід констатувати, що в результаті протолізу молекула КАН може існувати в трьох формах [60], які знаходяться в динамічній рівновазі в залежності від кислотності середовища згідно з нижче наведеною схемою 1.3.1:

Схема.1.3.1.

Рівноважні іонні форми КАН у водних розчинах



За результатами спектрофотометричних, рН-метричних та кольориметричних вимірювань водних розчинів КАН раніше в роботах розраховані [152-154] константи протонізації і кислотної іонізації ФАГ $pK_{\text{N=N}} = 2.0 \pm 0.1$; $pK_{\text{OH}} = 9.3 \pm 0.1$.

Протоліз молекул КАН в водному розчині здійснюється за донорно-акцепторним механізмом, тому в разі водно-органічних середовищ необхідно враховувати взаємодію як між молекулами води і ОР, так і молекул розчинника з розчиненою речовиною. Слідуючи даним [155], найбільшим донорним числом володіють молекули ДМСО, а акцепторним – молекули води, що сприяє більш сильним асоціативно-діссоціативним взаємодіям між ними. Даний конкуруючий процес послаблює взаємодію води з ФАГ реагенту, що і відбивається на величинах їх констант іонізації. Як відомо [155-157], величини констант іонізації ФАГ в розчині визначають кислотно-

основні властивості органічної сполуки і, як наслідок, його реакційну здатність по відношенню до іонів металів. Слабо виражені кислотні властивості гідроксогруп і основні азогрупи КАН відповідно до значень pK обумовлюють його певну інертність в реакціях комплексоутворення з іонами металів, що протікають по донорно-акцепторного механізму.

Були проведені експерименти з дослідження взаємодії КАН з різними катіонами металів-представниками p - і d - елементів (Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) в широкому інтервалі pH при різних співвідношеннях реагуючих компонентів і нагріванні, а також в водно-органічних середовищах різного складу. Виявлено, що даний реагент не реагує із зазначеними іонами металів, а здатний взаємодіяти з іонами металів змінної валентності в їх вищих ступенях окиснення з подальшим зв'язуванням відновлених форм з продуктом окиснення КАН в міцні комплекси [158]. Встановлено [159], що з КАН здатні взаємодіяти іони металів у вищих ступенях окиснення згідно з їх величинами ОВП. З числа відомих редокс-пар металів обрані: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0.77 В); $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ (0.907В); $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ (1.33 В); $\text{VO}_4^{3-}/\text{VO}^+$ (≈ 1.4 В); $\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}$ (1.15); $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (1.51 В); $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (1.75 В) – в зв'язку зі значною величиною їх ОВП [160]. У процесі експерименту встановлено, що іон Fe^{3+} не вступає у взаємодію з КАН в широкому інтервалі pH при різних співвідношеннях реагуючих компонентів і нагріванні внаслідок недостатньої величини ОВП його редокс-пари. Даний факт дозволив встановити діапазон ОВП ($E = 0.91 \div 1.75$ В), в межах якого можливі окисно-відновні реакції ряду редокс-пар з КАН [60].

1.4. Особливості використання азобарвника кармоазіна (Е 122)

Інтенсивний розвиток і загальна еволюція науки, бурхливе зростання кількості публікацій всіх видів привели до необхідності комплексного охоплення і організації системи статистичного аналізу в різних науках, в тому числі і в хімії. Застосування кількісних методів призвело до виникнення

нового напрямку – наукометрії як одного з розділів загального наукознавства. Наукометрія – аналітико-статистичний принцип обробки наукової літератури, спрямована на вирішення питань отримання якісної інформації, вибір методик її оцінки та визначення ефективних шляхів експериментальних досліджень [161, 162]. Наукометричні дані в сортуванні по роках, країнам, науковими напрямками і т.п. допомагають оцінити масштаби досліджень їх актуальність, тенденції, а також розвиток і певною мірою науковий рівень. Матеріали таких робіт публікуються в звичайних наукових журналах, монографіях, в спеціальному журналі «Scientometrics». Протягом останніх декількох десятиліть наукометричні дослідження здійснюються і в області аналітичної хімії [163, 164].

На основі інформації з бази даних Science Direct, реферативних журналів «Хімія» та інших профільних періодичних видань за період з 2000 по 2019 роки був створений банк даних по темі «Синтетичний азобарвник кармоазін (E122), його властивості та застосування в життєдіяльності людини». Всього були ретельно вивчені та опрацьовані понад сто наукових публікацій. На даний час для візуального фарбування харчових продуктів, алкогольних і безалкогольних напоїв, а також фармацевтичних препаратів широко використовують синтетичні азобарвники. Проте багато країн світу заборонили використання більшості азобарвників (в тому числі і КАН) в харчових продуктах, і їх використання в значній мірі регулюється внутрішніми й експортними продовольчими органами.

Тимчасова залежність кількості публікацій (КП) згадки КАН по рокам приведена на рис. 1.4.1. Як видно, максимум припадає на 2010-2014 рр., в якому середнє значення знаходиться в межах 10-12 публікацій на рік.

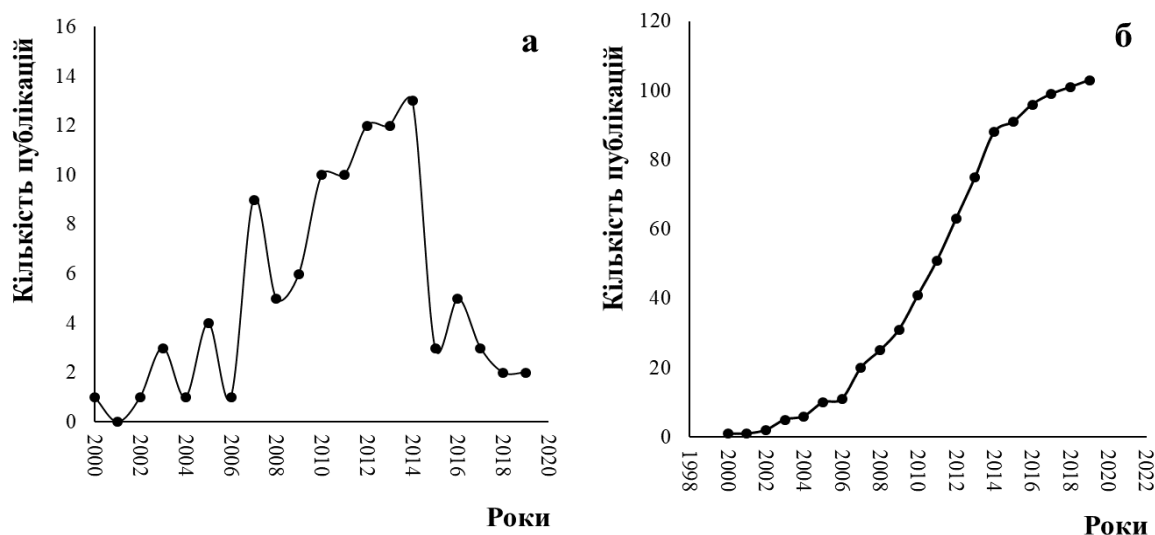


Рис. 1.4.1. Зміна кількості публікацій за згадуванням КАН

за останні 19 років: **a** – абсолютні показники; **б** – логістична крива.

Грунтуючись на роботах [65, 66] на кафедрі аналітичної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова, починаючи з 2006 року, активно вивчалися фізико-хімічні, аналітичні властивості КАН і особливості його взаємодії з іонами металів змінної валентності, а також розроблені прості, експресні та досить чутливі спектрофотометричні методики визначення ряду полівалентних іонів металу. За період 2007-2014 рр. співробітниками кафедри опубліковано близько 20 наукових публікацій в профільних журналах різного рівня, що відбивається у вигляді стрибка на графіку (рис.1.4.1) за вказаний відрізок часу. Характер отриманої логістичної кривої (рис.1.4.1б) дозволяє прогнозувати стійкий інтерес до синтетичного азобарвника КАН і подальшого його вивчення в якості органічного редокс-реагенту в хімічному аналізі.

У зв'язку з широким застосуванням КАН в різних сферах життєдіяльності людини особливу важливість набувають дослідження його токсикології (КП – 26) і, як наслідок, розробка нових методик аналізу для його вмісту в різних за своєю природою об'єктах (КП – 45) (рис. 1.4.2).

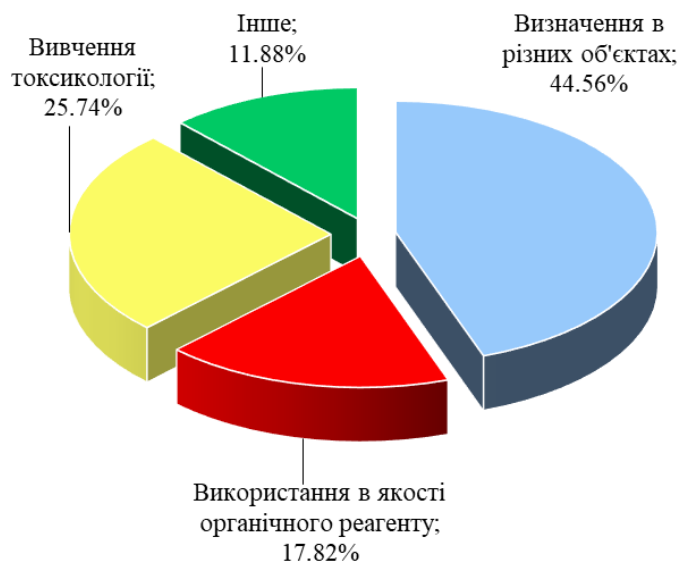


Рис 1.4.2. Розподіл кількості публікацій по галузям використання КАН за період з 2000 по 2019 рр..

Всього за період з 2000 по 2019 роки зафіксовано понад 20 різних країн, які проявляють інтерес до КАН з зазначених вище позицій (рис. 1.4.3.).

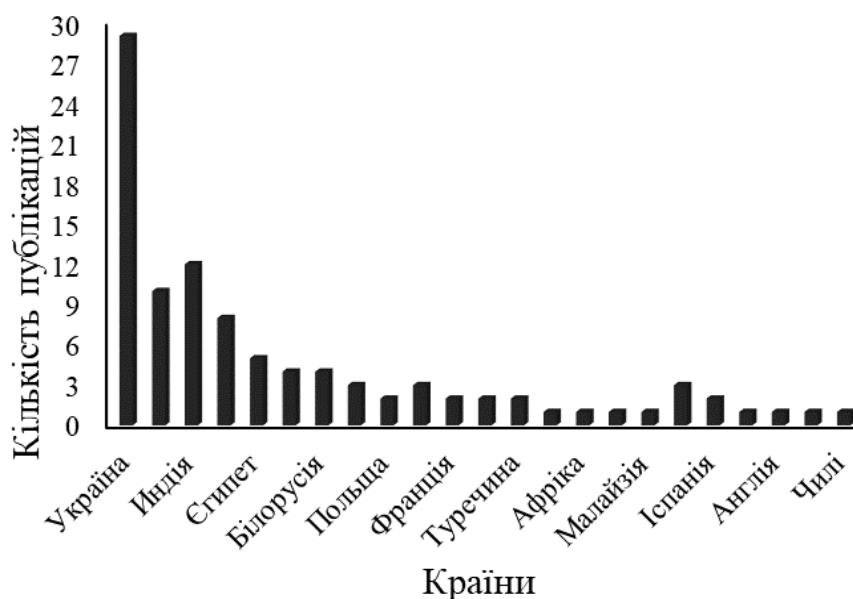


Рис. 1.4.3. Розподіл кількості публікацій за згадуванням КАН за період з 2000 по 2019 рр.. по країнам.

З діаграми (рис.1.4.3) слідує, що значне число публікацій припадає на Україну (29%), Індію (12%) і Росію (10%). З даної діаграми видно, що Україна лідирує по КП у зв'язку з розробкою не тільки різних методів визначення КАН, а й широким застосуванням його в якості редокс-реагенту

для спектрофотометричного визначення полівалентних іонів металів в різних за своєю природою об'єктах.

Для визначення КАН використовують різні фізико-хімічні методи (рис.14.4). Встановлено, що хроматографічні методи (38.78%) є пріоритетними у визначенні КАН в харчових продуктах і фармацевтичних препаратах. Показано, що значна частка припадає також на електрофорез (14.29%) і спектрофотометрію (14.29%).

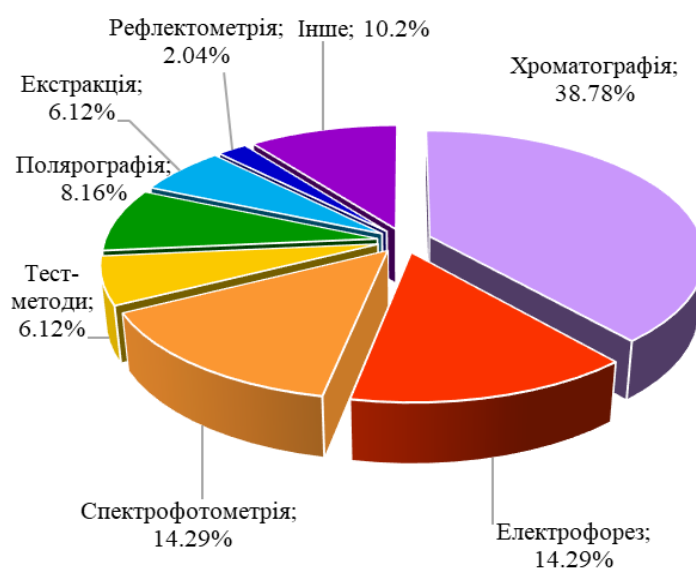


Рис 1.4.4. Розподіл кількості публікацій щодо методів визначення КАН за період з 2000 по 2019 рр..

Відзначено, що харчові барвники використовуються не тільки для візуального фарбування харчових продуктів, а й для відновлення первісного зовнішнього вигляду, втраченого під час виробничого процесу, а також для естетичного вигляду фармацевтичних препаратів.

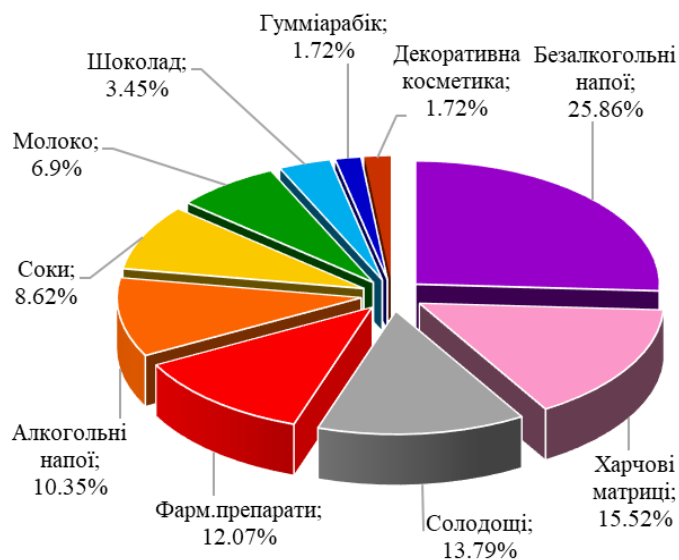


Рис 1.4.5. Розподіл кількості публікацій за визначенням КАН у різних за своєю природою об'єктах за період з 2000 по 2019 рр..

З рис. 1.4.5 видно, що найбільшу КП присвячено визначенню E122 в безалкогольних напоях (25.86%), харчових продуктах (15.52%) солодощах (желе, льодяники, мармелад – 13.79%), що пов'язано з широким виробництвом і споживанням цих продуктів серед населення.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Розглянуто різновалентні форми існування і властивості іонів ванадію і селену в розчинах. Відмічено, що найбільш схильними до гідролізу є катіони ванадію (V) в формі VO^{3+} , визначені ймовірні реакційноздатні іонізовані форми п'ятивалентного ванадію в залежності від кислотності середовища. Селен (VI) в широкому інтервалі pH може перебувати в єдиній формі – SeO_4^{2-} .
2. Відмічено, що ванадій і селен не тільки супроводжують один одного в харчових продуктах і фармацевтичних препаратах, а й доповнюють один одного в обмінних процесах організму людини.
3. Показано, що на даний час спектрофотометрія залишається одним з найбільш доступних і простих методів визначення ванадію і селену, проте більшість запропонованих органічних реагентів є недостатньо селективним. Селективність реакцій комплексоутворення іонів ванадію (V) і селену (VI) з органічними реагентами може бути досягнута в разі зміни в той чи інший спосіб окисно-відновного потенціалу хімічної системи з подальшим утворенням в якості аналітичної форми комплексної сполуки. В якості такого реагенту можна запропонувати 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 (кармоазін).
4. Узагальнено відомості щодо властивостей, використання та визначення кармоазину. Відзначені можливості використання кармоазину в якості аналітичного редокс-реагенту для селективного визначення деяких полівалентних іонів металів у вищих ступенях окиснення (Cr(VI) , Mn(VII) , Hg(II) , Ce(IV)). Показано, що механізм редокс-перетворення кармоазину та його подальшої взаємодії з йонами металів детально не вивчено.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Манихин В.И. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем / В.И. Манихин, А.М. Никаноров. – С-Пб.: Гидрометеиздат, 2001. – 182 с.
2. Дмитриев М.Т. Справочник. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде / М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.А. Пинигина. – М.: Химия, 1989. – 369 с.
3. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем / Г.К. Будников // Сорос. образ. журн. – 1998. – Т.7, № 5. – С. 23-29.
4. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія природного середовища / Б.Й. Набиванець, В.В. Сухан, Л.В. Калабіна. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.
5. Антонович В.П. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды / В.П. Антонович, И.В. Безлуцкая // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т.51, № 1. – С. 116-123.
6. Шапошникова И.А. Таблица Менделеева в живых организмах. Универсальное учебное пособие по биологии, химии и экологии / И.А. Шапошникова, И.В. Болгова – М.: Бином, 2010. – 248 с.
7. Беляева Н.Ф. Ванадийсодержащие соединения – новый класс терапевтических средств для лечения сахарного диабета / Н.Ф. Беляева, В.К. Городецкий, А.И. Точилкин, М.А. Голубев и др. // Вопросы медицинской химии. – 2000. – Т.46, № 4 – С. 344-360.
8. Скальный А.В. Биоэлементы в медицине / А.В. Скальный, И.Л. Рудаков. – М.: Мир, 2004. – 272 с.
9. Handbook on the toxicology of metals / Ed. by Friberg L. et al. – Amsterdam, 1982. – P. 173-184.
10. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах / Я.М. Грушко. – Л.: Химия, 1979. – 161 с.

11. Музгин В. Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин. – М.: Наука, 1981. – 214 с.
12. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 324 с.
13. Мустафин И.С. Ассортимент реактивов на ванадий / И.С. Мустафин. – М.: НИИТЭХим, 1969. – 87 с.
14. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, В.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
15. Podlaha J. Hydrolyse des vanadin(II)-ions / J. Podlaha, J. Podlahova // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. – 1964. – V.29. – P. 3164-3167.
16. Pajdowski L. A spectrophotometric study of the hydrolysis of vanadium (III) ion / L. Pajdowski // J. Inorg. And Nucl. Chem. – 1966. – V. 28. – P. 433-442.
17. Краснянская Н.А. Комплексообразование ванадия (IV, V) с дикетонами методом экстракции (распределения): автореф. дис. канд. хим. наук [спец.] 02.00.00 / МГУ им. В.М. Ломоносова. Москва. 1974. – 16 с.
18. Тутельян В.А. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе / В.А. Тутельян, В.А. Княжев, С.А. Хотимченко и др. – М.: РАМН, 2002. – 224 с.
19. Филов В.А. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V—VIII групп / В.А. Филов. – Л.: Химия, 1989. – 512 с.
20. Ермаков В.В. Биологическая роль селена / В.В. Ермаков, В.В. Ковальский. – М.: Наука, 1974. – 300 с.
21. Остромогильный А.Х. Микроэлементы в атмосфере фоновых районов суши и океана / А.Х. Остромогильный и др. – Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 1981. – 30 с.
22. Синдирева А.В. Влияние селена на химический состав почвы и растений / А.В. Синдирева // Сельскохозяйственные науки. – 2011. – С. 17-22.
23. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for selenium // Prepared for U.S. Department of Health and Human Services,

- Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – Atlanta, GA. – 2003. – 457 p.
24. Ermakov V.V. Selenic deficiency as a reflection of a desorganization of biosphere processes and its overcoming / V.V. Ermakov. // *Ecologica*. – 2007. – V.14. No. 14. – P. 7-12.
 25. Папазян Т.Т. О метаболизме цыплят-бройлеров в зависимости от содержания в рационе селена / Т.Т. Папазян, А.М. Долгорукова, А.П. Толкачев и др. // *С.-х. биология*. – 2005. – № 4. – С. 45-49.
 26. Сейфулина И.И. Биологические аспекты неорганической химии / И.И. Сейфулина, Т.Ф. Гудимович, Л.С. Скороход. – Одесса: Химия, 2006. – 105 с.
 27. Яппаров И.А. Фармако-токсикологические исследования и применение селеноорганических кормовых добавок в животноводстве: дис. док. биол. наук [спец.] 06.02.03 / Кубанский гос. аграрн. ун-т. Краснодар. 2014. – 449 с.
 28. Томмэ М.Ф. Потребность крупного рогатого скота в микроэлементах / М.Ф. Томмэ, Ю.Т. Дуксина. // *Сельское хозяйство за рубежом*. – 1975. – № 2. – С. 30-35.
 29. Дунин И.М. Экологические аспекты использования селена в молочном скотоводстве / И.М. Дунин, Я.З. Лебенгарц. // *С.-х. биология: реф. журнал*. – 1997. – № 6. – С. 71-81.
 30. Плетнева Т.В. Токсикологическая химия / Т.В. Плетнева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005. – 512 с.
 31. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
 32. Кингстон Г.М. Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика / Г.М. Кингстон, Л.Б. Джесси. – М.: Мир, 1991. – 336 с.
 33. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 16 с.

34. Zu Liang Chen. Trends in speciation analysis of vanadium in environmental samples and biological fluids—A review. / Zu Liang Chen, Gary Owens // *Anal. Chim. Acta* – 2008. – 607, № 1. – P. 1-14.
35. Taylor M.J.C. The determination of vanadium(V) in the presence of vanadium(IV) using 4-(2-pyridylazo)resorcinol in a flow-injection manifold / Taylor M.J.C., Marshall G.D., Williams S.J.S., J.F. van Staden. // *Analytica Chim. Acta*. – 1996. – 329, №3 – P. 275-284.
36. Дрозд А.В. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в объектах растительного происхождения / А.В. Дрозд, Н.А. Леонова // *Вісник Харківського нац. ун-ту*. – 2010. – № 932, вип. 19 (42). – С. 182-187.
37. M. Jamaluddin Ahmed. Spectrophotometric method for determination of vanadium and its application to industrial, environmental, biological and soil samples / M. Jamaluddin Ahmed, Saera Banoo. // *Talanta* – 1999. – V.48, No.5. – P. 1085–1094.
38. M.A. Alk, A.A. Separation via Flotation, Spectrophotometric Speciation, and Determination of Vanadium(IV) in Wastes of Power Stations/ M.A. Alk, A.A. El-Asmy, W.M. Yossef // *Anal. Sci.* – 2005. – 21(11) – P. 1325-1335.
39. A. Abbaspour. Application of spectral β -correction method and partial least squares for simultaneous determination of V(IV) and V(V) in surfactant media / A. Abbaspour, R. Mirzajiani // *Spectrochim Acta Part A*. – 2006. – V.64, No.3. – P. 646-652.
40. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения / В.М. Иванов. – М.: Наука, 1982. – 230 с.
41. Линник С.Л. Сучасні тенденції розвитку аналітичної хімії селену та арсену (Огляд) / С.Л. Линник, О.А. Запорожец. // *Методы и объекты хим. анализа*. – 2008. – Т. 3, №. 1. – С. 22-49.
42. Kartal Ş. Spectrophotometric determination of selenium(IV) with 4-methyl-o-phenylenediamine based on piarselenol formation / Ş. Kartal, T. Oymak, Ş. Tokahoğlu. // *Journal of Anal. Chem.* – 2010. – Т. 65. №. 12. – P. 1250-1256.

43. Deepa K. Spectrophotometric determination of selenium in industrial and environmental samples using vanillin-2-aminonicotinic acid (VANA) / K. Deepa, Y. Lingappa. // *Der Pharma Chemia*. – 2014. – V.6, No.1. – P.52-60.
44. Biradar N.S. Selenium and tellurium complexes with 2-substituted benzimidazoles / N.S. Biradar, T.M. Aminabhavi, C.S. Patil // *Inorganica Chimica Acta*. – 1983. – V.78. – P. 47-50.
45. Elsie M. Donaldson. Determination of selenium in ores, concentrates and related materials by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after separation by extraction of the 4-nitro-o-phenylenediamine complex / Elsie M. Donaldson // *Talanta*. – 1988. – V.35, No. 8. – P. 633-639.
46. Langmyhr F.J. Spectrophotometric determination of selenium(IV) with 1,1'-dianthrimide / F.J. Langmyhr, S.H. Omang // *Anal. Chim. Acta*. – 1960. – V.23. – P. 565-568.
47. Frank L. Chan. 4,5-Diamino-6-thiopyrimidine as an analytical reagent—I: Spectrophotometric determination of selenium / Frank L. Chan // *Talanta*. – 1964. – V.11, No. 7. – P. 1019-1029.
48. Ramachandran K.N. Spectrophotometric determination of selenium with 6-amino-1-naphthol-3-sulphonic acid (J-acid) and its application in trace analysis / K.N. Ramachandran, R. Kawhwar, V.K. Gupta // *Talanta*. – 1993. – V.40, No. 6 – P. 781-784.
49. Campbell A.D. Spectrophotometric determination of selenium with dithizone / A.D. Campbell, A.H. Yahaya // *Anal. Chim. Acta*. – 1980. – V.119, No.1. – P. 171-174.
50. Чибисова Н.В. Практикум по экологической химии: Учебное пособие / Н.В. Чибисова. – Калининград: Калинингр. ун-т, 1999. – 94 с.
51. ГОСТ 19413-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена. – М.: Госстандарт СССР, 1989. – 5 с.
52. Амелин В.Г. Модифицированные органическими реагентами ткани и бумаги для тест-определения селена(IV) и теллура(IV) /

- В.Г. Амелин, О.В. Королева // Журн. аналит. хим. – 2009. – Т.64, № 12. – С. 1304-1308.
53. Назаренко И.И. Аналитическая химия селена и теллура / И.И. Назаренко, А.Н. Ермаков. – М.: Наука, 1971. – 252 с.
54. El-Shahawi M.S. Retention profile, kinetics and sequential determination of selenium(IV) and (VI) employing 4,4'-dichlorodithizone immobilized-polyurethane foams / El-Shahawi M.S., El-Sonbati. // Talanta. – 2005. – V.67, No.4. – P. 806–815.
55. Tuzen M. Separation and speciation of selenium in food and water samples by the combination of magnesium hydroxide coprecipitation-graphite furnace atomic absorption spectrometric determination / M. Tuzen, K.O. Saygi, M. Soylak. // Talanta. – 2007. – V.71, No.1. – P. 424-429.
56. Ahmed M.J. Simultaneous spectrofluorimetric determination of selenium (IV) and (VI) by flow injection analysis / M.J. Ahmed, C.D. Stalikas, P.G. Veltsistas, S.M. Tzouwara-Karayanni, M.I. Karayannis. // Analyst. – 1997. – V.122, No.3. – P. 221-226.
57. Nakano S. Flow-injection simultaneous determination of selenium(IV) and selenium(IV+VI) using photooxidative coupling of p-hydrazinobensesulfonic acid with N-(1-naphthyl)ethylenediamine / Nakano S., Yoshii M., Kawashima T. // Talanta. – 2004. – V.64, No. 5. – P. 1266-1272.
58. Кукушкин Ю.Н. Кислоты и основания в координационной химии / Ю.Н. Кукушкин // Сорос. образ. журн. – 1998. – №1. – С. 28-32.
59. Кукушкин Ю.Н. Химия молекул, координированных ионами металлов / Ю.Н. Кукушкин // Сорос. образ. журн. – 1997. – №12. – С. 59-64.
60. Ефимова И.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 – редокс-реагент для фотометрического определения ряда ионов металлов в высших степенях окисления: дисс. канд. хим. наук.: [спец.] 02.00.02 / ФХИ им. Богатского НАНУ. – Одесса, 2010. – 158 с.
61. Никольский Б.П. Комплексообразование в окислительно-

- восстановительных системах / Б.П. Никольский. – Н.Новгород.: Душанбе, 1972. – 159 с.
62. Хомченко Г.П., Севастьянова К.Н. Окислительно-восстановительные реакции / Г.П. Хомченко, К.Н. Севастьянова. – М.: Просвещение, 1980. – 144 с.
 63. Штрубе В. Пути развития химии: в 2-х томах. Том 2. От начала промышленной революции до первой четверти XX века / В. Штрубе. – М.: Мир, 1984. – 278 с
 64. Справочник Бейльштейна. Beilstein Handbuch der organischen Chemie / 4-te Auflage. Berlin, 2. Erg.-Werk, Bd. XVI, (E II 16 130).
 65. Spenser G.C. // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. – 1932. – V.4(2). – P. 245.
 66. Кравцова Н.М. Колориметрическое определение хрома визуальным методом с применением кармоазина / Н.М.Кравцова, В.И. Петрашень. // Труды Новочеркас. политехн. ин-та им. С. Орджоникидзе. – 1956. – Т.41(55). – С. 27-34.
 67. Кравцова Н.М. Колориметрическое определение хрома кармоазинным методом / Кравцова Н.М. // Труды комиссии по аналитической химии. – 1958. – Т.8 (XI). – С.161-167.
 68. Зуб А.В. Сравнительный анализ действия пищевых красителей, входящих в состав леденцов от кашля на организм человека / А.В. Зуб, М.О. Влазнева, О.С. Булычева. // Материалы V Международной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум – 2013». – Волгоградский гос. мед. ун-т. – 2013. – 3 с.
 69. Amin K.A.. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male/ K.A. Amin, H. Abdel Hameid II, A.H. Abd Elstar. // Food and Chemical Toxicology. – 2010. – V.48. – P. 2994-2999.
 70. Metwally M. Montaser. Effects of Synthetic Food Color (Carmoisine) on Expression of Some Fuel Metabolism Genes in Liver of Male Albino Rats /

- Metwally M. Montaser, Mohamed E. Alkafafy. // Life Science Journal. – 2013. – V.10(2). – P. 2191-2198.
71. Mustafa Cemek. Effects of Food Color Additives on Antioxidant Functions and Bioelement Contents of Liver, Kidney and Brain Tissues in Rats / Mustafa Cemek, Mehmet Emin Büyükokuroğlu, Figen Sertkaya, Saadet Alpdağtaş, Ahmet Hazini, Abdullah Önül, Sadık Göneş. // Journal of Food and Nutrition Research. – 2014. – V.2 (10). – P. 686-691.
 72. Eman G. E. Helal. Effect of Some Food Colorants (Synthetic and Natural products) of Young Albino Rats. Liver and Kidney Functions / Eman G. E. Helal, Samir A.M. Zaahkouk and Hamdy A. Mekkawy. // The Egyptian Journal of Hospital Medicine. – 2000. – V.1. – P. 103-113.
 73. Sahar S. A. Soltan. The Effects of Using Color Foods on Children on Immunity Properties and Liver, Kidney on Rats / Sahar S. A. Soltan, Manal M. E. M. Shehata. // Food and Nutrition Sciences. – 2012. – V.3. – P. 897-904.
 74. Павлович Е.Л. Получение натуральных пищевых красителей из растительного сырья / Е.Л. Павлович, Л.Н. Жигунова, О.В. Савицкая. // Междунар. науч.-практ. конф. с участием государств – участников СНГ, 15–16 мая 2013: тез докл. – Минск, 2013. – С. 448-451.
 75. Hala M. Abdelmigid. Risk Assessment of Food Coloring Agents on DNA Damage Using RAPD Markers / Hala M. Abdelmigid. // The Open Biotechnology Journal. – 2009. – V.3. – P. 96-102.
 76. Gholamreza Dehghan. Spectroscopic and electrochemical studies of interaction between Azorubine and CT-DNA / Gholamreza Dehghan, Mitra Arvin, Mohammadali Hoseinpourfeizi. // International Conference on Medical, Biological and Pharmaceutical Sciences Pattaya Dec. – 2011. – P. 499-501.
 77. Datta S. pH-insensitive electrostatic interaction of carmoisine with two serum proteins: a possible caution on its uses in food and pharmaceutical industry / S.

- Datta, N. Mahapatra, M. Halder. // *Jour. Photochem. Photobiol.* – 2013. – V.124. – P. 50-62.
78. Anirban Basu. Study on the interaction of the toxic food additive carmoisine with serum albumins: A microcalorimetric investigation / Anirban Basu, Gopinatha Suresh Kumar. // *Journal of Hazardous Materials.* – 2014. – V.273. – P. 200-206.
79. Титова Н.Д. Сенсibilизация гранулоцитов к пищевым красителям у больных с аллергическими заболеваниями / Н.Д. Титова. // *Вестник Витебского гос. мед. ун-та.* – 2010. – Т.9 (4). – С. 117-122.
80. Титова Н.Д. Выявление аллергических реакций *in vitro* к пищевым красителям у детей с бронхиальной астмой и атопическим дерматитом / Н. Д. Титова. // *Педиатрия.* – 2011. – Т. 90 (3). – С. 38-43.
81. Титова Н.Д. Диагностика сенсibilизации к пищевым красителям у детей с аллергическими заболеваниями / Н. Д. Титова, П. Д. Новиков. // *Медицинские новости: науч.-практ. инфор.-аналит. журн. для врачей и руководителей здравоохранения.* – 2010. – № 5/6. – С. 89-92.
82. European Food Safety Authority (EFSA) Scientific Opinion on the re-evaluation of Azorubine / Carmoisine (E 122) as a food additive // *EFSA Journal.* – 2009. – V.7 (11), 1332 – P. 1-40.
83. Combes R.D. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes / R.D. Combes and R.B. Haveland-Smith. // *Mutation Research.* – 1982. – V.98. – P. 101-248.
84. Малей М. Медицинские основы здоровья мужчин. Потенциальная токсичность пищевых азокрасителей, признанных безопасными в Украине / М. Малей // *Медичні аспекти здоров'я чоловіка.* – 2012. – Т.4, № 12. – С. 34-38.
85. Ли Н.Ф. Пищевые красители в соках / Н.Ф Ли. // *Материалы отраслевой студ. науч.-техн. конф. образовательных учреждений Росрыболовства, часть 3, 14 – 16 мая 2014: тез. докл.* – Владивосток, 2014. – С. 77-79.

86. Молоканова Л.В. Оцінка джерел формування кольору варених ковбасних виробів в Україні / Л.В. Молоканова, А.А. Квасніков. // Матеріали VI Міжн. наук.-практ. конф., 21 – 22 березня 2013: тез. доп. – Донецьк, 2013. – С. 220-222.
87. Пасичный В.Н. Пищевые добавки для усиления и стабилизации цвета в производстве продуктов питания / В.Н. Пасичный, И.В. Кремешная, П.М. Сабадаш. // Продукты и ингредиенты. – 2007. – Т.10 (41). – С. 14-25.
88. Апарнева М.А., Шестернин В.И., Севодин В.П. Винные напитки типа кагор из ранних сортов винограда алтайского края / М.А. Апарнева, В.И. Шестернин, В.П. Севодин. // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – Т.2. – С. 29-33.
89. Lim B.T. Synthetic colours in some locally available foods / B.T. Lim. // Mardi Res. Bull. – 1987. – V.15 (1). – P. 31-35.
90. Пасічний В.М. Застосування крові в якості кольороформуючої добавки / В.М. Пасічний, І.В. Кремешна, П.М. Сабадаш, І.З. Жук, С.І. Усатюк. // Наук. вісник Львівської держ. ветеринарної акад. ім. С. З. Гжицького. – 2004. – Т.6 - №3 (46). – С. 119-123.
91. S. M. Ghufraan Saeed. Food Protein: Food Colour Interactions and its Application in Rapid Protein Assay / S. M. Ghufraan Saeed, S. Umer Abdullah, S. Asad Sayeed, Rashida Ali. // Czech J. Food Sci. – 2010. – V.28 (6). – P. 506-513.
92. Background Document for the Food Advisory Committee Certified Color Additives in Food and Possible Association with Attention Deficit Hyperactivity Disorder in Children // Food Advisory Committee Meeting Materials. – 2011. – P. 1-13.
93. Krishna Vamshi Allam. Colorants the cosmetics for the pharmaceutical dosage forms / Krishna Vamshi Allam, Gannu Praveen Kumar. // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. – 2011. – V.3 (3). – P. 13-21.

94. Pradeep Kumar Sharma. Study of physico chemical and percentage purity of commonly used food grade dyes / Pradeep Kumar Sharma, Astha Saxena, Monika Arya & Sagar Sharma. // International Journal of Pharmaceutical Research & Development. – 2011. –V.3 (10). – P. 30-36.
95. Материенко А.С. Разработка методик определения тартразина и кармуазина в составе оболочки таблеток «нитроксолин» / А.С. Материенко, В.А. Грудько, В.А. Георгиянц. // Управління, економіка та забезпечення якості в фармації. – 2014. –Т.1 (33). – С. 10-14.
96. Материенко А.С. Разработка методик определения тартразина и кармуазина в сиропе «грипаут бэйби» / А.С. Материенко , В.А. Грудько , В.А. Георгиянц. // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. – 2013. – Т.24 (25) (168). – С. 232-238.
97. Грудько В.А. Изучение образования ионных ассоциатов пищевого азокрасителя кармуазина (Е122) с лекарственными веществами / В.А. Грудько , В.А. Георгиянц, А.С. Материенко. // Вестник КазНМУ. – 2013. – Т.5 (3). – С. 27-31.
98. Mohammad-Hossein Sorouraddin. A simple and portable multi-colour light emitting diode based photocolourimeter for the analysis of mixtures of five common food dyes / Mohammad-Hossein Sorouraddin, Ali Rostami B., Masoud Saadat. // Food Chemistry. – 2011. –V.127. – P. 308-313.
99. Yuksel Ozdemir. AKKAN Determination of Patent Blue V and Carmoisine in Gelatine Desserts By Derivative Spectrophotometry / Yuksel Ozdemir, Ayse Arzu. // Turk. J. Chem. – 1999. – V.23. – P. 221-229.
100. Basu A. Binding of Food Colorants to Functional Protein Hemoglobin. Natural and Artificial Flavoring Agents and Food Dyes. / A. Basu, G.S. Kumar. – 2018. – P. 133–163.
101. Gukowsky J.C. Rapid identification of artificial and natural food colorants with surface enhanced Raman spectroscopy / J.C. Gukowsky, T. Xie, S. Gao, Y. Qu, L. He // Food Control. – 2018. – V.92. – P. 267-275.

102. Sohrabi M. R., Khavaran A., Shariati S., Shariati S. Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design / M.R. Sohrabi, A. Khavaran, S. Shariati, S. Shariati. // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – V.10. – P. S3523-S3531.
103. Материенко А.С., Грудько В.А., Ханин В.А., Георгиянц В.А. Определение структуры ионного ассоциата пищевого азокрасителя кармоизина с хлорфенирамина малеатом / А.С. Материенко, В.А. Грудько, В.А. Ханин, В.А. Георгиянц. // *Вісник фармації*. – 2014. – Т.3 (79). – С. 34-37.
104. Хальзова С.А., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф. Определение синтетических красителей методом ТСХ / С.А. Хальзова, А.Н. Зяблов, В.Ф. Селеменев. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – Т.14 (3). – С. 544-547.
105. More B.P. Unusual Finding of Tartazine, Carmoisine and Brilliant Blue Dyes In Suspected Duplicate Foreign Liquor samples by HPTLC / B. P. More, B. B. Doundkar, R. B. Toche. // *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. – 2014. – Vol. 4 (6). – P. 597-602.
106. ГОСТ 31504–2012. Молоко и молочная продукция. Определение содержания консервантов и красителей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2013. – 10 с.
107. Bonan Stefania. Simultaneous determination of synthetic dyes in food stuffs and beverages by high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector / Stefania Bonan, Giorgio Fedrizzi, Simonetta Menotta, Caprai Elisabetta. // *Dyes and Pigments*. – 2013. – V.99 (1). – P. 36-40.
108. Смирнов Ю.Н. Определение синтетических красителей в напитках методом быстрой высокоэффективной жидкостной хроматографии / Ю.Н. Смирнов. // [Электронный ресурс]: <http://www.epac-service.ru> – 2011.
109. Olivia Florena Măruțoiu. Separation and identification of some synthetic food colorants from foods through thin-layer chromatography – “UV-VIS” / Olivia

- Florena Măruțoiu, Ioan Gogoasă, Constantin Măruțoiu, Maria Tofană, Diana Moigrădean, Iosif Gergen. // *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*. – 2011. – V.17 (1). – P. 46-53.
110. Kucharskaa Marta. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes / Marta Kucharskaa. // *Talanta*. – 2010. – V.80, No.3 – P. 1045-1051.
111. Коренман Я.И. Экстракционное концентрирование и идентификация синтетических красителей в пищевых продуктах методом ТСХ / Я.И. Коренман, Н.Ю. Санникова, П.Г. Суханов. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2010. – Т.26 (6). – С. 16-18.
112. Моисеев А.А. Разработка новых критериев к идентификации и количественному определению компонентов многокомпонентных систем хроматографическими методами / А.А. Моисеев, В.А. Ханин, А.В. Доровской, А.М. Котенко. // *Вісник фармації*. – 2013. – Т.4 (76). – С. 19-22.
113. Florin Soponar. Quantitative determination of some food dyes using digital processing of images obtained by thin-layer chromatography / Florin Soponar, Augustin Catalin Mot, Costel Sarbu. // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – V.1188. – P. 295-300.
114. Katerina S. Minioti. Determination of 13 synthetic food colorants in water-soluble foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector / Katerina S. Minioti, Christina F. Sakellariou, Nikolaos S. Thomaidis. // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V.583. – P. 103-110.
115. Шуляковская О.В. Методика определения синтетических красителей в кондитерских и хлебобулочных изделиях, молочных продуктах, соках, биологически активных и пищевых добавках с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии / О.В. Шуляковская, Л.Л. Бельшева, Л.Г. Резникова // *Республиканский научно-практический центр гигиены [Инструкция по применению]* Минск. – 2007. – 11с.

116. Nidal A. Zatar, Simultaneous determination of seven synthetic water-soluble food colorants by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography / Nidal A. Zatar // American Journal of Food Technology. – 2007. – V.5 (3). – P. 220-224.
117. Jochen Kirschbaum. Liquid chromatographic quantification of synthetic colorants in fish roe and caviar / Jochen Kirschbaum, Corina Krause, Hans Bruckner // Eur Food Res Technol. – 2005. – V.222 (5-6). – P. 572-579.
118. M.S. Garcia-Falcon. Determination of food dyes in soft drinks containing natural pigments by liquid chromatography with minimal clean-up / M.S. Garcia-Falcon, J. Simal-Gandara // Food Control. – 2005. – V.16. – P. 293-297.
119. Guerra E. Simultaneous determination of preservatives and synthetic dyes in cosmetics by single-step vortex extraction and clean-up followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry / Guerra E., Alvarez-Rivera G., Llompart M., Garcia-Jares C. // Talanta. – 2018. – V.188. – P. 251-258.
120. Chocholouš P. Fast separation of red colorants in beverages using cyano monolithic column in Sequential Injection Chromatography / Chocholouš P., Dědková L., Boháčová T., Šatínský D., Solich P. // Microchemical Journal. – 2017. – V.130. – P. 384-389.
121. ГОСТ 31765-2012. Вина и виноматериалы. Определение синтетических красителей методом капиллярного электрофореза: – М.: Стандартинформ, 2013. – 11 с.
122. Методика М 04-48-2012. Система капиллярного электрофореза. Определение синтетических пищевых красителей в напитках: 2012. – 2 с.
123. Намазов А.А. Анализ синтетических красителей в безалкогольных напитках методом капиллярного электрофореза / А.А. Намазов, И.Р. Аскарлов, Б.Н. Саттарова. // Вестник БГТУ. – 2011. – №3. – С. 120-124.
124. Marketa Ryvolova. Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence

- detection / Marketa Ryvolova, Petr Taborsky, Patrik Vrabel, Pavel Krasensky, Jan Preisler. // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – V.1141. – P. 206-211.
125. Małgorzata Jaworska. Separation of synthetic food colourants in the mixed micellar system. Application to pharmaceutical analysis / Małgorzata Jaworska, Zofia Szulinska, Małgorzata Wilk, Elizbieta Anuszevska. // *Journal of Chromatography A*. – 2005. – V.1081. – P. 42-47.
126. L. Del Giovine. Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis / L. Del Giovine, A. Piccioli Bocca. // *Food Control*. – 2003. – V.14. – P. 131-135.
127. Rainer Schuster. Analysis of Synthetic Dyes in Food Samples by Capillary Zone Electrophoresis / Rainer Schuster, Angelika Gratzfeld-Hüsken. // *Agilent Technologies*. – 1995. – 12 p.
128. Mohammad-Hosseini. Simultaneous determination of some common food dyes in commercial products by digital image analysis / Mohammad-Hosseini Sorouraddin, Masoud Saadati, Fariba Mirabi. // *Journal of Food and Drug Analysis XXX*. – 2015. – V.23, No. 3. – P. 447-452.
129. G. Karanikolopoulos. Determination of synthetic food colorants in fish products by an HPLC-DAD method / G. Karanikolopoulos, A. Gerakis, K. Papadopoulou, I. Mastrantonio. // *Food Chemistry*. – 2015. – V.177. – P. 197-203.
130. Sofia Komissarchik. Test systems and a method for express detection of synthetic food dyes in drinks / Sofia Komissarchik, Galina Nyanikova. // *LWT – Food Science and Technology*. – 2014. – V.58 (2). – P. 315-320.
131. European Food Safety Authority Scientific Opinion on the safety and efficacy of Carmoisine (E 122) in feed for cats and dogs // *EFSA Journal*. – 2012. – V.10 (2). – 2570 p. Suggested citation.
132. Pourreza N. Simultaneous cloud point extraction and spectrophotometric determination of carmoisine and brilliant blue FCF in food samples / N. Pourreza, M. Ghomi. // *Talanta*. – 2011. – V.84, No.1 – P. 240-243.

133. Mohammad-Hossein Sorouraddin. A simple fabrication of portable diffuse reflectometer for simultaneous analysis of common food dyes / Mohammad-Hossein Sorouraddin, Masoud Saadati. // *Sensors and Actuators B*. – 2010. – V.145. – P. 367-372.
134. Саввин П.Н. Исследование антиоксидантных свойств желейного мармелада / П.Н. Саввин, В.М. Болотов. // *Химия растительного сырья*. – 2008. – Т.4. – С. 177–179.
135. Meenakshi Tripathi. Surveillance on use of synthetic colours in eatables vis a vis Prevention of Food Adulteration Act of India / Meenakshi Tripathi, Subhash K. Khanna, Mukul Das. // *Food Control*. – 2007. – V.18. – P. 211-219.
136. Yapeng Fang. Origin and Thermodynamic Properties of the Instability of Synthetic Azo Colorants in Gum Arabic Solutions / Yapeng Fang, Saphwan Al-Assaf, Makoto Sakata, Glyn O. Phillips, Matthias Schultz, Vivianne Monnier. // *J. Agric. Food Chem.* – 2007. – V.55. – P. 9274-9282.
137. S. Chanlon, L. Joly-Pottuz. Determination of Carmoisine, Allura red and Ponceau 4R in sweets and soft drinks by Differential Pulse Polarography / S. Chanlon, L. Joly-Pottuz, M. Chatelut, O. Vittori, J.L. Cretier. // *Journal of Food Composition and Analysis*. – 2005. – V.18. – P. 503-515.
138. L. Del Giovine. Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis / L. Del Giovine, A. Piccioli Bocca // *Food Control*. – 2003. – V.14. – P. 131-133.
139. Исмаилова Л.У. Определение пищевого красителя азорубина в гранатовом соке / Л.У. Исмаилова, Х.А. Мирзаева. // Менделеев-2014. Химическое материаловедение. Новые аналитические методы в химии. VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых учёных по химии. тез. докл.: С-Пб. – 2014. – С.288-289
140. Lipskikh O. I. Sensors for voltammetric determination of food azo dyes – A critical review / Lipskikh O. I., Korotkova E. I., Khristunova Y. P., Barek J., Kratochvil B. // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V.260. – P. 974-985.

141. Sierra-Rosales P. Electrochemical determination of food colorants in soft drinks using MWCNT-modified GCEs. / Sierra-Rosales P., Toledo- Neira C., Squella J.A. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V.240. – P. 1257-1264.
142. Yamjala K. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review / Yamjala K., Nainar M.S., Ramiseti N.R. // *Food Chemistry*. – 2016. – V.192. – P. 813-824.
143. Pérez-Ibarbia L. Safety and regulatory review of dyes commonly used as excipients in pharmaceutical and nutraceutical applications / L. Pérez-Ibarbia, T. Majdanski, S. Schubert, N. Windhab, U.S. Schubert // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2016. – V.93. – P. 264-273.
144. Чернова Р.К. Фазовое разделение в системе (ОП-10) – H₂O и «cloud point» экстракция некоторых красителей / Р.К. Чернова, Н.Б. Шестопалова, Л.М. Козлова. // *Известия Саратовского ун-та. Химия. Биология. Экология*. – 2012. – Т.12 (3). – С. 32-38.
145. Исмаилова Л.У. Сорбция кармазина пенополиуретаном и его определение визуальным тест-методом / Л.У. Исмаилова, Х.А. Мирзаева. // *Научное сообщество студентов XXI столетия. Естественные науки*: материалы X студ. Междун. заочной научно-прак. конф. – Новосибирск: СибАК, 2013. – С. 90-95.
146. Arti Malviya. Removal of Toxic Azo Dyes from Wastewater using Bottom Ash - Equilibrium Isothermal Modeling / Arti Malviya and Dipika Kaur. // *An International Open Free Access, Peer Reviewed Research Journal*. – 2012. – V.28 (2). – P. 955-961.
147. Vinod K. Gupta. Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials—Bottomash and deoiled soya / Vinod K. Gupta, Alok Mittal, Arti Malviya, Jyoti Mittal. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2009. – V.335. – P.24-33.
148. Fatemeh Khodam. Enhanced adsorption of Acid Red 14 by co-assembled LDH/MWCNTs nanohybrid: Optimization, kinetic and isotherm / Fatemeh

- Khodam, Zolfaghar Rezvani, Ali Reza Amani-Ghadim. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – V.21. – 1286-1294.
149. Jatinder Kumar. Dual Effect of Photocatalysis and Adsorption in Degradation of Azorubine Dye Using Nanosized TiO₂ and Activated Carbon Immobilized with Different Techniques / Jatinder Kumar, Ajay Bansal. // International Journal of Chem Tech Research. – 2010. – V.2 (3). – P. 1537-1543.
150. Sudhish K. Shukla. Inhibitive Effect of Azorubine Dye on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium and Synergistic Iodide Additive / Sudhish K. Shukla, Ashish K. Singh, Lutendo C. Murulana, Mwacham M. Kabanda, Eno E. Ebenso. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – V.7. – P. 5057-5068.
151. Moldovan Marioara. The Effect of Experimental Bleaching Agent on Coloured Dental Composites / Marioara Moldovan, Laura Silaghi Dumitrescu, Cristina Prejmerean, Diana Dudea, Violeta Popescu, Stanca Boboia, Doina Prodan, Ileana Cojocaru. // Materiale plastic. – 2010. – V.47 (4). – P. 421-425.
152. Иванов В.М. Химическая цветометрия. Возможности метода, области измерения и перспективы / В.М. Иванов, О.В. Кузнецова // Успехи химии – 2001. – Т.70, №5. – С. 411-428.
153. Россотти Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Россотти Ф., Россотти Х. – М.: Мир, 1965. – 564 с.
154. Дорохова Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова – М.: Моск. ун-т, 1984. – 216 с.
155. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.А. Фиалков. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
156. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. / А. Гуляницкий. – М.: Мир, 1975. – 239 с.
157. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М.: Химия, 1964. – 182 с.

158. Москва В.В. Растворители в органической химии / В.В. Москва. // Сорос. образов. журн. – 1999. – № 4. – С. 44-50.
159. Чеботарев А.Н. Компонентный состав и химико-аналитические характеристики редокс-систем при спектрофотометрическом определении ионов металлов переменной валентности / А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, С.В. Качан. // Вестн. Одес. нац. ун-та. Химия. – 2009. – Т.14, Вып. 11-12. – С. 23-47.
160. Потехина А.А. Свойства органических соединений / А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 519 с.
161. Налимов В.В. Наукометрия: изучение развития науки как информационного процесса. / В.В. Налимов, З.М. Мульченко. – М.: Наука, 1996. – 192 с.
162. Брусиловский Б.Я. Математические модели в прогнозировании и организации науки. / Б.Я. Брусиловский. – К.: Наукова думка, 1975. – 315 с.
163. ГОСТ 19413-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена. – М.: Из-во стандартов, 1989. – 6 с.
164. Campanella L. Chemical speciation by flow-injection analysis. A review / L. Campanella, K. Pyrzynska, M. Trojanowicz. // Talanta. – 1996. – V.43. – P. 825-838.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕСПЕРИМЕНТУ

2.1. Реактиви, апаратура і допоміжне обладнання

Реактиви. Всі розчини готували при кімнатній температурі (20 ± 1 °C).

- Вихідний розчин реагенту $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням 5.02 г сухого кармоазину «ч.д.а.» в дистильованій воді і доводили об'єм до 1 л. Робочі розчини готували шляхом розведення вихідного.

- Вихідний розчин ванадію (V) $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням 1.17 г висушеного при 105 °C NH_4VO_3 «ч.д.а.» в дистильованій воді, підкисленою $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ (рН 2), і доводили об'єм до 1 л. Точну концентрацію вихідного розчину встановлювали титриметричним методом відповідно до методик, які наведено нижче [1, 2].

Визначення точної концентрації розчину V(V) аскорбіновою кислотою

В колбу для титрування поміщають 10 мл досліджуваного розчину ванадію (V), додають 30 мл оцтово-ацетатного буферного розчину (рН = $2 \div 3$) та перемішують. Потім додають приблизно 0.2 г індикатора варіамінового синього та титрують свіжоприготовленим розчином аскорбінової кислоти (0.01 М) до зникнення фіолетово-синього забарвлення.

Концентрацію сірчаноокислотного розчину ванадію визначають за

$$C = \frac{C_{\text{АК}} \cdot V_{\text{АК}}}{V_{\text{ал}}}, \text{ (моль/л)}$$

рівнянням:

$C_{\text{АК}}$ – концентрація розчину аскорбінової кислоти, 0,01 моль/л

$V_{\text{АК}}$ – об'єм розчину аскорбінової кислоти, який пішов на титрування, мл

$V_{\text{ал}}$ – об'єм аліквоти, мл

Визначення точної концентрації розчину V(V) сіллю Мора

В стакан для титрування поміщають 10 мл досліджуваного розчину ванадію (V) та фіксують потенціал системи. Додають по 0.5 мл розчину сілі Мора (0.01 М), перемішують та записують значення потенціалу системи

після встановлення рівноваги ($\Delta\tau=15\div 20$ хв). По даним титрування будують графіки залежності у координатах $E - V_{\text{сіль Мора}}$, $\Delta V/\Delta E - V_{\text{сіль Мора}}$. Концентрацію сірчаноокислотного розчину ванадію визначають по $V_{\text{сіль Мора}}$ в точці еквівалентності.

- Вихідний розчин селену (VI) $1\cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням 1.89 г висушеного при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ Na_2SeO_4 «ч.д.а.» в дистильованій воді, підкисленою $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ (рН 2), і доводили об'єм до 1 л.

Визначення точної концентрації розчину Se(VI)

До аліквоти (10 мл) розчину селенату натрію додавали 1 г калій йодиду та підкисляли 10 мл 1 М сульфатної кислоти. Йод, який виділився відтитровували 0.05 н розчином натрій тіосульфату у присутності крохмалю. Концентрацію натрій селенату обчислювали за рівнянням:

$$C = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{ал}}}, \text{ (моль/л)}$$

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – концентрація розчину аскорбінової кислоти, 0,01 моль/л

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – об'єм розчину аскорбінової кислоти, який пішов на титрування, мл

$V_{\text{ал}}$ – об'єм аліквоти, мл

- Вихідний розчин хрому (VI) $1\cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням 1.94 г висушеного при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ K_2CrO_4 «ч.д.а.» в дистильованій воді і доводили об'єм до 1 л.

- Вихідний розчин мангану (VII) $1\cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням 1.58 г KMnO_4 «ч.д.а.» в дистильованій воді і доводили об'єм до 1 л. Точну концентрацію вихідного розчину встановлювали титриметричним методом відповідно до методики [3].

- Сульфатна кислота. Використовували розчини H_2SO_4 кваліфікації «х.ч.» з концентраціями 18 М; 5 М, 1 М.

- Нітратна кислота. Використовували розчини HNO_3 кваліфікації «х.ч.»

з концентраціями 12 М; 5 М; 1 М.

- Хлоридна кислота. Використовували розчини HCl кваліфікації «х.ч.»

з концентраціями 12 М; 5 М; 1 М.

- Хлорна кислота. Використовували розчини HClO_4 кваліфікації «х.ч.»

з концентраціями 10 М; 5 М; 1 М.

- Гідроген пероксид, 10 % розчин.

- Натрій гідроксид. Використовували розчини NaOH кваліфікації «х.ч.»

з концентраціями 10 М; 1 М.

- Оцтова кислота. Використовували розчини CH_3COOH кваліфікації «х.ч.» з концентраціями 10 М; 5 М; 1 М.

Апаратура і допоміжне обладнання. Спектрофотометричні дослідження проводили на спектрофотометрі СФ-56 («Ломо-Спектр», Санкт-Петербург, РФ) в діапазоні довжин хвиль 200-750 нм.

Іонометричні дослідження проводили на універсальному іонімірі И-160, відкаліброваному за стандартними буферними розчинами; рН розчинів контролювали використанням скляного (ЕСЛ-43-07) і хлорсрібного електродів (ЕВЛ-1М3); окисно-відновний потенціал хімічних систем вимірювали за допомогою платинового електрода (ЭПЛ-1).

Ультразвукову (УЗ) обробку реакційних систем «М-КАН» здійснювали за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2 з частотою випромінювання 15-45 кГц і можливим регулюванням його потужності в діапазоні 0.5-25.0 Вт/см². Мікрохвильову (МХ) обробку реакційних систем розчинів проводили в мікрохвильовій печі «Сатурн» з частотою випромінювання 2450 МГц і вихідною потужністю 600 Вт.

Визначення селену виконували в «гідридному варіанті» атомно-абсорбційної спектроскопії (ГВ ААС). Для цього роботу виконували на ААС спектрофотометрі «Shimadzu» моделі АА 6800 з «гідридною приставкою» HGV-1. Величину атомного поглинання Se реєстрували за спектральною лінією 196,0 нм при ширині щілини монохроматора 0.5 нм. Джерелом

первинного випромінювання служила відповідна спектральна лампа з порожнистим катодом, а атомізатором – Т-подібна кварцова трубка, що розміщується в полум'ї ацетилен-повітря. Витрата ацетилену – $2 \text{ л} \cdot \text{хв}^{-1}$. Градувальні (калібрувальні) розчини Se(VI) готували послідовним розведенням в 10-100 разів бідистильованою водою відповідного вихідного стандартного зразка виробництва фірми «Merck», що містить $0.1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ елемента, а розчини Se(IV) – з Державного стандартного зразка розчину металу ДСЗРМ (виробництво СКТБ ФХІ ім. А.В. Богатського, Одеса). Всі допоміжні реактиви: борогідрид натрію (NaBH_4), гідроксид натрію (NaOH), хлористоводнева (HCl) і азотна (HNO_3) кислоти – були марки «ос.ч.» або «suprapure». При вимірюванні атомного поглинання селену компенсацію неселективного поглинання світла здійснювали за допомогою дейтерієвого коректора фону. При визначенні селену ГВ ААС керувалися рекомендаціями стандарту [4]. У зв'язку з тим, що швидкість і повнота перетворення селену у легколетючий гідрид залежить від ступеня окиснення елемента, його попередньо відновлювали за допомогою HCl до Se(IV) . Для цього до 50 мл розчину аналіту, отриманого після кислотного розкладання аналітичної наважки вихідної проби, додавали 30 мл 1 М розчину HCl , а потім кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 1 години. Після відновлення Se(VI) до Se(IV) для перетворення елемента в гідрид – SeH_4 користувалися 0.4%-ним розчином NaBH_4 в середовищі 0.5%-ного розчину NaOH і 5М HCl при їх змішуванні в реакційній колонці генератора Shimadzu HVG-1. Аналізований зразок вводили в колонку зі швидкістю $3.2 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$, а перераховані вище реагенти – $1.2 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$.

В якості референтного методу для перевірки правильності визначення ванадію використовували атомно-абсорбційну спектрофотометрію з електротермічною атомізацією. Визначення проводили за умов рекомендованих в роботі [5]. При виконанні досліджень користувалися атомно-абсорбційним спектрофотометром «Сатурн-3» з атомізатором «ГРАФІТ-2». Аналізовані розчини (20 мкл) за допомогою автоматичного

дозуючого пристрою вносили в графітову трубчасту піч. Неселективне поглинання світла реєстрували за допомогою дейтерієвого коректора фону (лампа ДДС-30). Джерелом первинного випромінювання при визначенні V служила спектральна лампа з порожнім катодом типу ЛТ, а вимір інтегральних значень його атомного поглинання (Q_a) реєстрували по спектральній лінії: 318.4 нм. Ширина щілини монохроматора – 0.2 нм, постійна часу – 0.6 с. Температурну програму узагальнено в табл. 2.1.1.

Таблиця 2.1.1.

Операційні параметри атомізатора «ГРАФІТ-2» при ЕТ ААС визначенні V

Стадія	Температура печі, (°C)	Швидкість нагріву (°C/с)	Час нагріву (с)	Витрата аргону (л/год)
Висушування	120	15	20	20
Озолення, плавний нагрів	1200	100	25	20
Озолення, постійний нагрів	1200	0	30	20
Предатомізація	1200	0	3	0
Атомізація	2500	400	6	0
Очищення	2600	400	2	300

2.2. Методика вольтамперометричного дослідження поведінки кармоазіна на вугільно-пастовому електроді в водних розчинах

Для приготування ВПЕ використовували графітовий порошок, отриманий із спектрально чистого графіту, і полідиметилсілоксан (ПМС-100). Вугільну пасту готували відповідно до рекомендації [6], використовуючи співвідношення графітовий порошок:ПМС-100 = 2.5:1 (за масою). Отриману пасту поміщали в трубку з політетрафторетилену з внутрішнім діаметром 4 мм, а в якості струмознімача використовували мідний дріт. Очищення поверхні електрода проводили перед кожним

вимірюванням. Шар пасти вичавлювали з трубки і зрізали, а поверхню електрода шліфували фільтрувальним папером. Слід зазначити, що процеси відновлення і окиснення КАН на ВПЕ ускладнюються його адсорбцією на поверхні ВПЕ, тому для отримання добре відтвореного сигналу свіжоприготовлений електрод витримували при потенціалі 1000 мВ протягом 1 хвилини в буферному розчині з рН 2, потім проводили розгортку потенціалу до -1000 мВ зі швидкістю 100 мВ/с і витримували при цьому потенціал ще 1 хвилину, після чого виконували розгортку потенціалу зі швидкістю 100 мВ/с до потенціалу 1000 мВ.

Вольтамперограми реєстрували за допомогою вольтамперометричного аналізатора Екотест-ВА (ТОВ «Еконікс-Експерт», РФ) з трьохелектродним осередком, що складається з хлорсрібного електрода ЕВЛ-1М4 (насичений KCl) порівняння, допоміжного платинового електрода ЕПЛ-02 і ВПЕ в якості робочого електрода. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63-07 в парі з хлорсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1М3 на іонімірі ЕВ-74, відкаліброваному за стандартними буферними розчинами. Для дослідження вольтамперометричної поведінки КАН 1 мл його робочого розчину з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л переносили в мірну колбу об'ємом 25 мл і доводили до мітки буферним розчином із заданим значенням рН, переносили в комірку. Для дослідження відновлення КАН проводили розгортку потенціалу від 200 до -1000 мВ, а для вивчення окиснення – від 200 до 1000 мВ, змінюючи швидкість розгортки потенціалу від 25 мВ/с до 400 мВ/с.

2.3. Способи активування реакцій взаємодії ванадію (V) і селену (VI) з кармоазіном

Попередніми дослідями встановлено, що реакції взаємодії КАН з V(V) і Se(VI) у водних розчинах при кімнатній температурі в залежності від концентрації протікають протягом 7-10 годин. Для активації взаємодії

водних розчинів V(V) і Se(VI) з КАН використовували такі фізичні фактори на хімічну систему «М–КАН»: температурний режим, ультразвукове і мікрохвильове опромінення.

Фізичне активування реакції. Дослідження впливу температури здійснювали з використанням термостатичної комірки (20, 30, 40, 50 °C), встановленої в СФ-56, фіксуючи при цьому зміни інтенсивності світлопоглинання при $\lambda_{\text{макс}}$ і $l = 1$ см з інтервалом в 2 хвилини до моменту досягнення його максимального значення, що відповідає 100%-му виходу продукту реакції при заданій концентрації реагуючих компонентів. Для УЗ обробки реакційної системи ємність з розчином реагуючих компонентів, приготованим, як вказано вище, поміщали в камеру УЗДН-2 і обробляли при попередньо встановленій оптимальній потужності (20 Вт/см²). При цьому фіксували оптичну густину розчину з інтервалом в 2 хвилини до моменту отримання 100%-го виходу продукту реакції.

При мікрохвильовій обробці розчинів ємність з розчином розташовували в камеру МХ печі і обробляли при оптимальних умовах, фіксуючи оптичну густину розчину комплексу з інтервалом в 5 секунд до досягнення моменту 100%-го виходу продукту реакції.

2.4. Методики оптимізації умов взаємодії ванадію (V) і селену (VI) з кармоазіном у розчинах

Для оптимізації умов проведення взаємодії водні розчини іона М і КАН з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л змішували в різних мольних співвідношеннях М:КАН при різній кислотності середовища (рН 0÷11; $\Delta\text{pH} = 0.2$). Проводили нагрівання реакційних сумішей на водяній бані (20-25 хв.) або впливали мікрохвильовим випромінюванням (5-10 хв.). Світлопоглинання отриманих реакційних сумішей реєстрували на спектрофотометрі СФ-56 в діапазоні 200 ÷ 750 нм при товщині поглинаючого шару 0.5; 1; 3 см щодо розчину КАН відповідної концентрації. Оптимальне

співвідношення реагуючих компонентів М:КАН встановлювали методами: Остромисленского-Жоба, насичення (по М і ОР), зсуву рівноваги [7, 8].

Редокс-метричне титрування розчинів солей металу водним розчином КАН проводили в термостатичному режимі (80 ± 2 °C) шляхом поступового додавання водного розчину КАН з безперервним фіксуванням зміни величини ОВП реакційної суміші на іономірі ЕВ-74 з платиновим електродом в якості індикаторного. У термостійкий стакан вносили фіксований обсяг водного розчину солі металу з концентрацією в інтервалі $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в якому створювали оптимальне рН комплексоутворення з КАН (V(V) – рН 0; Se(VI) – рН -0.5), з подальшим додаванням розчину КАН ($\Delta V = 1$ мл; $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), вимірюючи при цьому зміну ОВП системи ($\Delta \tau \approx 15$ хв). Будували графічну залежність в координатах окисно-відновний потенціал системи – обсяг кармоазіна (мл).

Для створення водно-органічних середовищ в водний розчин додавали такі полярні органічні розчинники «х.ч» (ацетонітрил – АН, диметилкетон (ацетон) – ДМК, диметилсульфоксид – ДМСО, диметилформамід – ДМФА) в співвідношенні 1:1 до водного розчину КАН (50 об.%), які відрізняються своїми донорно-акцепторними властивостями (табл. 2.4.1.) [9, 10, 11].

Таблиця 2.4.1.

Фізико-хімічні характеристики розчинників

Назва	Графічна формула	М.м. г/моль	μ^*	ϵ^{**}	DN***
Етанол	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	46	1.74	24.30	19.60
ДМК	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	58	2.70	20.90	17.00
АН	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$	41	3.40	37.50	14.10
ДМФА	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \text{H}_3\text{C} \diagdown \parallel \\ \text{O} \end{array}$	73	3.82	36.71	26.60
ДМСО	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{S} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	78	3.90	45.00	29.80

μ^* – дипольний момент; ϵ^{**} – діелектрична проникність; DN*** – донорне число.

Вивчення впливу конкуруючих лігандів, або так званих «перехоплювачів» по відношенню до відновлених іонів металів, що утворюються в редокс-системах «М–КАН», проводили відповідно до методики [12, 13], використовуючи органічні кислоти (щавлева, лимонна, винна) [14].

Для визначення заряду продукту, що утворюється в системі «М–КАН», застосовували екстракційно-фотометричну методику [12, 13] з використанням бутанола (х.ч.) в якості екстрагента, а противоіонами виступали нітрогеновмісні органічні основи (α -нафтіламін, н-метіламіноаклідін, аурамін) або катіонні ПАВ.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Описано методики приготування розчинів досліджуваних сполук та характеристики вимірювального обладнання. Наведено способи активування реакцій взаємодії металів з кармоазіном. Розглянуто методику та техніку виконання експериментальних досліджень. Наведено основні етапи оптимізації взаємодії іонів ванадію (V) та селену (VI) з кармоазіном. Окремо розглянута методика вольтамперометричного дослідження поведінки кармоазіну на вугільно-пастовому електроді.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростелев. – М.: Наука, 1964. – 202 с.
2. Берка А. Новые редокс-методы в аналитической химии / А. Берка, Я. Вултерин, Я. Зыка – М.: Химия, 1968. – 318 с.
3. Кольтгоф И.М. Объемный анализ. / И.М. Кольтгоф, Р. Белчер, В.А. Стенгер, Дж. Матсуяма. – М.: Госхимиздат, 1961. – 840 с.
4. ISO 17379-2 Water quality – Determination of Selenium. Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS): 2013. – 18 p.
5. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. – М.: ПАИМС, 1999. — 220 с.
6. Kalcher K. Carbon Paste Electrodes. Electrochemistry of Carbon Electrodes / K. Kalcher, I. Švancara. // Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. – 2015. – P. 379–423.
7. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах. / Г.Л. Шлефер. – М.: Химия, 1964. – 379 с.
8. Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
9. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.А. Фиалков. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
10. Эммануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Эммануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. – М.: Наука, 1973. – 297 с.
11. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
12. Коваленко Е.В. К вопросу о природе дифенилкарбазидной реакции на шестивалентный хром / Е.В. Коваленко, В.И. Петрашень // Журн. аналит. химии. – 1963. – Т.18, Вып. 6 – С. 742-749.

13. Чеботарёв А.Н. Комплексообразование в окислительно-восстановительной системе хром(VI) — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 / А.Н. Чеботарёв, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова. // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 7. — С. 7-12.
14. Пятницкий И.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан — М.: Наука, 1990. — 224 с.

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ КАРМОАЗІНУ З ІОНАМИ ВАНАДІЮ (V) І СЕЛЕНУ (VI) У РОЗЧИНАХ

3.1. Окисно-відновні перетворення кармоазіну на вугільно-пастовому електроді в водних розчинах

Стан і реакційна здатність розглянутих в роботі полівалентних іонів металів в розчинах вивчені досить глибоко і всебічно, чого не можна стверджувати з цих позицій щодо КАН. Так, визначено хіміко-аналітичні характеристики його кислотно-основних форм і відповідні величини констант іонізації [1]. З урахуванням раніше виявлених здібностей КАН брати участь в окисно-відновних процесах з іонами металів в їх вищих ступенях окиснення [2] інтерес представляють дослідження його індивідуальних окисно-відновних можливостей в широкому діапазоні значень рН. Це необхідно для опису і теоретичного обґрунтування механізму його взаємодії з різновалентних іонами металів. Найбільш зручним методом вивчення окисно-відновних процесів може служити вольтамперометрія, а застосування вугільно-пастових електродів (**ВПЕ**) дозволяє уникнути використання токсичної металевої ртуті і розширити діапазон розгортки потенціалу в позитивну область.

Електрохімічну поведінку КАН у водних розчинах досліджували методом циклічної вольтамперометрії (рис. 3.1.1).

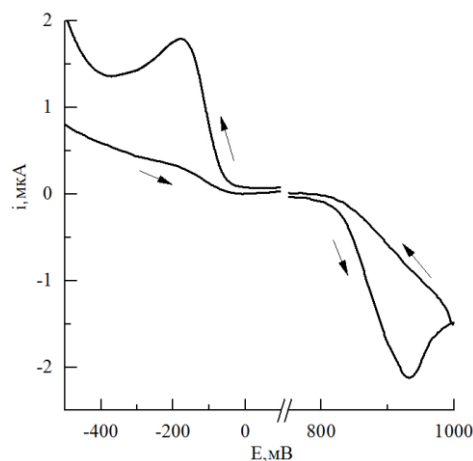


Рис. 3.1.1. Циклічна вольтамперограма розчину КАН на фоні універсального буферного розчину з рН 2; швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с; $C_{\text{KAN}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Згідно з отриманими циклічними вольтамперограммами (рис. 3.1.1) на ВПЕ при рН 2 КАН має по одному необоротному піку окиснення (935 мВ) і відновлення (170 мВ) [3]. Слід зазначити, що зі збільшенням швидкості розгортки інтенсивність піку зростає, а потенціал піку змінюється тільки для піку окиснення КАН.

Про це свідчить пряма залежність потенціалу піку окиснення від логарифму швидкості розгортки потенціалу (рис. 3.1.2).

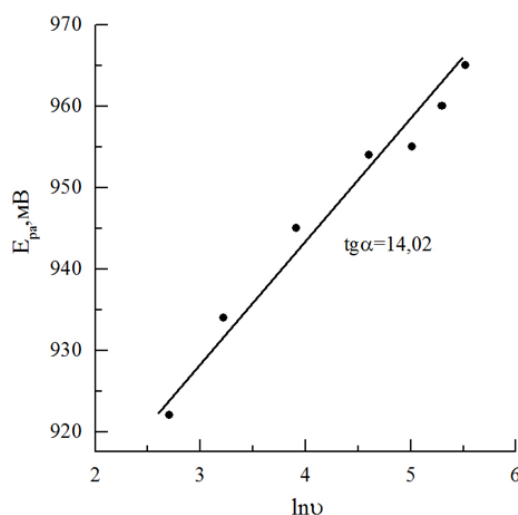


Рис. 3.1.2. Залежність величини потенціалу окиснення (E_{pa}) від логарифму швидкості розгортки потенціалу ($\ln v$).

Згідно з даними (рис. 3.1.2) можна визначити кількість електронів, які беруть участь в процесі окиснення КАН. При необоротних процесах електрохімічного окиснення або відновлення спостерігається пряма залежність між потенціалом піку (окиснення або відновлення) і логарифмом швидкості розгортки потенціалу з тангенсом кута нахилу рівним $30/\alpha n_a$, де α – коефіцієнт переносу заряду, а n_a – кількість електронів, які беруть участь в потенціалвизначаючій стадії. Таким чином, при $\alpha = 0.5$ кількість електронів, які беруть участь в процесі окиснення КАН, дорівнюватиме 4.

Вивчено вплив рН середовища на потенціали піків окиснення і відновлення КАН (рис. 3.1.3а, б).

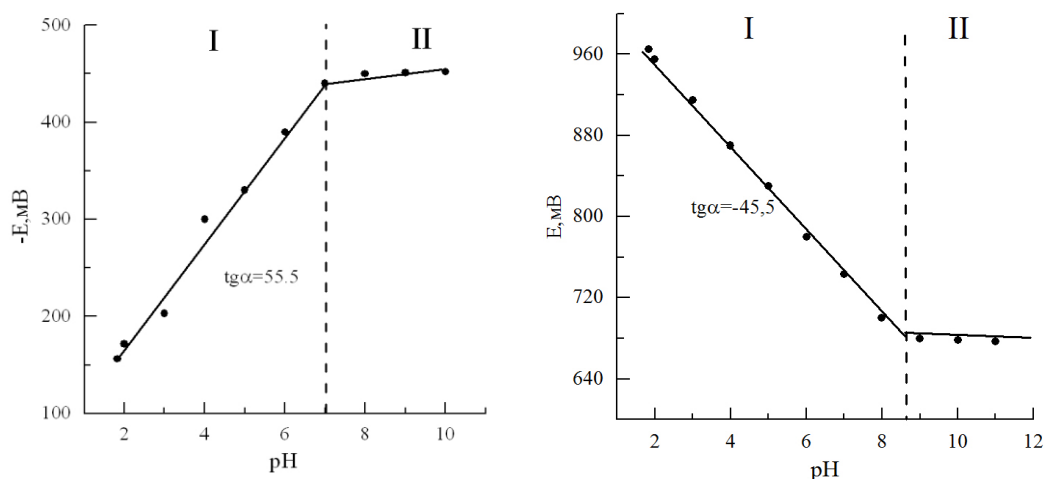


Рис. 3.1.3. Вплив рН середовища на потенціали піків: а) відновлення; б) окиснення кармоазіну у водних розчинах.

Як видно з рис. 3.1.3 а,б, представлені залежності мають вигляд ламаної лінії, що складається з двох прямолінійних ділянок. Точки перелому вказують на перехід КАН з однієї кислотно-основної форми в іншу, що задовільно узгоджується з даними про кислотну дисоціацію КАН [1]. Для подальшого обговорення механізму редокс-процесів за участю молекули КАН визначені тангенси кута нахилу прямолінійних ділянок (I), на підставі яких можна зробити висновок, що як в процесі відновлення, так і в процесі окиснення на один електрон доводиться один протон або одна гідроксильна група відповідно.

Слід зазначити, що при накопиченні продуктів окиснення КАН в електродному просторі і накладенні на електрод потенціалу вище потенціалу окиснення з подальшою розгорткою потенціалу спостерігаються нові піки окиснення і відновлення при потенціалах 405 і 536 мВ відповідно (рис. 3.1.4).

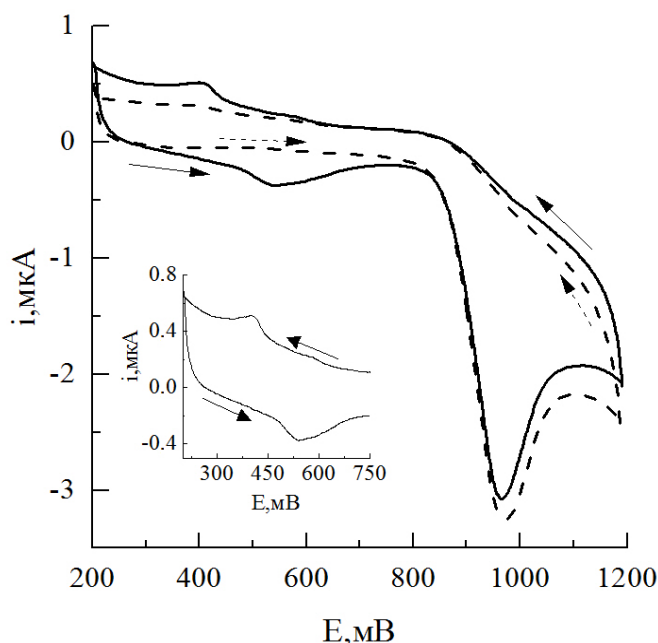
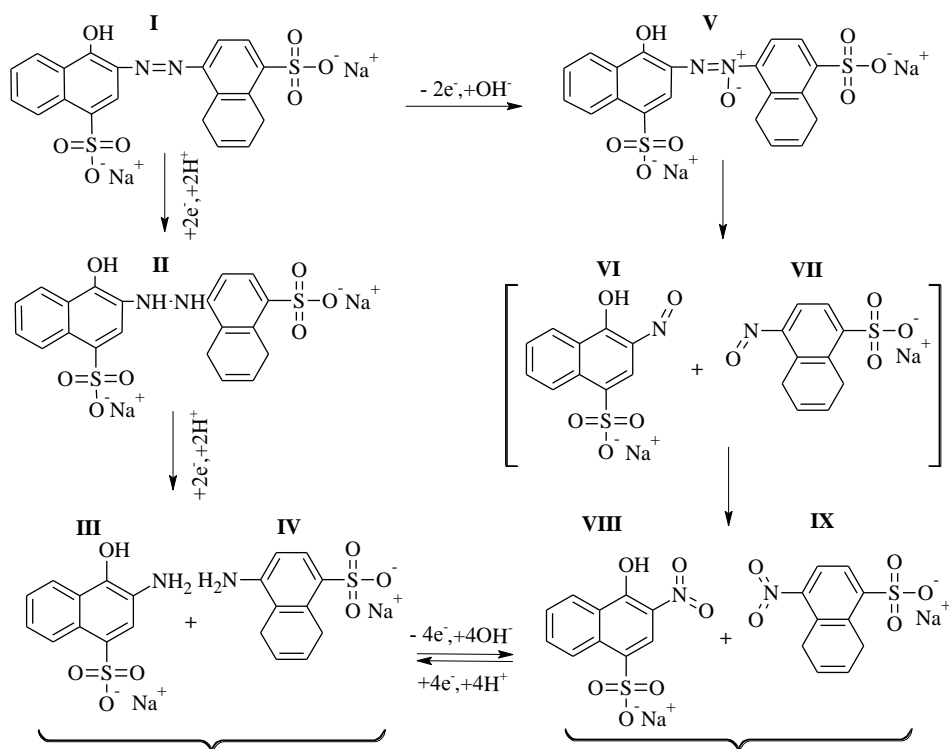


Рис. 3.1.4. Циклічні вольтамперограми КАН: при першому скануванні (пунктирна лінія) і скануванні після накопичення (суцільна лінія) на фоні універсального буферного розчину з рН 2; $C_{\text{KAN}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; швидкість розгортки потенціалу 300 мВ/с.

Як видно з рис. 3.1.4, нові піки окиснення і відновлення можна порівняти за інтенсивністю, що вказує на оборотність процесу, проте різниця потенціалів піків окиснення і відновлення набагато більше теоретичного значення ($59/n$ мВ). Це дозволяє припустити, що для даного редокс-процесу константа перенесення електрона на ВПЕ досить мала. Таким чином, можна зробити висновок про можливість окиснення азогрупи з утворенням нітросполук і їх подальшим відновленням. Аналіз отриманих результатів та їх інтерпретація з урахуванням основних теоретичних положень про окисненні і відновленні азосполуки [4, 5, 6] дозволяє запропонувати наступну схему редокс-процесів за участю КАН:

Редокс-перетворення КАН на вугільно-пастовому електроді



Згідно з наведеною схемою стадія відновлення КАН (**I**) відбувається з приєднанням двох протонів і двох електронів, що призводить до утворення продукту **II**, який далі відновлюється з розривом зв'язку $-NH-NH-$ до відповідних амінопохідних **III** і **IV**. Окиснення КАН проходить через стадію утворення азоксисполуки **V**, яка через стадію утворення нітрозосполук **VI** і **VII** окиснюється з утворенням двох нітросполук **VIII** і **IX**, здатних відновлюватися до амінів **III** і **IV**.

Виконані на кафедрі дослідження реакцій комплексоутворення ряду полівалентних елементів з КАН в вищих ступенях окиснення: $Mn(VII)$, $Cr(VI)$, $Ce(IV)$, $Hg(II)$, $V(V)$, $Se(VI)$ [2] – показали, що іони металів (Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Ce^{4+} , $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}) не взаємодіють з КАН, що підтверджують вищевикладені вольтамперометричні дослідження [7]. Слід зазначити, що при окисно-відновній взаємодії КАН з іонами металів в залежності від рН середовища, величини ОВП редокс-пари металу, а також іонно-молекулярної форми останнього до складу

комплексних сполук можуть входити азоксисполуки **V**, нітрозосполуки **VI** або нітросполуки **VIII**.

3.2. Взаємодія ванадію (V) з кармоазіном в водно-етанольному розчині

Раніше нами показано [8-11], що для металів змінної валентності, здатних вступати в ОВР з КАН, важливою і умовою є величина ОВП їх редокс-пар. Встановлено [12], що до числа металів, здатних взаємодіяти з КАН за окисно-відновним механізмом, відноситься ванадій (V), редокс-пара якого має значну величину ОВП ($E^0(\text{VO}^{3+}/\text{V}^{3+}) = 1.26 \text{ В}$).

На підставі проведених спектрофотометричних досліджень взаємодії в системі «V(V)–КАН» згідно з вище наведеною методикою отримано електронні спектри світлопоглинання розчинів реагенту і продукту його взаємодії з ванадієм у водно-етанольному середовищі (рис. 3.2.1).

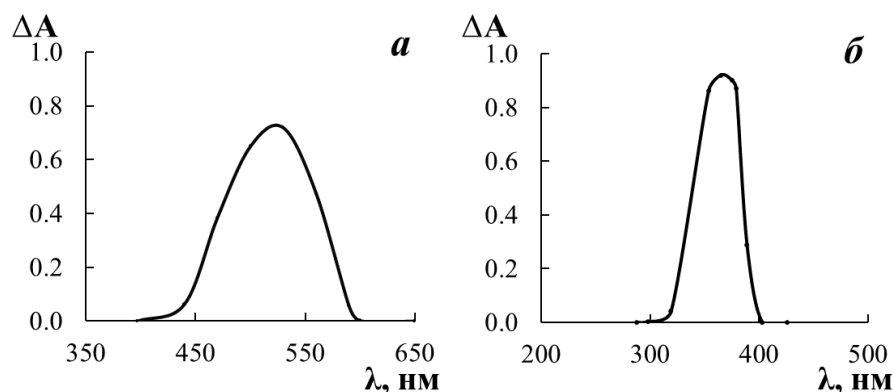


Рис. 3.2.1. Електронні спектри світлопоглинання розчину КАН (*a*) та продукту його взаємодії з V(V) (*б*) у водно-етанольному середовищі.

($C_{\text{V(V)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 0.5 М H_2SO_4).

Як видно на рис. 3.2.1.*б*, в наведеному електронному спектрі зареєстрована добре сформована смуга поглинання середньої інтенсивності з $\lambda_{\text{макс}} = 365 \text{ нм}$ у водному середовищі. Значний гіпсохромний зсув (165 нм) щодо основної смуги поглинання реагенту (рис. 3.2.1.*a* – 530 нм), безсумнівно, є свідченням порушення спряженості π -зв'язків в хромофорній системі реагенту внаслідок комплексоутворення, що супроводжується ОВР.

При цьому інтенсивна широка смуга поглинання вільного реагенту при 530 нм зникає. Внаслідок ОВР ванадій (V) відновлюється до ванадію (III), а КАН окислюється до безбарвної азоксисполуки КАОН, з подальшим їх зв'язуванням в міцний комплекс, який поглинає при 365 нм [13].

Оптимальне значення рН взаємодії в системі «V(V)–КАН» встановили спектрофотометричним методом при $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм, прийнятої за аналітичну (рис. 3.2.2). З кривої залежності $A = f(\text{pH})$ слідує, що максимальне світлопоглинання в системі спостерігається при $\text{pH}_{\text{опт}} 0.0$ (0.5 М H_2SO_4).

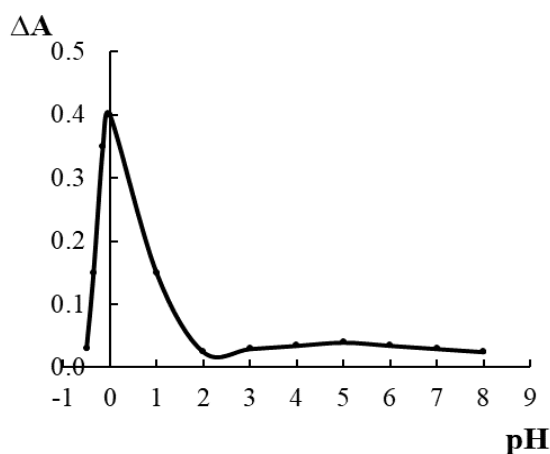


Рис. 3.2.2. Зв'язок інтенсивності світлопоглинання продукту взаємодії в редокс-системі V(V)–КАН з кислотністю середовища ($C_{\text{V(V)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 365$ нм).

Для підтвердження окисно-відновного характеру взаємодії проведено потенціометричне редокс-титрування водного розчину V(V) водним розчином КАН при $\text{pH}_{\text{опт}} 0$ (рис. 3.2.3). Як видно з ходу кривої титрування, помітний стрибок титрування з яскраво-вираженою точкою еквівалентності при співвідношенні 1:3, а також помітне зниження величини ОВП в хімічній системі на 0.90 В дає підставу стверджувати про окисно-відновний механізм взаємодії в системі «V(V)–КАН».

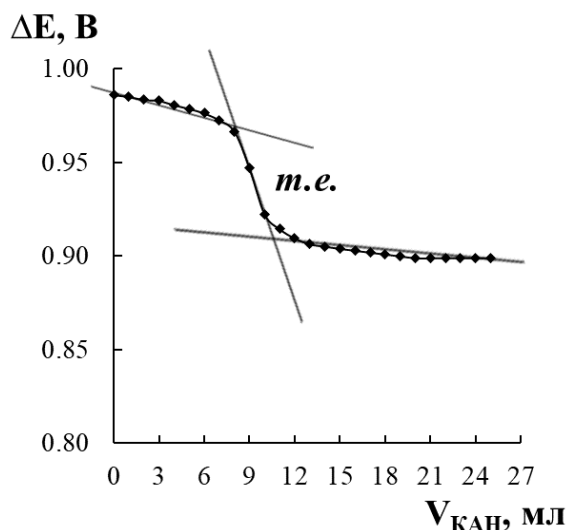


Рис. 3.2.3. Крива редоксметричного титрування розчину V(V) розчином КАН ($C_{V(V)} = C_{KAN} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_{V(V)} = 3$ мл).

Дослідження кінетики даної реакції дозволило встановити, що для її завершення при температурі 20 ± 1 °С необхідно не менше 8-9 годин. Причому після її закінчення, про що свідчить сталість величини світлопоглинання, протягом 5 хвилин починається помутніння реакційного розчину і формування пластівчастої суспензії. Стабілізація водних розчинів системи здійснювалася введенням в реакційну суміш різних об'ємів органічних розчинників [14]. Встановлено, що для стабілізації продуктів взаємодії у розчині необхідно введення 25 об.% етанолу. Надалі все фізико-хімічні дослідження цільової КС вивчали в водно-етанольних розчинах.

З метою активації кінетики ОВР і взаємодії вивчено вплив температури, МХ- і УЗ-випромінювань (рис. 3.2.4). Встановлено, що вплив останнього малоефективне внаслідок тривалості процесу (більше 2 годин), що ускладнює його практичне застосування в хімічному аналізі (рис. 3.2.4а). Порівняльний аналіз кривих (рис. 3.2.4б,в) вказує на перевагу МХ-випромінювання в порівнянні з нагріванням на киплячій водяній бані (15-20 хв.) і дозволяє провести реакцію за 5 хвилин.

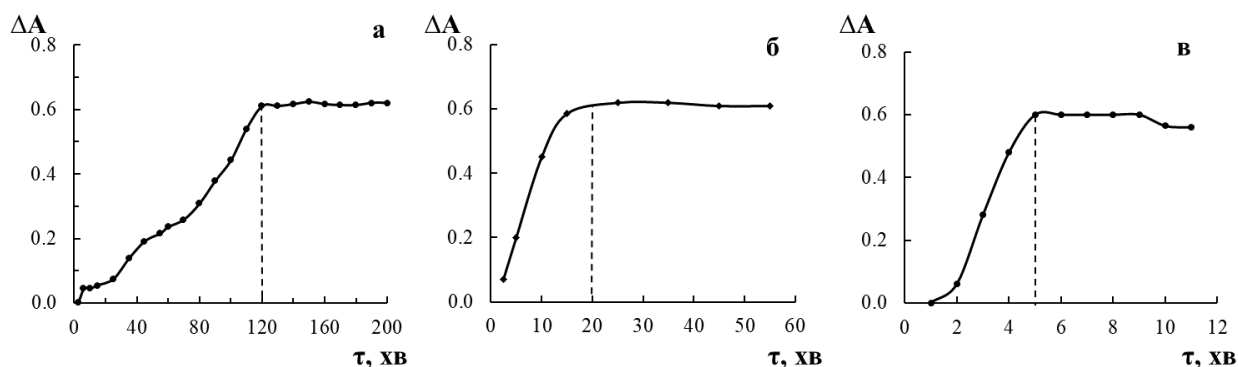


Рис. 3.2.4. Дія фізичних чинників на швидкість реакції комплексоутворення ванадію (V) з КАН: **а** – УЗ-випромінювання; **б** – нагрівання на водяній бані; **в** – МХ-випромінювання ($C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{КАН} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Для встановлення складу продукту взаємодії в водно-етанольному розчині реагуючих компонентів використовували класичні спектрофотометричні методи, які оперують рівноважними концентраціями всіх трьох компонентів, що становлять дану редокс-систему: рис. 3.2.5 – насичення за металом (**а**), метод ізомолярних серій Остромисленского-Жоба (**б**) і метод зсуву рівноваги (**в**). Як видно, точки перегинів на кривих рис.3.2.5**а,б** і прямолінійна залежність на рис.3.2.5**в** однозначно свідчать про стехіометричні співвідношення реагуючих компонентів в системі V(V):КАН = 1:3 і підтверджують результати редокс-метричного титрування.

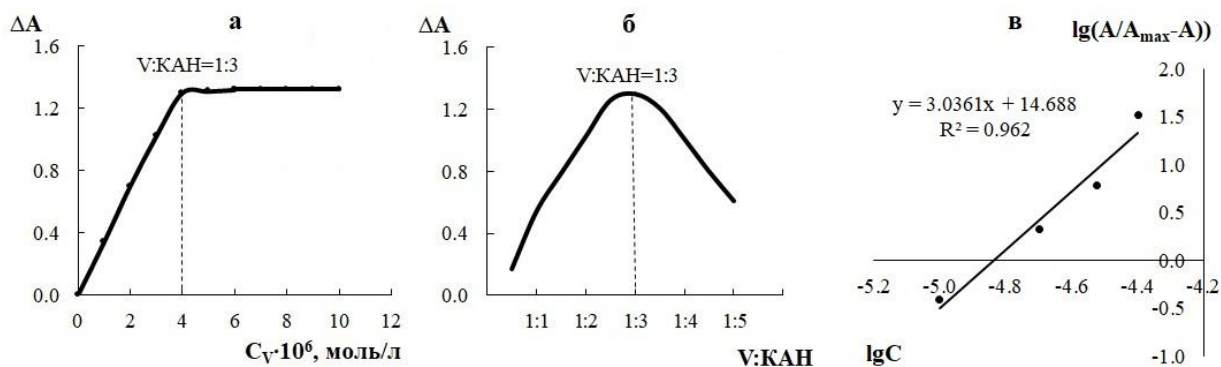


Рис. 3.2.5. Встановлення стехіометрії взаємодії в системі V(V)–КАН.

$$(C_{КАН} = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } \lambda = 365 \text{ нм}).$$

Вагомим аргументом на користь ОВР в системі V(V)–КАН, в результаті якої V(V) відновлюється до V(III), а КАН окислюється до КАОН, може служити експеримент по «перехопленню» іонів V(III) в момент початку ОВР. При цьому в присутності дикарбонових кислот світлопоглинання такої

реакційної суміші помітно падає, що виразно говорить про те, що іони тривалентного ванадію зв'язуються зазначеними кислотами в стійкі, добре розчинні відповідні комплекси, а молекули безбарвного кармоазона залишаються в розчині незв'язаними (рис. 3.2.6.І).

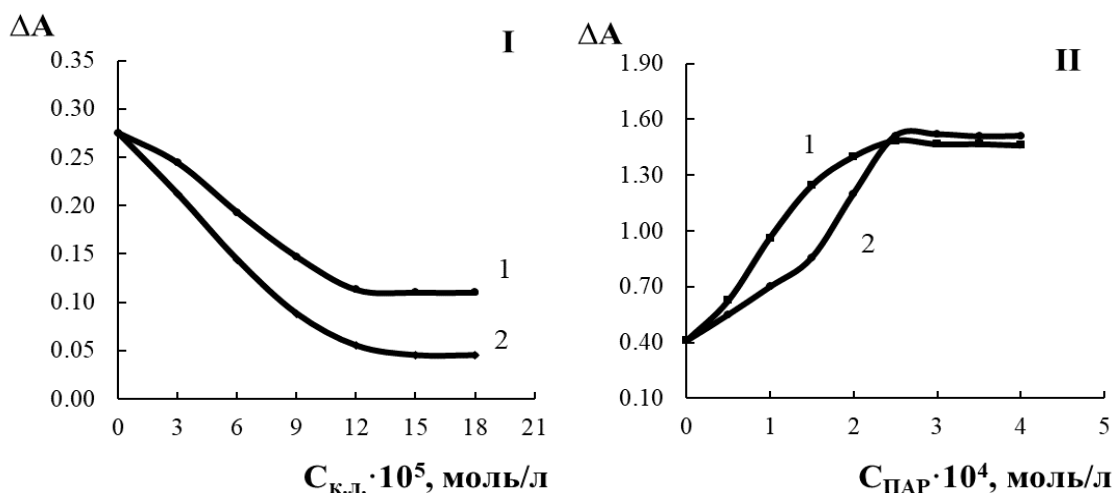
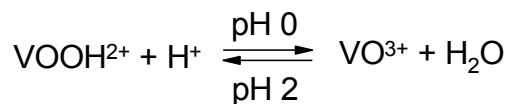


Рис. 3.2.6. Залежність інтенсивності світлопоглинання: **І** – водно-етанольного розчину редокс-системи «V(V)–КАН» від кількості конкуруючих лігандів (1 – щавлева кислота, 2 – винна кислота; $C_{V(V)} = C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л); **ІІ** – екстракту КС у вигляді іонної пари «КС–ПАР» від концентрації ПАР (1 – Ет, 2 – ЦПСІ; $C_{КС} = 0.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{ПАР} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

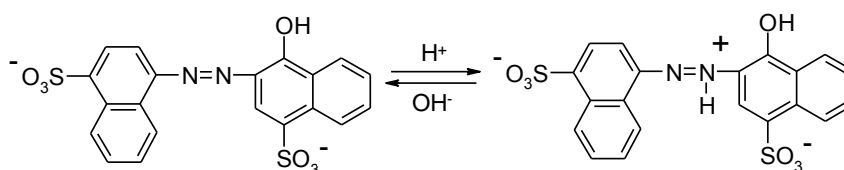
Беручи до уваги склад $M:КАН = 1:3$, координаційне число V(III) рівне 6, а також наявність в молекулі ліганду не менше двох центрів можливої локалізації хімічних зв'язків (атоми кисню та азоту), можна стверджувати, що навколо одного атома V(III) координується три молекули ліганда бідентатного характеру з двома зовнішньосферними іонізованими сульфогрупами в кожній, що в цілому й обумовлює негативний заряд КС рівний «-6». З огляду на вихідну концентрацію КС $0.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л можна говорити про момент повної нейтралізації 6-ти зарядного аніонного комплексу в присутності ПАР (рис. 3.2.6.ІІ). Це підтверджується і розрахунковими даними, отриманими з використанням методу граничного логарифмування, які однозначно вказують на заряд КС – «6⁻», незалежно від величини позитивного заряду і структурних особливостей ПАР [15].

На основі отриманих результатів всі процеси, що протікають в даній редокс-системі, можна описати у декілька стадій:

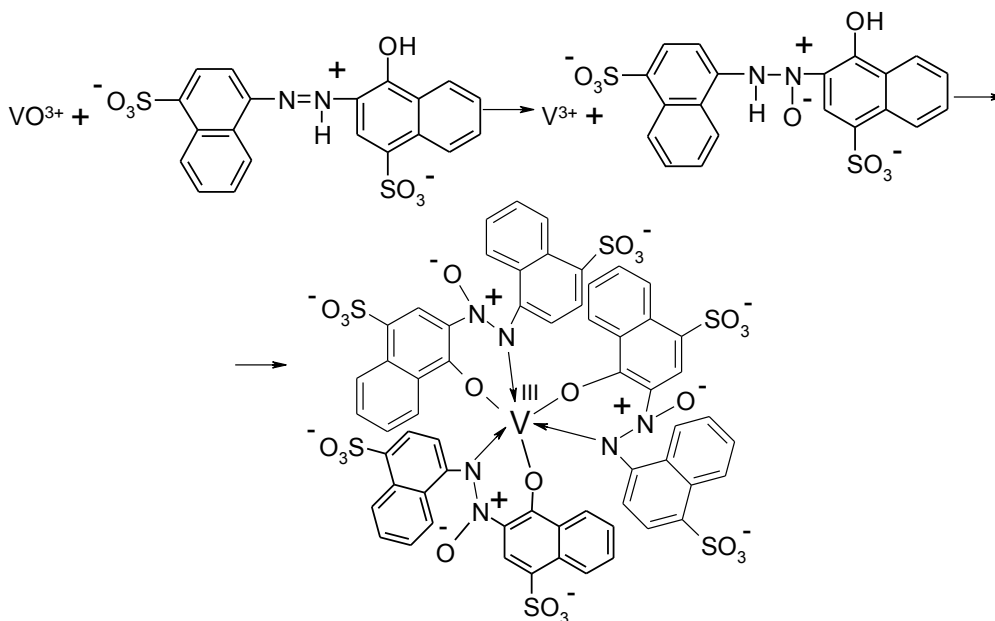
1 – протоліз $V(V)$ [16]:



2 – іонізація КАН:



3 – взаємне окиснення-відновлення і комплексоутворення:



Розрахований молярний коефіцієнт світлопоглинання КС, що утворюється ($V(III)$ –КАОН), $\epsilon_{365\text{nm}}=16000$ вказує на достатню чутливість реакції (табл. 3.2.1.); константа стійкості КС порядку $5 \cdot 10^{14}$ свідчить про його високу стійкість в розчині, що, безсумнівно, пов'язане з ефектом хелатування в процесі комплексоутворення. Додатковим аргументом цього факту є сталість інтенсивності світлопоглинання при $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм протягом тривалого часу (понад тиждень).

Таблиця 3.2.1.

Хіміко-аналітичні характеристики КС в водно-етанольному розчині

Аналітична форма	pH _{опт}	Склад	$\lambda_{\text{макс}}$	ε	C _{min} , мкг/мл	Лінійність ГГ, мкг/мл
V(III)–КАОН	0 (0.5 М H ₂ SO ₄)	1:3	365	16000	0.26	0.26÷1.79

Дослідження основної аналітичної залежності показало (рис. 3.2.7), що в установлених умовах градувальний графік спектрофотометричного визначення ванадію з КАН лінійний в діапазоні концентрацій – 0.26÷1.79 мкг/мл.

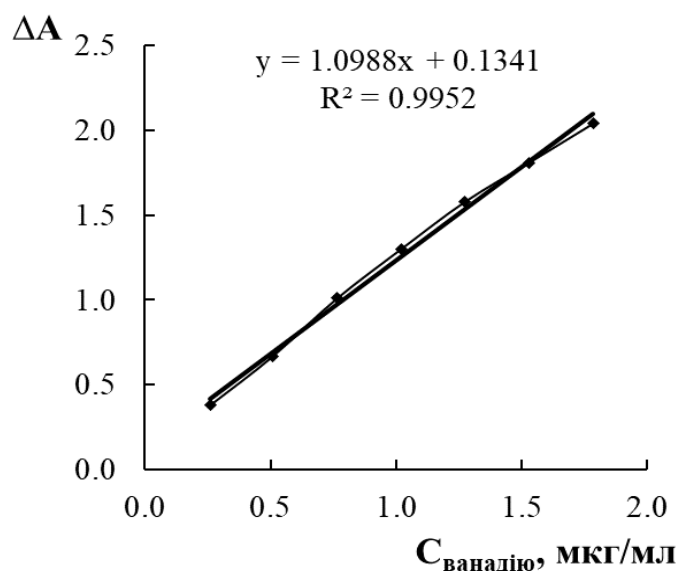


Рис. 3.2.7. Градувальний графік для визначення ванадію з КАН.

($C_{\text{КАН}} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 365$ нм, $l = 1$ см, 0.5 М H₂SO₄).

Враховуючи широку поширеність ванадію в різних природних і промислових об'єктах, як було зазначено в огляді літератури, і високу ймовірність присутності в аналітичних реальних зразках і матеріалах інших іонів металів, розглядали їх вплив на результати спектрофотометричного визначення ванадію. В якості стандартної добавки в градувальній залежності обрана концентрація ванадію 1.02 мкг/мл, що відповідає оптичній густині 1.3. Встановлено, що в зазначених нижче співвідношеннях визначенню ванадію (V) з КАН не заважають такі іони (табл. 3.2.2).

Таблиця 3.2.2.

Кратні відносини присутніх іонів, що не заважають
визначенню ванадію (V) (n=3)

Введений іон	Кратне відношення $C_V : C_{\text{іону}}$	Знайдено V(V), мкг/мл
V^{5+}	—	1.02
Na^+	1000	1.02
K^+	1000	1.01
Mg^{2+}	1000	1.00
Ca^{2+}	100	0.99
Zn^{2+}	100	1.01
Fe^{3+}	100	1.00
Mn^{2+}	2500	0.98
Al^{3+}	100	1.01
Cd^{2+}	100	1.02
Ni^{2+}	2000	1.00
Cu^{2+}	100	0.99
Co^{2+}	2000	1.02
Cr^{3+}	10	0.99
Ti^{4+}	100	1.01
Ce^{4+}	50	0.99
HCO_3^-	1000	1.02
F^-	2000	1.01
Cl^-	1000	1.01
$Cr_2O_7^{2-}$	10	0.99
MoO_4^{2-}	2000	1.00
WO_4^{2-}	2000	1.00

Висока селективність відповідної редокс-реакції пояснюється здатністю КАН вступати в реакції комплексоутворення по окисно-відновному механізму тільки з металами змінної валентності в їх вищих ступенях окиснення без введення допоміжних речовин або накладення зовнішнього потенціалу [17].

3.3. Взаємодія селену (VI) з кармоазіном в водно-етанольному розчині

Раніше встановлено [8-11], що іони металу взаємодіють з КАН, утворюючи КС, за умови достатньої величини ОБП (> 0.9 В) їх редокс-пар. Встановлено [18, 19], що селен (VI) з КАН утворюють КС через стадію окислення-відновлення ($E^0(\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}) = 1.15$ В). В результаті такої взаємодії Se (VI) відновлюється до Se (IV), а КАН окислюється до азоксисполуки – кармоазона, при цьому взаємодія супроводжується гіпсохромним зсувом максимуму основної смуги поглинання вільного КАН (530 нм) до 370 нм в КС [20].

На підставі проведених спектрофотометричних досліджень взаємодії в системі «Se(VI)–КАН» згідно з вищенаведеною методикою зареєстровані електронні спектри світлопоглинання розчинів КАН та продуктів його взаємодії з селеном в водно-етанольному середовищі (рис. 3.3.1).

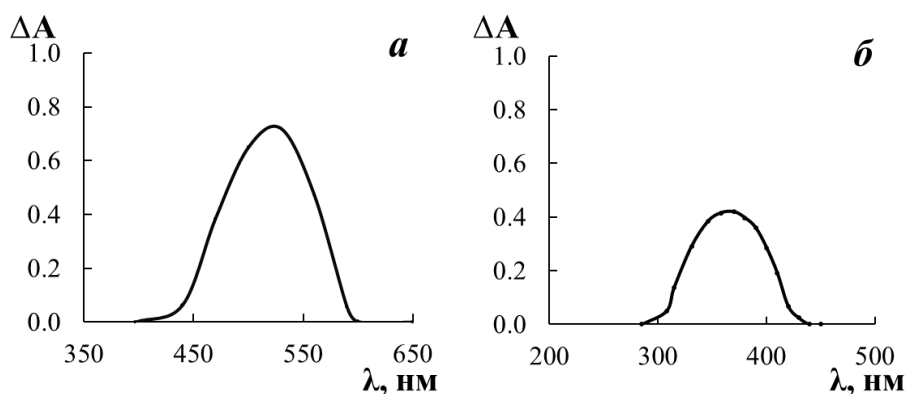


Рис. 3.3.1. Електронні спектри світлопоглинання розчинів КАН (*а*) та продуктів його взаємодії з Se(VI) (*б*) у водно-етанольному середовищі.

($C_{\text{Se(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $2.5 \div 3$ М H_2SO_4).

Як видно на рис. 3.3.1.*б*, КС характеризується наявністю смуги поглинання середньої інтенсивності в ближній УФ-області з максимумом при 370 нм щодо більш інтенсивної смуги у видимій області спектра вихідного КАН при 530 нм (рис.3.3.1.*а*). Гіпсохромний зсув, що спостерігається (160 нм), пов'язаний з порушенням π -зв'язків у хромофорній системі молекули КАН.

Результати спектрофотометричних досліджень взаємодії в системі «Se(VI)–КАН» в залежності від рН середовища при довжині хвилі $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм, прийнятої за аналітичну, представлені на рис. 3.3.2. З кривої залежності $A = f(\text{pH})$ слідує, що максимальне світлопоглинання в системі спостерігається при рН -0.5 (2.5÷3 М H_2SO_4).

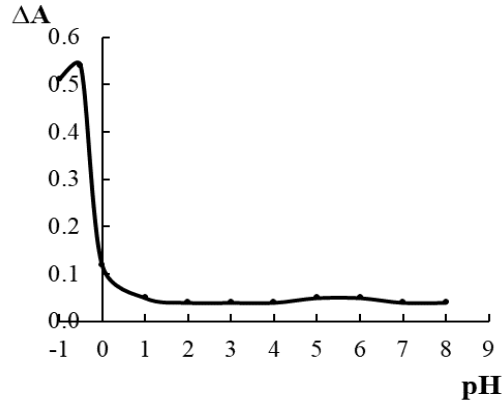


Рис. 3.3.2. Зв'язок інтенсивності світлопоглинання продукту взаємодії в редокс-системі «Se(VI)–КАН» з кислотністю середовища.

($C_{\text{Se(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 370$ нм).

Для однозначної інтерпретації характеру взаємодії іонів Se(VI) з КАН, а також встановлення їх мольного співвідношення в результаті взаємодії при рН -0.5 проведено редокс-метричне титрування за участю зазначених компонентів (рис.3.3.3).

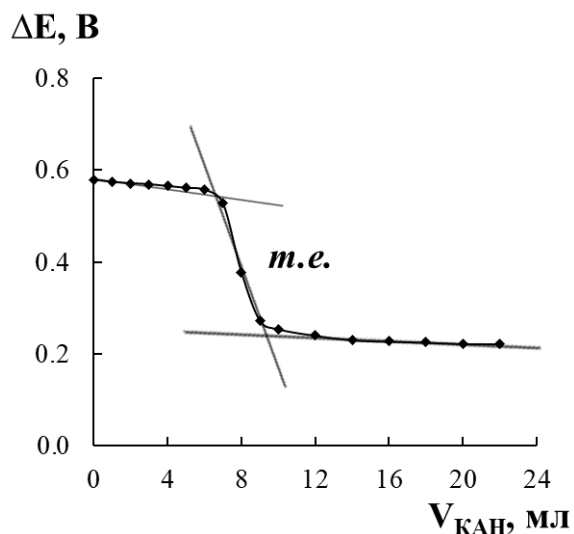


Рис. 3.3.3. Крива редокс-метричного титрування розчину Se(VI) розчином

КАН. ($C_{\text{Se(VI)}} = C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_{\text{Se(VI)}} = 2$ мл).

На кривій титрування спостерігається помітний стрибок зміни потенціалу системи ($\Delta E = 0.36$ В) з яскраво-вираженою точкою еквівалентності при співвідношенні 1:4, що безсумнівно свідчить про окисно-відновний механізм взаємодії в системі «Se(VI)–КАН».

Встановлено, що при кімнатній температурі ($18 \div 20$ °С) для повної взаємодії реагуючих компонентів необхідно не менше 10 годин, а по закінченню реакції настає помутніння реакційної суміші і формування пластівчастої суспензії. Стабілізація водних розчинів досліджуваної системи здійснювалася введенням в реакційну суміш різних об'ємів полярних органічних розчинників, зазначених вище. З усіх використаних розчинників тільки в разі 25 об.% етанолу отримано максимальний ефект тривалої (більше тижня) гомогенізації розчинів. Наступні фізико-хімічні дослідження цільового продукту реакції вивчали в водно-етанольних розчинах. Слід зазначити, що добавки етанолу виконують тільки стабілізуючі функції і не активують кінетику реакції комплексоутворення.

З метою активації кінетики реакції вивчено вплив температури і МХ-випромінювання (рис. 3.3.4). Порівняльний аналіз кривих, вказує на перевагу МХ-випромінювання (9-10 хв.) у порівнянні з нагріванням на водяній бані (25-30 хв.).

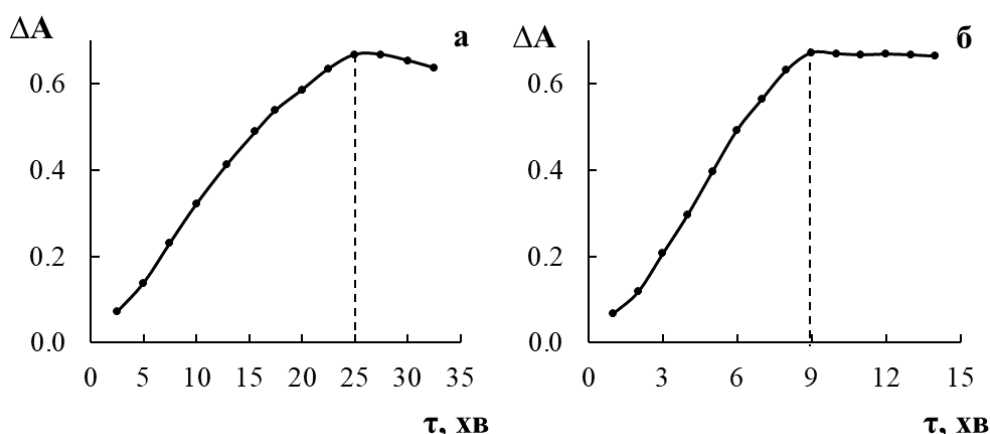


Рис. 3.3.4. Зв'язок інтенсивності світлопоглинання КС з часом дії фізичного фактора: **а** – нагрівання на водяній бані; **б** – МХ-випромінювання.

($C_{\text{Se(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Для визначення складу продукту взаємодії використовували класичні спектрофотометричні методи (рис. 3.3.5 – насичення за металом (а), ізомолярні серії Остромисленского-Жоба (б) і метод зсуву рівноваги (в)). Як видно, точки перегинів на кривих рис.3.3.5а,б і прямолінійна залежність на рис. 3.3.5в однозначно свідчать про стехіометричне співвідношенні реагуючих компонентів в системі $\text{Se(VI)}:\text{КАН} = 1:4$ і підтверджують результати редокс-метричного титрування.

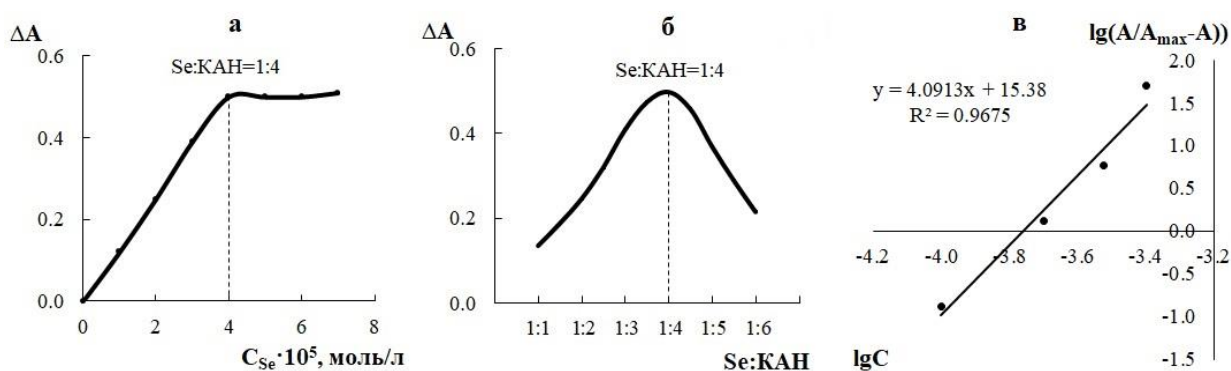


Рис. 3.3.5. Встановлення стехіометрії взаємодії в системі $\text{Se(VI)}\text{--КАН}$.

($C_{\text{КАН}} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 370$ нм).

Підтвердженням протікання ОВР в системі $\text{Se(VI)}\text{--КАН}$ служить експеримент по «перехопленню» іонів Se(IV) в момент здійснення ОВР в присутності дикарбонових кислот, що зв'язують відновлені іони Se(IV) зазначеними кислотами в безбарвні, добре розчинні комплекси, і, як наслідок, в реакційній суміші помітно знижується величина світлопоглинання основної КС (рис. 3.3.6.І).

Беручи до уваги встановлений склад $\text{Se:КАН} = 1:4$, а також наявність в молекулі ліганду не менше двох центрів локалізації хімічних зв'язків (атоми кисню та азоту), можна припустити, що навколо одного атома Se(IV) координуються чотири молекули КАОН бідентатного характеру з зовнішньооберненими іонізованими сульфогрупами ліганду, що в цілому і обумовлює негативний заряд комплексної сполуки.

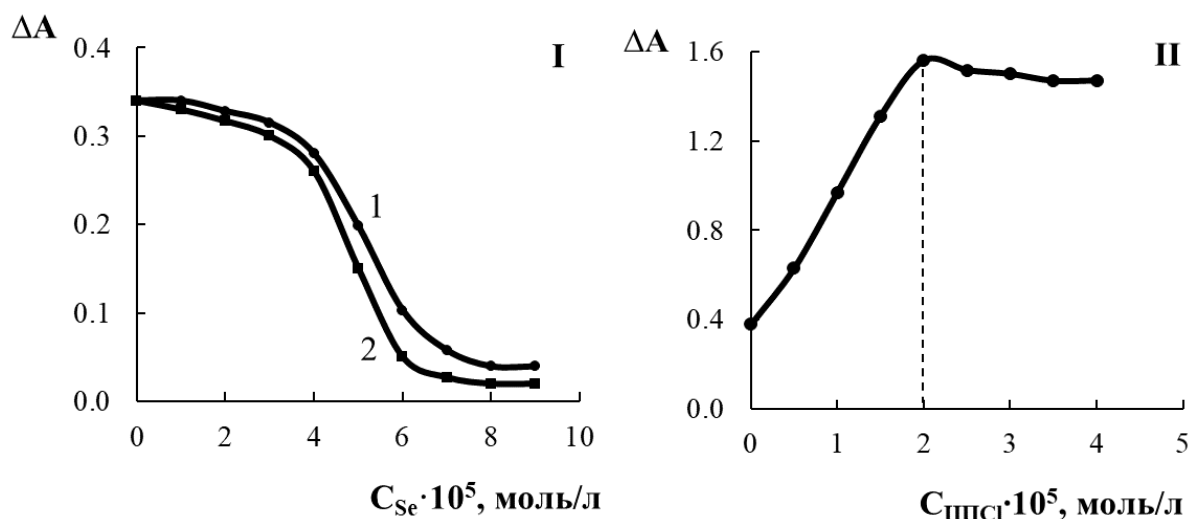


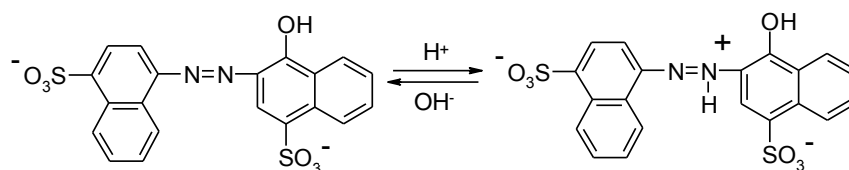
Рис. 3.3.6. Залежність інтенсивності світлопоглинання: **I** – водно-етанольного розчину редокс-системи «Se(VI)–КАН» від концентрації конкуруючих лігандів (**1** – лимонна кислота, **2** – винна кислота; $C_{\text{Se(VI)}} = C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л); **II** – екстракту іонного асоціата КС·ЦПСІ від концентрації ЦПСІ; ($C_{\text{КС}} = 0.25 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

З огляду на вихідну концентрацію КС $0.25 \cdot 10^{-5}$ моль/л можна говорити про момент повної нейтралізації восьмизарядного аніонного комплексу ($C_{\text{ПАР}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C(\text{КС}):C(\text{ПАР}) = 0.25 \cdot 10^{-5}:2 \cdot 10^{-5} = 1:8$) (рис. 3.3.6.ІІ), що підтверджується і розрахунковими даними, отриманими з використанням методу граничного логарифмування, які однозначно вказують на заряд КС – «-8».

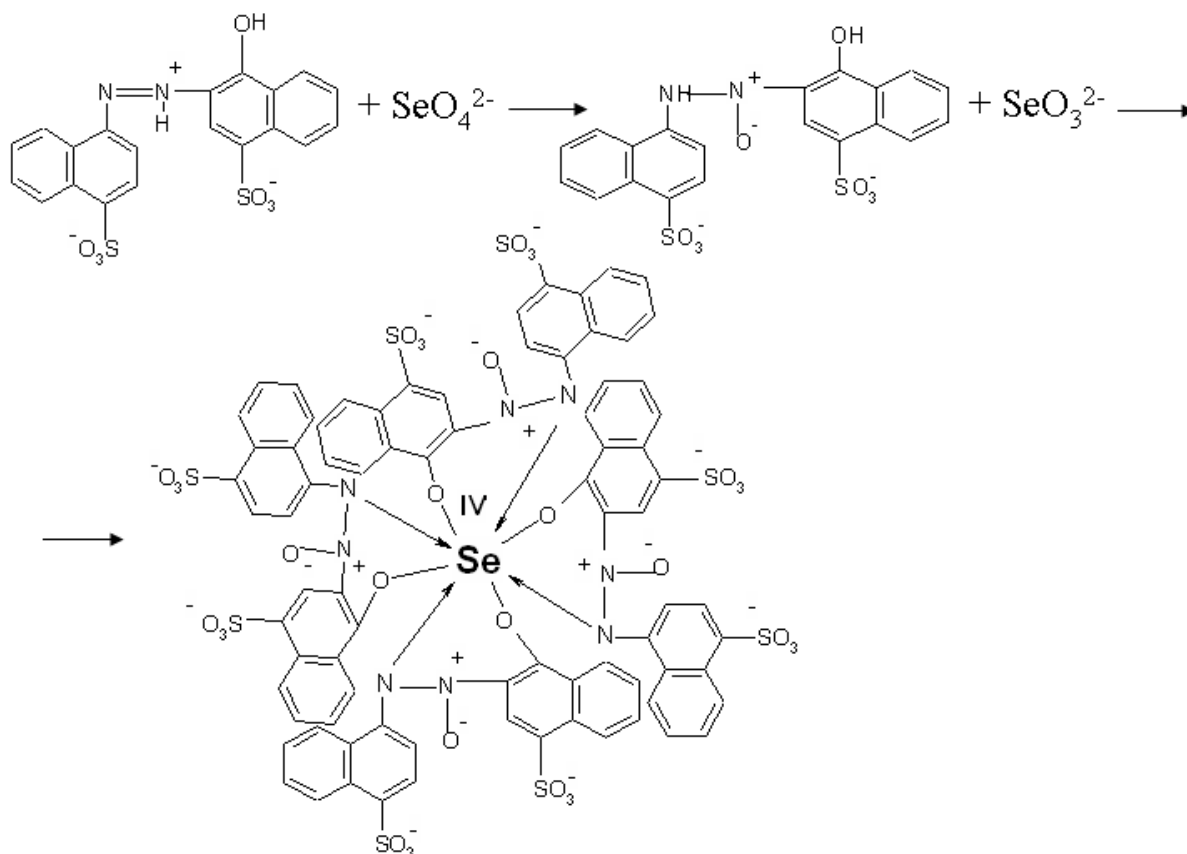
Підтвердженням сказаного може служити здатність КС сорбуватися на поверхні сильно основного аніоніту АВ-17-8, що проявляється в повному знебарвленні водного розчину комплексу, що пройшов через шар іоніту. При аналогічному пропущенні розчину комплексу жовтого кольору через шар сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 знебарвлення розчину не спостерігається.

На основі отриманих результатів, процеси, які відбуваються в даній редокс-системі, можна описати у кілька стадій:

1 – протонізація КАН:



2 – взаємне окиснення-відновлення і комплексоутворення:



Розрахований молярний коефіцієнт світлопоглинання продукту взаємодії (Se(IV)–КАОН) $\epsilon_{370\text{nm}} = 10000$ вказує на достатню чутливість реакції (табл. 3.3.1.); константа стійкості КС порядку $2 \cdot 10^{15}$ свідчить про його стійкість в розчині, що, безумовно, пов'язано з ефектом хелатування в процесі комплексоутворення. Даний факт підтверджується постійністю інтенсивності світлопоглинання при $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм протягом тривалого часу (понад тиждень).

Таблиця 3.3.1.

Хіміко-аналітичні характеристики КС в водно-етанольному розчині

Аналітична форма	pH _{опт}	Склад	$\lambda_{\text{макс}}$	ϵ	C _{мін} , мкг/мл	Лінійність ГГ, мкг/мл
Se(IV)–КАОН	-0.5 (2.5 М H ₂ SO ₄)	1:4	370	10000	1.58	1.58÷12,64

Аналіз основної аналітичної залежності (рис. 3.3.7) свідчить, що в заданих умовах градувальний графік лінійний в діапазоні концентрацій 1.58÷12.64 мкг/мл з молярним коефіцієнтом світлопоглинання $\epsilon_{370}=10000$.

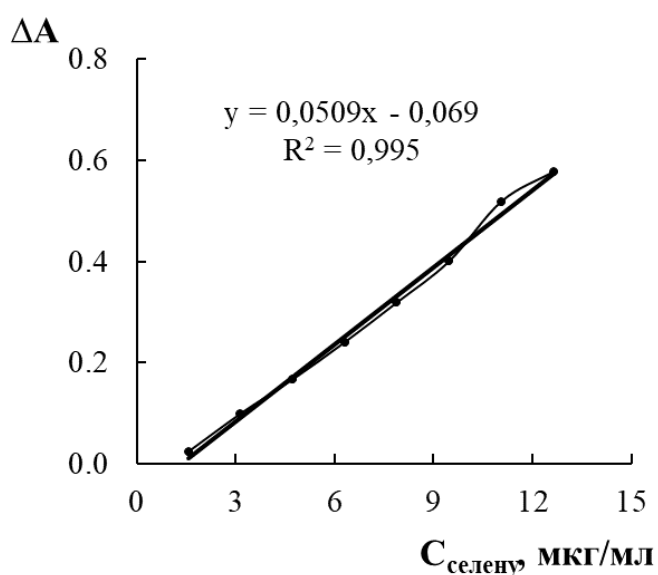


Рис. 3.3.7. Градувальний графік для визначення селену з КАОН.

($C_{\text{КАОН}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 370$ нм, $l = 1$ см, 2.5 М H₂SO₄).

У зв'язку з високою ймовірністю присутності в аналітичних об'єктах як матричних макрокомпонентів, так і супутніх мікрокомпонентів, розглядали їх вплив на результати спектрофотометричного визначення селену. В якості стандартної добавки з градувальної залежності обрана концентрація селену 7.90 мкг/мл, що відповідає оптичній густині 0,32. Встановлено, що в зазначених нижче співвідношеннях визначенню селену з КАОН не заважають такі іони (табл. 3.3.2):

Таблиця 3.3.2.

Кратні відносини присутніх іонів, що не заважають
визначенню селену (VI) ($n=3$)

Введений іон	Кратне співвідношення $C_{Se} : C_{іону}$	Знайдено Se(VI), мкг/мл
Se^{6+}	—	7.90
Na^{+}	1000	7.86
K^{+}	1000	7.86
Mg^{2+}	1000	7.89
Ca^{2+}	200	7.92
Zn^{2+}	100	7.85
Fe^{3+}	100	7.88
Mn^{2+}	2500	7.86
Al^{3+}	150	7.87
Cd^{2+}	100	7.86
Ni^{2+}	1500	7.91
Cu^{2+}	100	7.84
Co^{2+}	2000	7.87
Cr^{3+}	10	7.82
Ti^{4+}	100	7.85
Ce^{4+}	50	7.84
HCO_3^{-}	1000	7.89
F^{-}	2000	7.90
Cl^{-}	1000	7.92
$Cr_2O_7^{2-}$	15	7.81
MoO_4^{2-}	2000	7.90
WO_4^{2-}	2000	7.90

Як видно з табл. 3.3.2, введення в реакційну систему зазначеного надлишку різних іонів, супутніх селену в реальних об'єктах, не впливає на його спектрофотометричне визначення з КАН і дозволяє віднести запропоновану реакцію до високоселективних [21].

3.4. Дослідження можливості визначення V(V) та Se(VI) з використанням кармоазіну в стічних водах різних виробництв

Відомо, що в різних природних і промислових об'єктах іони ванадію та селену часто супроводжують іони мангану і хрому. Останні у зв'язку з їх значною величиною ОБП ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1.51 \text{ В}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.33 \text{ В}$) вступають в реакції комплексоутворення з КАН в їх вищих ступенях окиснення за механізмом взаємного окиснення-відновлення [8, 9]. Тому в даному випадку виявилось актуальним вивчення селективності реагенту при спільній присутності V(V), Se(VI), Mn(VII), Cr(VI), в стічних водах різних виробництв.

На рис. 3.4.1 представлений набір аналітичних смуг поглинання для комплексів металів з КАН і їх розташування в діапазоні довжин хвиль 250÷700 нм щодо смуги вільного реагенту КАН ($\lambda_{\text{макс}} = 530 \text{ нм}$).

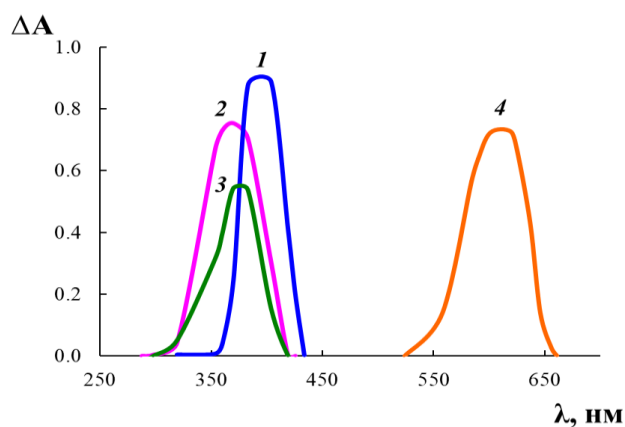


Рис. 3.4.1. Спектри світлопоглинання продуктів взаємодії КАН з:
V(V) (крива – 1); Se(VI) (крива – 2); Mn(VII) (рН 2, крива – 3);
Cr(VI) (крива – 4).

Як видно з рис.3.4.1, електронні спектри світлопоглинання розчинів КС в розглянутому діапазоні довжин хвиль містять по одній характерній інтенсивній смузі з яскраво вираженим максимумом. Для повного опису і порівняльного аналізу використовуваних аналітичних форм металів, які визначаються, в табл. 3.4.1 узагальнені і впорядковані їх хіміко-аналітичні характеристики [22].

Таблиця 3.4.1.

Оптимальні умови і хіміко-аналітичні характеристики
продуктів взаємодії ванадію, селену, мангану і хрому з КАН

Хімічна система	V(V)–КАН	Se(VI)–КАН	Mn(VII)–КАН	Cr(VI)–КАН
$pH_{\text{опт}}$	0.0 (0.5M H ₂ SO ₄)	-0.5 (2.5M H ₂ SO ₄)	2.0	2.0
Склад комплексу (М:КАН)	1:3	1:4	1:1	1:3
$t_{\text{комп}}, ^\circ\text{C}$	80	80	20	80
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	365	370	380	620
$\epsilon_{\lambda_{\text{макс}}}$	16000	10000	7500	11000
$C_{\text{діан}}, \text{мкг/мл}$	0.26÷1.79	1.58÷12.64	0.88÷6.30	0.43÷4.50

Для оцінки вибіркової розглянутих реакцій з зазначеними металами встановили подвійні реакційні системи типу «M₁–M₂–КАН», де M₁ – цільовий (основний) іон, M₂ – супутній іон з ряду – манган, хром, селен, ванадій – шляхом послідовного змішування їх кратних мольних відношень складу M₁:M₂=1:1; 1:2; 1:5; 1:10; 1:50; 1:100; 1:200; 1:500. Створювали сольовий фон, що моделює мікро- і макросклад ряду промислових вод шляхом додавання відповідної суми електролітів ($\Sigma M_{\text{мс}}$) згідно з [23-25]. Встановлювали необхідне значення кислотності середовища, характерне для комплексоутворення основного іона M₁ (табл. 3.4.1.), і вносили задану кількість розчину КАН ($C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). З огляду на кінетичні параметри реакції цільового іону задавали необхідну температуру (табл. 3.4.1.). Після закінчення реакцій комплексоутворення для всіх реакційних систем реєстрували електронні спектри світлопоглинання на спектрофотометрі СФ-56 в діапазоні довжин хвиль, в якому знаходиться смуга поглинання, прийнята за аналітичну, з $\lambda_{\text{макс}}$ для кожного іону M₂. За зменшення інтенсивності світлопоглинання відповідної аналітичної смуги

для M_1 встановлювали мольну кількість M_2 (мольне співвідношення $M_1:M_2$), з якого починається його помітний вплив.

За результатами дослідження можливості вибіркового спектрофотометричного визначення одного з металів в подвійній системі $M_1:M_2$, складенної з ряду Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V) при різних мольних співвідношеннях цільового (основного) M_1 и супутнього M_2 , встановлені оптимальні умови і кратні співвідношення мольних концентрацій $M_1:M_2$, при яких визначенню M_1 не заважає M_2 (табл. 3.4.2) [26].

Таблиця 3.4.2.

Спектрофотометричне дослідження селективності КАН
до ванадію, селену, мангану, хрому

№ п/п	Система	Змінні параметри		* Відношення мольних концентрацій $M_1:M_2$
		pH±0.02	t±1 °C	
I	V(V)–Mn(VII)–КАН	0.0	80	V(V):Mn(VII) = 1:50
		2.0	20	Mn(VII):V(V) = 1:5
II	Se(VI)–Mn(VII)–КАН	-0.5	80	Se(VI):Mn(VII) = 1:50
		2.0	20	Mn(VII):Se(VI) = 1:100
III	Cr(VI)–Mn(VII)–КАН	2.0	80	Mn(VII):Cr(VI) = 1:200 Cr(VI):Mn(VII) = 1:150
		2.0	20	Mn(VII):Cr(VI) = 1:100
IV	Cr(VI)–Se(VI)–КАН	2.0	80	Cr(VI):Se(VI) = 1:50
		-0.5	80	Se(VI):Cr(VI) = 1:50
V	Se(VI)–V(V)–КАН	-0.5	80	Se(VI):V(V) = 1:100
		0.0	80	V(V):Se(VI) = 1:50
VI	V(V)–Cr(VI)–КАН	0.0	80	V(V):Cr(VI) = 1:500
		2.0	80	Cr(VI):V(V) = 1:10

* – відношення мольних концентрацій іонів металів, при яких визначенню M_1 не заважає M_2 .

З даної таблиці випливає, що зміна кислотності середовища в редокс-системі **I** при рН 2.0 дозволяє визначати Mn(VII) в присутності 5-кратного надлишку V(V), а в системі **II** при 100-кратному надлишку Se(VI). У той же час визначення як V(V), так і Se(VI) можливо при 50-кратному надлишку Mn(VII) і практично близьких параметрах реакції.

Встановлено, що при оптимальних умовах (рН 2.0, $t_{\text{комп}}$ 80 °С) в електронних спектрах системи **III** присутні два максимуми світлопоглинання, характерні для аналітичних форм Mn(VII) при $\lambda_{\text{макс}} = 380$ нм і Cr(VI) при $\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм (табл. 3.4.1). Величина $\Delta\lambda = 240$ нм вказує на можливість одночасного визначення іонів Mn(VII) і Cr(VI) з однієї пробі, в ході якого визначенню Mn(VII) не заважає 200-кратний надлишок Cr(VI), а Cr(VI) – 150-кратний надлишок Mn(VII). При 20 °С і рН 2.0 визначення Mn(VII) можливо при 100-кратному надлишку Cr(VI).

Для системи **IV** встановлена можливість взаємного впливу на рівні 50-кратних надлишків при власних значеннях $\text{pH}_{\text{опт}}$, а саме Cr(VI) – рН 2.0, Se(VI) – рН (-0.5 \approx 2.5 ÷ 3 М H₂SO₄).

В системах **V** і **VI** при оптимальних умовах взаємодії V(V) (рН 0.0; $t_{\text{комп}}$ 80 °С) його визначенню не заважає 50-кратний надлишок Se(VI) і 500-кратний надлишок Cr(VI); такі помітні відмінності в реакційних здібностях пов'язані з особливостями фізико-хімічних властивостей селену і хрому в їх вищих ступенях окиснення. У разі зміни величини рН (-0.5 або 2.0), характерних для реакцій Se(VI) і Cr(VI), і фіксованої величини $t_{\text{комп}}$ на їх визначення не впливає 100-кратний і 10-кратний надлишки V(V) відповідно, що пояснюється помітними відмінностями в $\text{pH}_{\text{опт}}$ КАН з Cr(VI) і Se(VI).

Отримані результати дозволили розробити методики спектрофотометричного визначення мангану, хрому, селену і ванадію в промислових стічних водах [27, 28]. Системи «V(V)–Mn(VII)», «Cr(VI)–Mn(VII)», «V(V)–Cr(VI)» зустрічаються в стічних водах металургійного, гальванічного та хімічного виробництва, а також в шахтних водах, в той час як селен найбільш часто зустрічається в стічних водах напівпровідникової

промисловості і водах артезіанських свердловин. Дані методики апробовані на водах різних категорій, а саме в шахтних водах (Mn, Cr, V) і водах артезіанських свердловин м. Одеси (Mn, Cr, Se). Результати визначення Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V) з КАН представлені в табл. 3.4.3.

Таблиця 3.4.3.

Результати спектрофотометричного визначення
Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V) з кармоазіном (n=3; P=0,95)

Вода (іони металу)	Концентрація М, мг/л	
	Введено	Знайдено
Шахтні води (Mn, Cr, V)	Mn	
	0.30	0.64±0.07
	-	0.35±0.05
	Cr	
	0.45	0.49±0.04
	V	
	0.25	0.31±0.06
Артезіанські води (Mn, Cr, Se)	Mn	
	0.25	0.34±0.04
	Cr	
	0.40	0.48±0.09
	Se*	
	0.0012±0.0002	

*визначення Se проводили після його попереднього екстракційного концентрування.

Слід зазначити, що спектрофотометричне визначення Se з КАН в питних водах не раціонально. В той же час отримані результати дають підставу стверджувати, що його визначенню з КАН не заважає більшість супутніх елементів, як і сам Se не заважає визначенню Mn, Cr, V в реальних об'єктах.

Таким чином, параметрами, що визначають взаємодію іонів металів змінної валентності з КАН, які супроводжуються взаємним окисненням-відновленням, є значення окисно-відновного потенціалу редокс-пар металів, і, як наслідок, їх реакційної здатності, а також кислотність середовища і температура. Тому значення цих параметрів для вивчених систем можуть

грати роль прогностичних в разі необхідності кількісного визначення розглянутих металів при спільній присутності. У реальних водних об'єктах зазначені полівалентні метали можуть одночасно перебувати в різних ступенях окиснення, в зв'язку з цим виникає необхідність попереднього переведення нижчих ступенів окиснення до вищих згідно з рекомендаціями [29], що в свою чергу дозволяє визначати загальний вміст співіснуючих окисно-відновних форм одного й того ж металу. Причому практична більшість іонів макрооснови, що заважають, характерних для водних багатокомпонентних об'єктів, не вступає у взаємодію з КАН в зв'язку невеликим значенням окисно-відновного потенціалу їх редокс-пар, що, в цілому, і визначає вибірковість реакцій комплексоутворення КАН по відношенню до мангану (VII), хрому (VI), селену (VI) і ванадію (V). З огляду на вищесказане КАН може бути використаний в якості єдиного органічного редокс-реагенту для спектрофотометричного визначення ряду металів в їх вищих ступенях окиснення при спільній присутності в досить широкому діапазоні концентрацій в водах різних категорій. До того ж запропонований редокс-реагент з економічної і екологічної точок зору є цілком доступним і малотоксичним, так як належить до групи широко використовуваних барвників в харчовій (E 122) [30] та фармацевтичній промисловості [31].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що для кармоазіну спостерігаються піки окиснення і відновлення при 0.935 В і 0.170 В відповідно, а струми мають адсорбційну природу. Показано, що процес окиснення і відновлення кармоазіну при швидкості більше 100 мВ/с лімітується кінетикою передачі електрону з поверхні електроду. Отримані величини окиснення кармоазіну підтверджують його здатність вступати в реакції комплексоутворення з іонами металів згідно з їх величинами окисно-відновного потенціалу за окисно-відновним механізмом. Запропоновано схему редокс-перетворення кармоазіну у розчині.
2. Вивчено взаємодію в редокс-системах «ванадій (V)–КАН» та «селен (VI)–КАН», яка супроводжується гіпсохромним зсувом основної смуги поглинання реагенту до 365 нм та 370 нм відповідно. Визначені хіміко-аналітичні характеристики комплексів у водно-етанольних розчинах: V(V):КАН = 1:3, ($\text{pH}_{\text{опт}}$ 0 – 0,5 М H_2SO_4 ; $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм; $\epsilon_{\text{макс}} = 1.6 \cdot 10^4$, заряд комплексу «–6», $C_{\text{min}} = 0.26$ мг/мл); Se(VI):КАН = 1:4 ($\text{pH}_{\text{опт}}$ -0.5 – 2.5 М H_2SO_4 ; $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм; $\epsilon_{\text{макс}} = 1.0 \cdot 10^4$; заряд комплексу «–8», $C_{\text{min}} = 1.58$ мкг/мл). В ході реакцій гідролізовані іони VO^{3+} відновлюються до V^{3+} ; а SeO_4^{2-} відновлюється до SeO_3^{2-} , при чому кармоазін окислюється до азоксисполуки кармоазон.
3. Встановлено, що визначальними параметрами реакцій комплексоутворення іонів металів змінної валентності з КАН є значення окисно-відновного потенціалу редокс-пар металів, і, як наслідок, їх реакційної здатності, а також кислотність середовища і температура. На підставі отриманих результатів показана можливість спектрофотометричного визначення мангану, хрому та ванадію в промислових стічних водах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Чеботарёв А.Н. Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 в водном и водно-органических растворах / А.Н. Чеботарёв, И.С. Ефимова. // Методы и объекты хим. анализа. – 2009. – Т.4, № 1. – С. 11-17.
2. Чеботарев А.Н. Компонентный состав и химико-аналитические характеристики редокс-систем при спектрофотометрическом определении ионов металлов переменной валентности / А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, С.В. Качан. // Вестн. Одес. нац. ун-та. Химия. – 2009. – Т.14, Вып. 11-12. – С. 23-47.
3. Чеботарев А.Н. Кармоазин – селективный редокс-реагент для определения металлов в высших степенях окисления / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С., Бевзюк Е.В., Снигур Д.В. // Київська конф. з аналіт хімії «Сучасні тенденції» 18-21 жовтня, 2017: тези доп. – Київ, 2017. – С. 16.
4. S. Chanlon. Determination of Carmoisine, Allura red and Ponceau 4R in sweets and soft drinks by Differential Pulse Polarography / S. Chanlon, L. Joly-Pottuz, M. Chatelut, O. Vittori, J.L. Cretier. // Journal of Food Composition and Analysis. – 2005. – V.18. – P. 503-515.
5. Dubenska L., Levytska H., Poperechna N. Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complexes with rare earths // Talanta. – 2001. – V.54, No.2 – P. 221-231.
6. Wang L.H. Studies on the voltammetric behavior of azo dyes and its determination in cosmetic products / L.H. Wang, H. Shu-Juan. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2010. – V.46. – P. 1414-1418.
7. Чеботарев А.Н. Вольтамперометрическое поведение кармоазина на угольно-пастовом электроде в водных растворах / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., Рабошвиль Е.В., Бевзюк Е.В., Снигур Д.В. // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т.5-6 (109). – С. 26-30.

8. Чеботарёв А.Н. Комплексообразование в окислительно-восстановительной системе хром(VI) — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 / А.Н. Чеботарёв, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова. // Укр. хим. журн. — 2008. — Т.74, № 7. — С.7-12.
9. Чеботарев А.Н. 4-Сульфo-2(4'-сульфонафталин-1'-азo)нафтол-1 — редокс-реагент для спектрофотометрического определения ртути(II) / А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова. // Вісн. харк. ун-ту. — 2008. — № 820, Вип. 16(39) — С. 136-141.
10. Чеботарев А.Н. Особенности комплексообразования в редокс-системе церий(IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 в растворах и её аналитические формы / А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, М.Н. Хомутова. // Укр. хим. журн. — 2009. — 75, № 12 — С. 106-110.
11. Чеботарев А.Н. Комплексообразование в редокс-системе марганец (VII)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 / А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова. // Методы и объекты химического анализа. — 2010. — Т.5, № 3. — С. 172-178.
12. Чеботарев А.Н. Комплексообразование ванадия (V) с 4-сульфо-2(4'-сульфо нафталин-1'-азо)нафтолом-1 в водном и водно-органических растворах / Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. — 2012. — Т.78, № 3. — С. 25-30.
13. Рабошвиль Е.В. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 — новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения ванадия (V) / Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С., Чеботарев А.Н. // XI Всеукр. конф. студ. та аспір. «Сучасні проблеми хімії», 19-21 травня 2010: тез. доп. — Київ, 2010. — С. 183.
14. Фиалков Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.А. Фиалков. — Л.: Химия, 1990. — 240 с.
15. Чеботарев А.Н. Комплексообразование ванадия (V) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 в водном и водно-органическом растворах / Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // XVIII

Всеукраинская конференция по неорганической химии с участием зарубежных ученых, 27 июня – 1 июля, 2011.: тез. докл. – Харьков, 2011. – С.111.

16. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, В.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.

17. Пат. України на корисну модель №59311. G01N 21/78. Спосіб селективного та експресного визначення концентрацій ванадію (V) / Чеботарьов О.М., Рабошвіль К.В., Єфімова І.С., заявл. 10.05.2011; Бюл. №9.

18. Чеботарев А.Н. Новые аналитические формы спектрофотометрического определения ванадия (V) и селена (VI) / А.Н. Чеботарев, Е.В. Рабошвиль, И.С. Ефимова. // Тези доп. Річної Сесії наук. Ради НАН України з проблеми «аналіт. хімія», 3-10 червня 2012.: тез. доп. – Гурзуф (Крим), 2012. – С. 120.

19. Чеботарев А.Н. Комплексообразование селена (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтолом-1 в растворах / А.Н. Чеботарев, Е.В. Рабошвиль, И.С. Ефимова. // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 85-90.

20. Чеботарев А.Н. 4-Сульфo-2(4'-сульфонафталин-1'-азo)нафтол-1 – новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения селена (VI) / Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // «Хімічні Каразінські читання – 2010», 19-22 квітня 2010.: тез. доп.-м. Харків, 2010. – С. 85-86.

21. Пат. України на корисну модель № 75016. МПК G01N 21/78. Спосіб селективного визначення мікроконцентрацій селену (VI) / Чеботарьов О.М., Рабошвіль К.В., Єфімова І.С. заявл. 26.11.2012; Бюл. №22.

22. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение марганца, хрома, селена и ванадия в природных и сточных водах / Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // II Международная научно-практическая конференция «Современные ресурсосберегающие технологии, проблемы и перспективы» Сборник докл.: 1-5 октября 2012. – С. 179-184.

23. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія природного середовища / Б.Й. Набиванець, В.В. Сухан, Л.В. Калабіна. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.
24. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах / Я.М. Грушко – Л.: 1979. – 160 с.
25. Кунцева Н.К. Нормативно-методическое обеспечение контроля качества воды/ Н.К. Кунцева, А.В. Карташова, А.В. Чамаев // Журн. аналит. хим. – 2005. – Т.60, № 8. – С. 788-795.
26. Рабошвиль Е.В. Спектрофотометричне визначення мангану, хрому, селену і ванадію з використанням кармоазіна у водах різних категорій / Рабошвіль К.В., Єфімова І.С., Кабакова К.О. // Наукової конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічної проблеми охорони довкілля та контроль якості води», 28-29 листопада 2013.: збірник праць – Киев, 2013. – С. 66-68.
27. Ефімова И.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 – редокс-реагент для фотометрического определения ряда ионов металлов в высших степенях окисления: дисс. канд. хим. наук.: [спец.] 02.00.02 / ФХИ им. Богатского НАНУ. – Одесса, 2010. – 158 с.
28. Чеботарев А.Н. Кармоазин как единый редокс-реагент для спектрофотометрического определения Mn, Cr, Se и V в водах различных категорий / А.Н. Чеботарев, Е.В. Рабошвиль, Д.В. Снигур, А.А. Полищук. // Хим. и техн. воды. – 2015. Т. 37, №.4 – С.319-330.
29. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1984. – 448 с.
30. Aguilar F. Scientific Opinion on the re-evaluation of Azorubine/Carmoisine (E 122) as a food additive / F. Aguilar, U.R. Charrondiere, B. Dusemund [et al.]. // European Food Safety Authority Journal. – 2009. – V.7, No.11. – P. 1332-1372.
31. Małgorzata Jaworska. Separation of synthetic food colourants in the mixed micellar system: Application to pharmaceutical analysis / Małgorzata Jaworska, Zofia Szulińska, Małgorzata Wilk, Elżbieta Anuszevska // Journal of Chromatography A. – 2005. – V.1081, No. 1. – P. 42-47.

РОЗДІЛ 4

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ V(V) ТА Se(VI) В ПРИСУТНОСТІ
МЕТАЛІВ В ЇХ ВИЩИХ СТУПЕНЯХ ОКИСНЕННЯ4.1. Порівняльні дослідження редокс-метричної поведінки V(V), Se(VI),
Mn(VII), Cr(VI), Ce(IV), Hg(II) з кармоазіном

Для оцінки особливостей взаємовпливу іонів металів у вищих ступенях окиснення на їх окисно-відновну активність при спільній присутності за участю єдиного редокс-реагенту – КАН, використовували метод редокс-метричної потенціометрії (титриметричний варіант), який в останні десятиліття активно використовується для вирішення подібних завдань в аналітичній хімії [1].

Раніше представлені роботи кафедри [2, 3, 4-6], присвячені вивченню потенціометричного титрування систем «М–КАН» (де М – Cr(VI), Mn(VII), Ce(IV), Hg(II)). Відзначено помітне зниження потенціалу систем з вираженим стрибком потенціалу і точкою еквівалентності (*т.е.*), що підтверджує окисно-відновний механізм взаємодії компонентів даних систем. Зміна ОВП системи до і після *т.е.*, що припадає на фіксований обсяг титранту, характеризує відносну силу реагуючих компонентів редокс-системи: іонів металів – сильного окисника, і КАН – відносно слабкого відновника [3].

Даний розділ присвячений дослідженню та аналізу окисно-відновних особливостей реакцій комплексоутворення Cr(VI), Se(VI), V(V), Mn(VII), Ce(IV), Hg(II) з КАН з метою оцінки зміни значення ОВП системи в цілому і реакційної здатності по відношенню до КАН одного з іонів металів при різних кратних мольних відносінах іншого з урахуванням оптимальних умов проведення ОВР [7].

Редокс-метричне титрування окремих розчинів зазначених металів ($C_M = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) проводили за умов, оптимальних для кожного з металів (табл. 4.1.1), шляхом поступового додавання водного розчину КАН ($C_{КАН} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) з безперервним фіксуванням зміни величини ОВП

реакційної суміші. Типові криві титрування, наприкладі V(V), Se(VI), Mn(VII), Cr(VI), наведені на рис. 4.1.1.

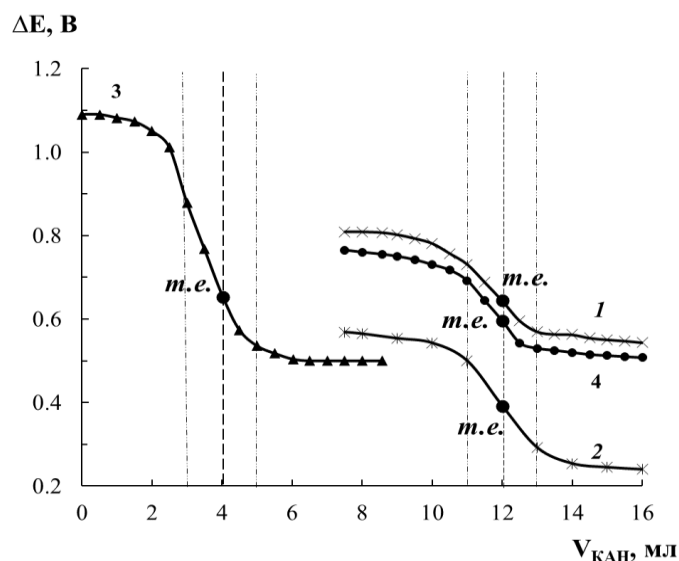


Рис. 4.1.1. Криві редокс-метричного титрування іонів металів водним розчином КАН: *1*–V(V); *2*–Se(VI); *3*–Mn(VII), pH 2.0; *4*–Cr(VI).

$$(C_M = C_{KAN} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}).$$

Для пояснення ходу кривих титрування і положення т.е. в табл. 4.1.1 наведені кількісні дані, що характеризують в цілому реакційні здатності хімічних систем «М–КАН», їх компонентів та продуктів реакції.

Зміна ОВП системи до і після т.е. (ΔE) припадає на фіксований обсяг титранту (1 мл), характеризує відносну силу реагуючих компонентів досліджуваних редокс-систем (рис. 4.1.1, табл. 4.1.1). Слід зазначити, що з ростом величин ΔE_1 і ΔE_2 сила окисної здатності іону металу щодо КАН зростає, що й обумовлює їх здатність в різній мірі окиснювати молекулу КАН [8]. Так, при взаємодії Hg^{2+} та $Cr_2O_7^{2-}$ з КАН відбувається окиснення реагенту до азоксисполуки з посиленням супряження зв'язків електродонорних атому нітрогену азогрупи і атому кисню гідроксогрупи з π -електронами нафтолового кільця з подальшим зв'язуванням іону металу в його відновленій формі і, як наслідок, батохромного зсуву максимуму світлопоглинання системи на $\approx 80\text{--}90$ нм [9].

Таблиця 4.1.1.

Результати редокс-метричного титрування і хіміко-аналітичні
характеристики комплексів «М–КАН»

№	Система	Реакційна форма	pH _{опт}	t ^{°±1} , °C	М:КАН	λ _{макс} , нм	Δλ , нм	ОВП M _{ок} /M _{відн} , В	ΔE ₁ , В	ΔE ₂ , В
1	Hg(II)–КАН	Hg(OH) ₂	6.0	20	1:1	590	60	0.91	0.08	0.03
2	Cr(VI)–КАН	Cr ₂ O ₇ ²⁻	2.0	80	1:3	620	90	1.33	0.10	0.05
3	Mn(VII)–КАН	MnO ₄ ⁻	6.0	20	1:1	430	100	1.69	0.12	0.06
4	Se(VI)–КАН	SeO ₄ ²⁻	-0.5 (2.5 M H ₂ SO ₄)	80	1:4	370	160	1.15	0.16	0.06
5	V(V)–КАН	VO ³⁺	0.0 (0.5 M H ₂ SO ₄)	80	1:3	365	165	1.26	0.19	0.07
6	Mn(VII)–КАН	MnO ₄ ⁻	2.0	20	1:1	380	150	1.51	0.23	0.12
7	Ce(IV)–КАН	Ce(OH) ₃ ⁺	1.7	20	1:1	360/ 640	170	1.74	0.30	0.15

Однак, в разі SeO₄²⁻, VO₄³⁺, MnO₄⁻ і Ce⁴⁺, які характеризуються порівняно великими значеннями ΔE₁ та ΔE₂, комплексоутворення супроводжується частковою деструкцією молекули КАН по азогрупі, що в свою чергу призводить до порушення супряження зв'язків в хромофорному угрупованні і, як наслідок, до гіпсохромного зсуву максимумів світлопоглинання продуктів реакції до 400 нм і нижче [9, 10]. Таким чином, з ростом величини ΔE₁ збільшується здатність до «окиснення-трансформації» молекули КАН, що в свою чергу обумовлює будову кінцевих продуктів реакції і, як наслідок, максимум світлопоглинання аналітичної форми і величину |Δλ| (табл. 4.1.1).

Раніше нами встановлено [2], що необхідною умовою взаємного окиснення-відновлення іону металу і КАН, поряд з досить великою величиною ОВП редокс-пари металу, є існування останнього в кисневмісній (оксо- або гідроксо-) формі при певному значенні кислотності середовища. Відомо, що полівалентні іони металів в розчинах можуть існувати в різних кислотно-основних формах, деякі з яких обмежуються вузькими інтервалами кислотності [11]. Слід зазначити, що досить вузькі інтервали кислотності середовища існування певних реакційноздатних гідроксо- і оксоформ, наприклад $Ce(OH)^{3+}$, можуть служити додатковим фактором, що визначає специфічність цієї реакції в присутності інших іонів, здатних реагувати з КАН. При цьому, на нашу думку, особливості будови і складу кисневмісних форм металів-комплексоутворювачів обумовлюють кінетику реакції взаємодії з КАН внаслідок їх відмінності в стабільності, що підтверджується впливом на процес комплексоутворення температури. Так, реакції взаємодії новоутворених і малостійких гідроксоформ іонів $Hg(II)$ при pH 6.0 – $Hg(OH)_2$, і $Ce(IV)$ при pH 1.75 – $Ce(OH)^{3+}$, з молекулою КАН протікають при кімнатній температурі, в той час як реакції взаємодії стійких в розчині оксоформ $Cr(VI)$ при pH 2.0 – $Cr_2O_7^{2-}$, $Se(VI)$ при pH -0.5 – SeO_4^{2-} , та $V(V)$ при pH 0.0 – VO^{3+} , здійснюється при нагріванні систем до 80 °C. У той же час взаємодія іонів $Mn(VII)$ з КАН у вигляді відповідної оксоформи MnO_4^- при pH 2.0; 6.0 і кімнатній температурі обумовлена малою стійкістю іонів MnO_4^- в розчині з відновленням до $Mn(II)$ і $Mn(IV)$ відповідно [12].

4.2. Редокс-метричне титрування двокомпонентних систем типу « M_1-M_2 » розчином кармоазину при оптимальних умовах взаємодії M , де $M - V(V), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII)$

В продовженні розпочатого дослідження для оцінки можливості спільного визначення вище зазначених елементів в реальних об'єктах з використанням єдиного азореагенту – КАН, при значеннях pH відповідних

окремо кожному металу і постійній температурі 20 °С створювалися різнометалеві системи типу « M_1-M_2 » з подальшим їх редокс-метричним титруванням розчином КАН. Відомо, що реальні об'єкти харчової і фармацевтичної промисловості, окрема продукція яких містить мікрокількості таких елементів, як манган, ванадій, селен і хром, в більшості своїй не містять меркурій та церій, тому далі в даній роботі вплив останніх на параметри і механізм протікання основний ОВР в їх присутності не розглядається.

Для встановлення взаємного впливу металів на їх окисно-відновну активність готували відповідні реакційні суміші в співвідношенні « $M_1:M_2$ » = 1:1; 5:1; 1:5; 10:1; 1:10. Редокс-метричне титрування таких систем проводили при значеннях рН відповідних окремо кожному металу і при незмінній температурі 20 °С.

На рис. 4.2.1 представлені криві редокс-метричного титрування системи « $Mn(VII)-M$ » водним розчином КАН (рН 2.0) при різних кратних мольних співвідношеннях, де $M - V(V), Se(VI)$.

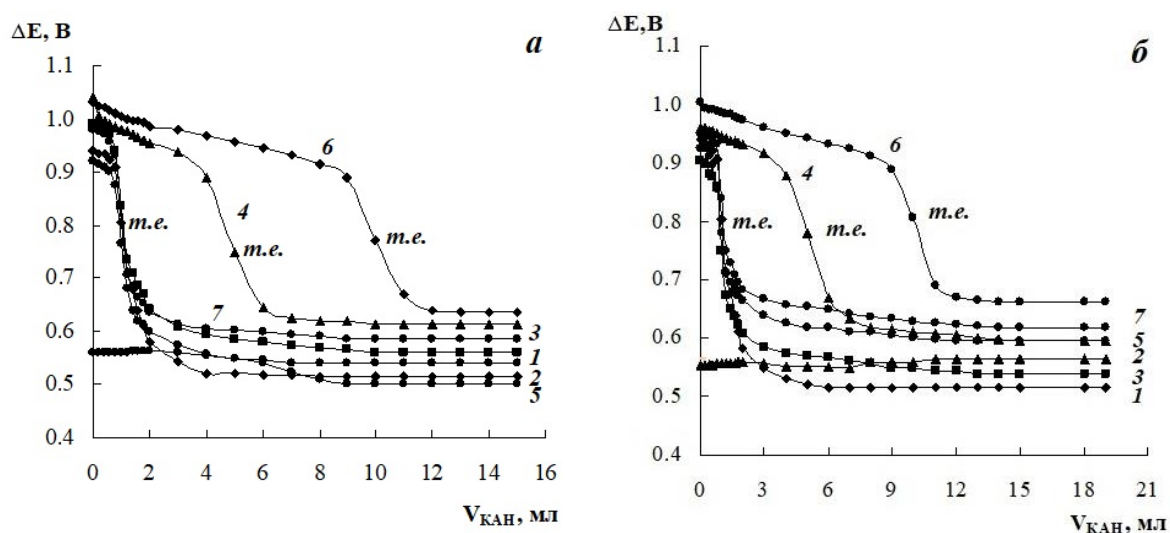


Рис. 4.2.1. Редокс-метричне титрування системи: **а** – « $Mn(VII)-V(V)$ »; **б** – « $Mn(VII)-Se(VI)$ » водним розчином КАН при рН 2.0: **1**– M , **2**– Mn , **3**– $Mn:M=1:1$, **4**– $Mn:M=1:5$, **5**– $Mn:M=5:1$, **6**– $Mn:M=1:10$, **7**– $Mn:M=10:1$.
($C_M=C_{KAN}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Як видно з рис. 4.2.1.*a*, в разі титрування розчину V(V) розчином КАН (*крива 1*) загальний потенціал хімічної системи не змінюється і взаємодія між компонентами не відбувається внаслідок недотримання умов реакції комплексоутворення, характерних для ванадію (табл. 4.1.1).

В ході титрування суміші розчинів Mn(VII) і V(V) при незмінному вмісті іонів мангану і рівній кількості іонів ванадію (1:1 – *крива 2*) або надлишку ванадію (1:5; 1:10 – *криві 3; 5*) всі криві практично ідентичні і характеризуються однією *т.е.*, що вказує на протікання реакції тільки Mn(VII) з КАН внаслідок недотримання умов взаємодії з V(V) (рН 0.0, 80 °C). При значному надлишку Mn(VII) щодо V(V) (5:1; 10:1 – *криві 4; 6*) яскраво виражені *т.е.* на кривих титрування свідчать про участь в ОВР Mn(VII) згідно з його кількістю в системі.

Авторами [13] при встановленні особливостей взаємодії в окисно-відновній системі манган(VII)–КАН у водних розчинах при різних кислотності середовища, доведено утворення манагну (II) при рН 2, а також мангану (IV) при рН 6. Відповідно запропоновано дві аналітичні форми з максимумами світлопоглинання при 370 нм та 430 нм, які характеризуються різними мінімальними межами визначення мікрокількостей мангану. Тому в подальшому нами було проведено додаткове редокс-метричне дослідження в присутності мангану (VII) при рН 6.

В ході титрування систем «Mn(VII)–V(V)», «Mn(VII)–Se(VI)», «Mn(VII)–Cr(VI)» при рН 6.0 (рис. 4.2.2) отримані аналогічні форми кривих титрування, що ще раз підтверджує переважну взаємодію Mn(VII) з КАН при дотриманні його оптимальних умовах комплексоутворення (табл. 4.1.1).

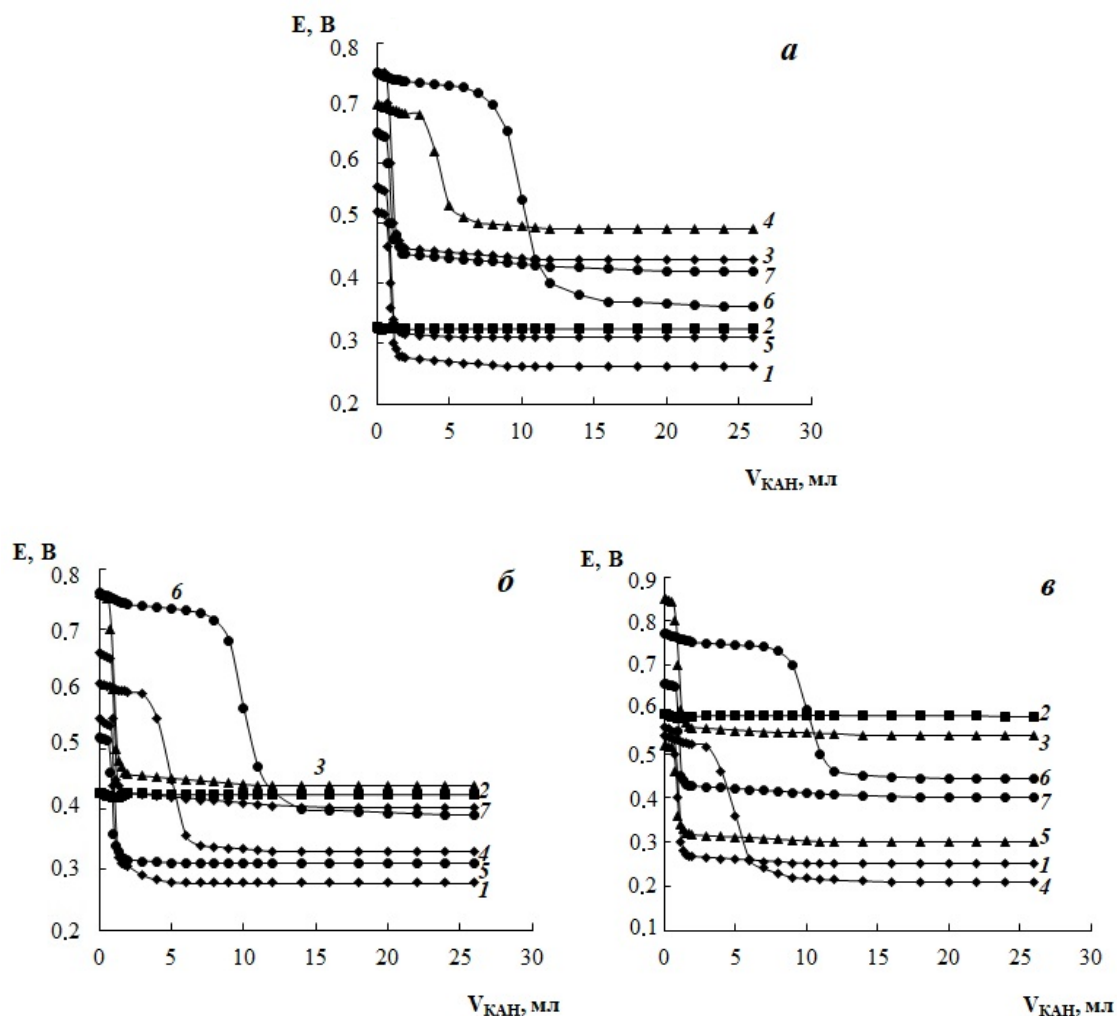


Рис. 4.2.2. Редокс-метричне титрування систем «Mn(VII)–M», де M – *a* – V(V), *б* – Se(VI), *в* – Cr(VI) водним розчином КАН при pH 6,0: 1–M, 2–Mn, 3–Mn:M=1:1, 4–Mn:M=1:5, 5–Mn:M=5:1, 6–Mn:M=1:10, 7–Mn:M=10:1. ($C_M=C_{KAN}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

В результаті редокс-метричного вивчення систем «V(V)–Se(VI)», «V(V)–Cr(VI)» і «Cr(VI)–Se(VI)» при різних співвідношеннях і оптимальних значеннях кислотності середовища для кожного компонента системи, але при 20 °C зміна значення ОВП не спостерігається (рис. 4.2.3), що свідчить про відсутність в цих системах комплексоутворення в зв'язку з недотриманням температурного режиму, характерного для даних реакцій (80 °C).

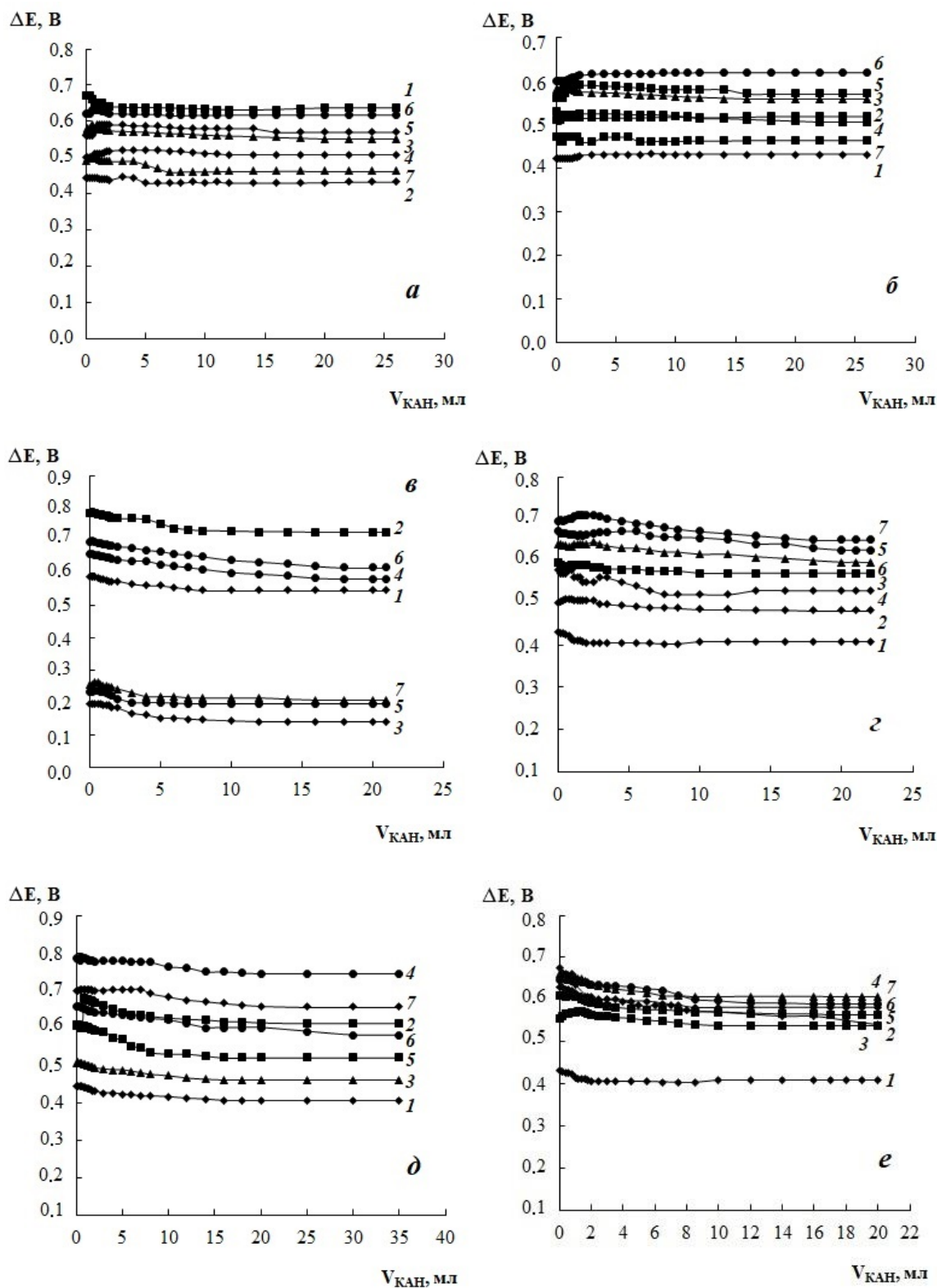


Рис. 4.2.3. Редокс-метричне титрування системи « M_1 – M_2 » водним розчином

КАН: *a* – «V–Se» (pH 0.0); *b* – «Se–V» (pH -0.5); *c* – «V–Cr» (pH 0.0);
d – «Cr–V» (pH 2.0); *e* – «Se–Cr» (pH -0.5); *f* – «Cr–Se» (pH 2.0). 1– M_1 , 2– M_2 ,
 3– $M_1:M_2=1:1$, 4– $M_1:M_2=5:1$, 5– $M_1:M_2=1:5$, 6– $M_1:M_2=10:1$, 7– $M_1:M_2=1:10$.

($C_M=C_{\text{КАН}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

З рис. 4.2.3. видно, що практичних змін ОВП в системах при внесенні відповідних обсягів водного розчину КАН не відбувається; можливі невеликі зміни початкових значень ОВП досліджуваних систем, пов'язані з різними мольними відносинами металів ($M_1:M_2$) та їх власними величинами ОВП.

Виконано редокс-метричне титрування систем «V(V)–Mn(VII)» (рис. 4.2.4., 4.2.5.), «Se(VI)–Mn(VII)» (рис. 4.2.6., 4.2.7.), «Cr(VI)–Mn(VII)» (рис. 4.2.8.) [14].

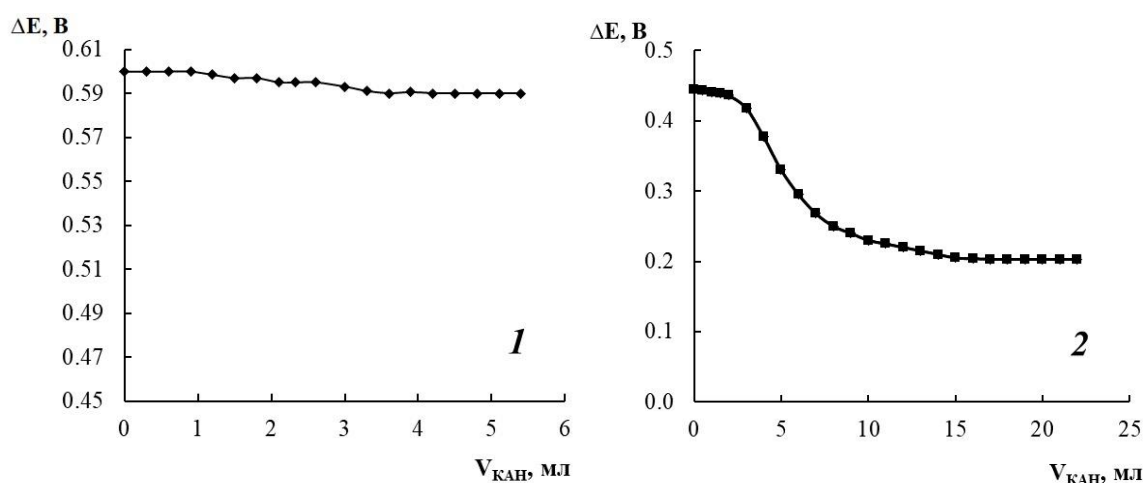


Рис. 4.2.4. Редокс-метричне титрування в системах «V(V)–КАН» (1) і «Mn(VII)–КАН» (2) при співвідношенні 1:3 і 1:1 відповідно (рН 0.0, 20 °С). ($C_M = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{KAN} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Взаємодія в системі «V(V)–КАН» за даних умов не протікає, тому що реакція протікає при нагріванні (80 °С). На рис. 4.2.4.(2) спостерігається зниження потенціалу системи, але *т.е.* виражена нечітко, що обумовлено не характерною кислотністю середовища для комплексоутворення Mn(VII) з КАН, а саме рН 2.0. Надлишок іонів водню дещо нівелює *т.е.* в редокс-системі, що досліджується, але все ж дозволяє проводити визначення іонів Mn(VII).

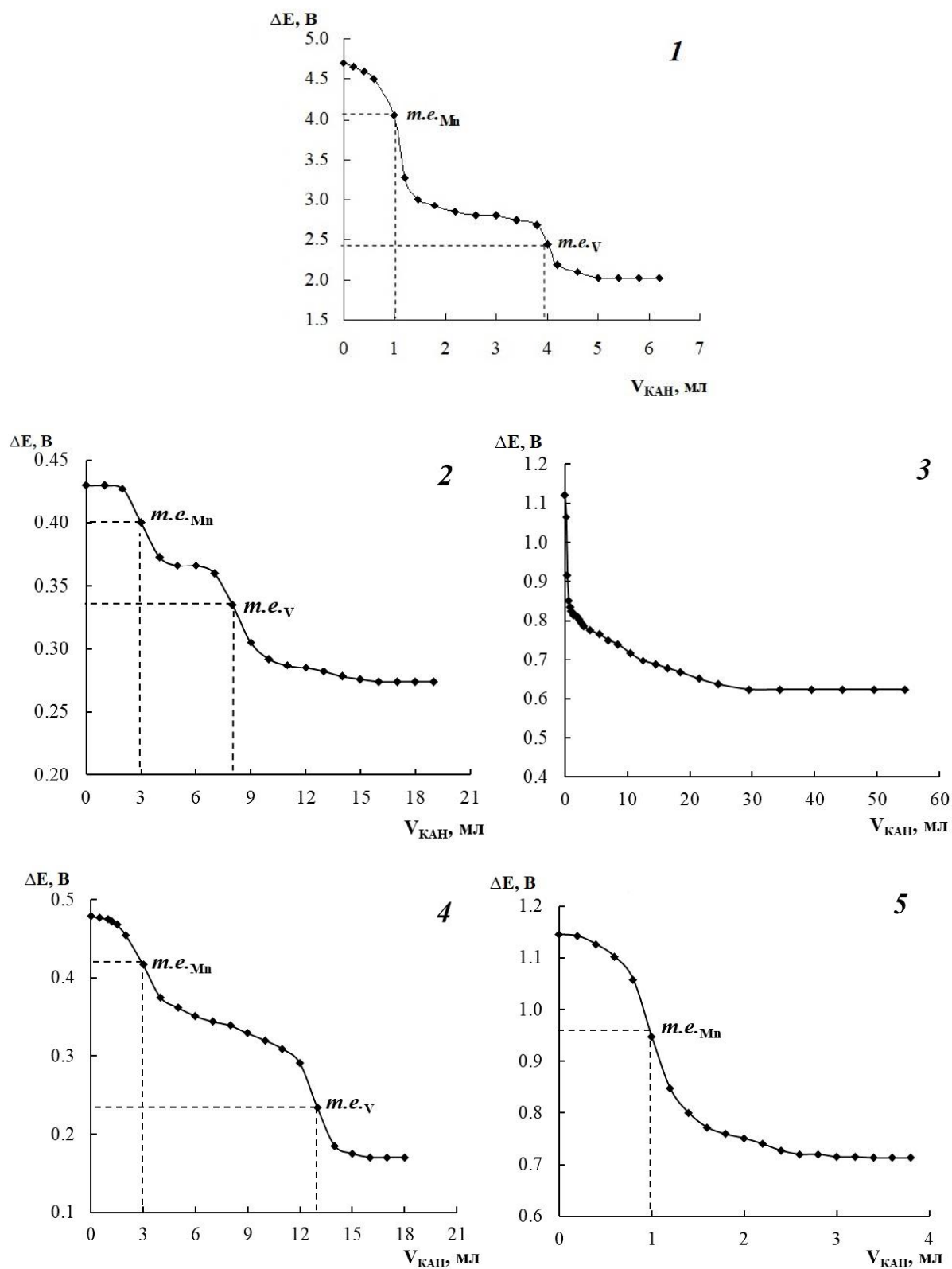


Рис. 4.2.5. Редокс-метричне титрування системи «V(V)–Mn(VII)» при різних співвідношеннях металів: **1** – 1:1; **2** – 1:5; **3** – 5:1; **4** – 10:1; **5** – 1:10 (рН 0.0, 20 °С). ($C_{\text{M}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{KAH}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

В даній системі відбувається двоступеневе титрування іонів Mn(VII) і іонів V(V) (**1**: $m.e._{\text{Mn}} - 1$ мл, $m.e._{\text{V}} - 4$ мл; **2**: $m.e._{\text{V}} - 3$ мл, $m.e._{\text{Mn}} - 8$ мл; **4**: $m.e._{\text{V}} - 3$ мл, $m.e._{\text{Mn}} - 13$ мл). Встановлено, що в даній багатокомпонентній системі відбувається редокс-реакція з КАН і між іонами Mn(VII) , для яких характерна $t^\circ = 20^\circ\text{C}$, і між іонами V(V) , для яких характерна $t^\circ = 80^\circ\text{C}$. На нашу думку, даний факт обумовлений наявністю іонів мангану, які сприяють «активації» редокс-системи « V(V) –КАН», що дозволяє проводити визначення іонів V(V) і Mn(VII) при їх сумісній присутності без нагрівання реакційної суміші.

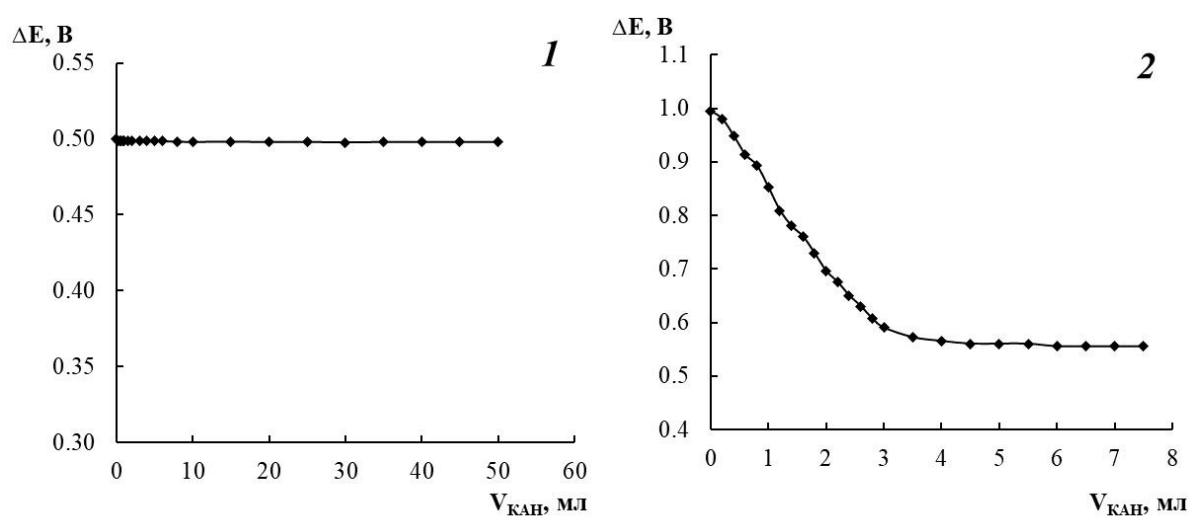


Рис. 4.2.6. Редокс-метричне титрування в системах « Se(VI) –КАН» (**1**) і « Mn(VII) –КАН» (**2**) при співвідношенні 1:4 і 1:1 відповідно ($\text{pH} - 0.5$, 20°C). ($C_{\text{M}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Взаємодія в досліджуваній системі « Se(VI) –КАН» за даних умов не протікає, тому що реакція селену з КАН протікає при нагріванні (80°C). На рис. 4.2.6.(2) спостерігається зниження потенціалу системи, але $m.e.$ виражена не чітко; оптимальне значення кислотності середовища комплексоутворення Mn(VII) з КАН дорівнює 2.0.

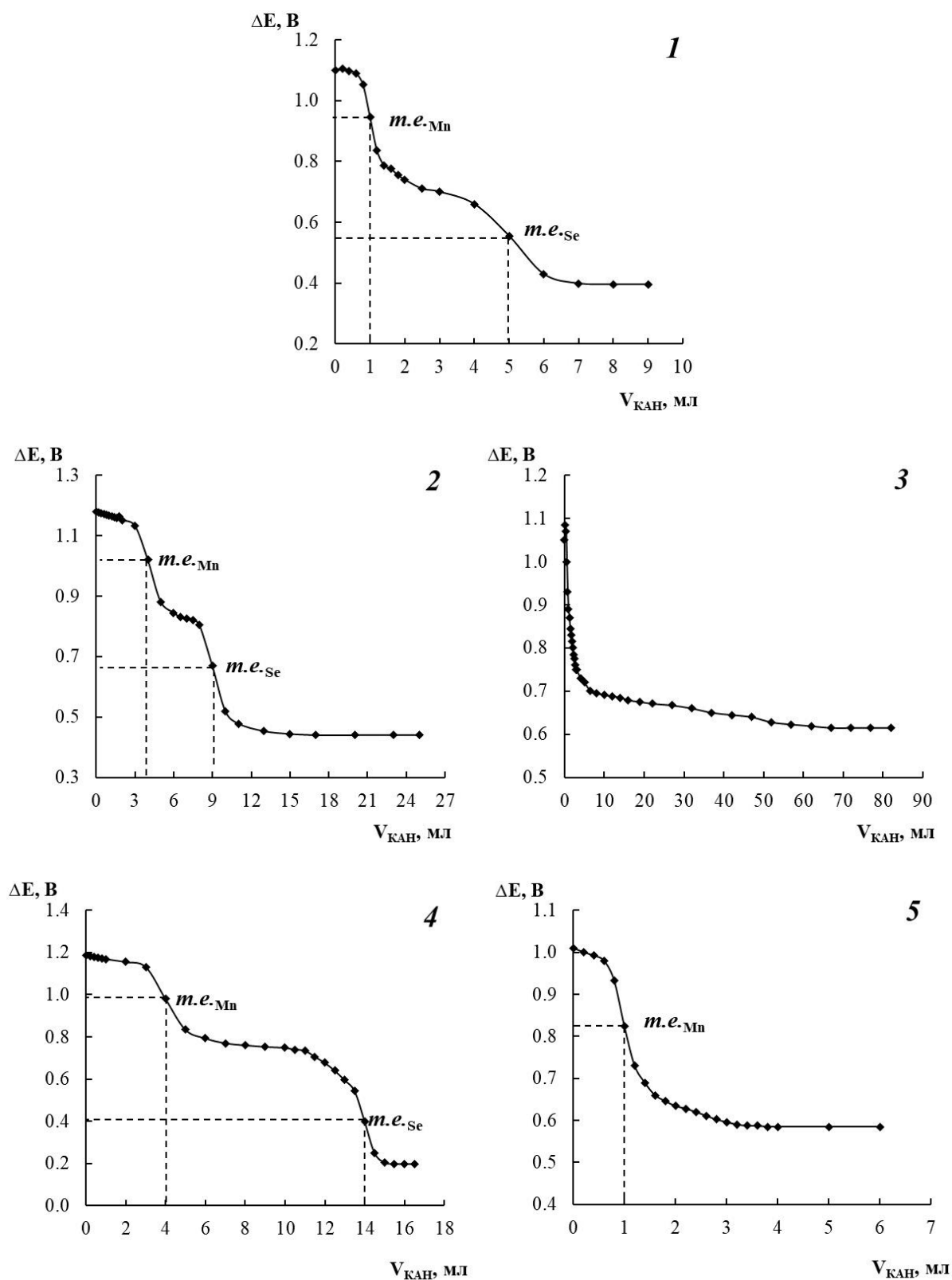


Рис. 4.2.7. Редокс-метричне титрування системи «Se(VI)–Mn(VII)» при різних співвідношеннях металів: **1** – 1:1; **2** – 1:5; **3** – 5:1; **4** – 1:10; **5** – 10:1 (рН -0.5, 20 °С). ($C_M = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

В даній системі відбувається двоступеневе титрування іонів Mn(VII) і іонів Se(VI) (**1**: $m.e._{\text{Mn}} - 1$ мл, $m.e._{\text{Se}} - 5$ мл; **2**: $m.e._{\text{Se}} - 4$ мл, $m.e._{\text{Mn}} - 9$ мл; **4**: $m.e._{\text{Se}} - 4$ мл, $m.e._{\text{Mn}} - 14$ мл). Взаємодія обумовлена надлишком іонів Mn(VII) , присутність яких значно підвищує загальний ОВП редокс-системи та, як наслідок, сприяє окисно-відновній взаємодії іонів Se(VI) з КАН без нагрівання.

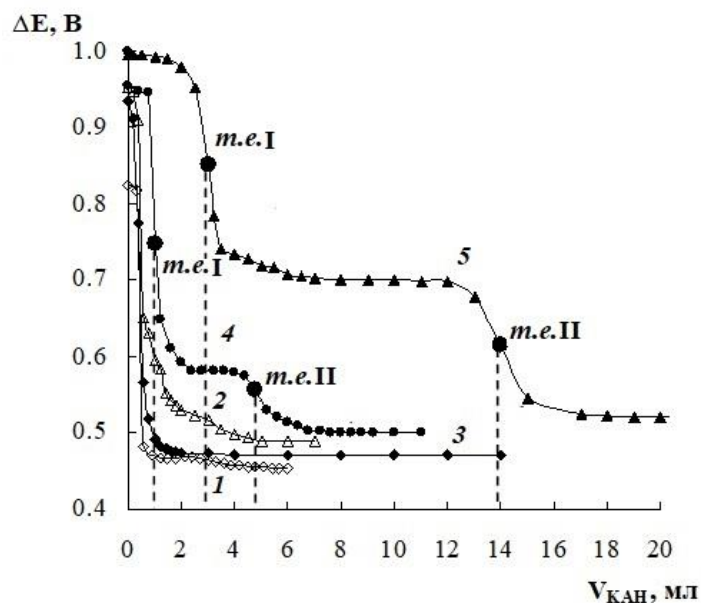


Рис. 4.2.8. Редокс-метричне титрування системи « Mn(VII) – Cr(VI) » водним розчином КАН при pH 2.0: **1**– $\text{Mn:Cr}=1:1$, **2**– $\text{Mn:Cr}=1:5$, **3**– $\text{Mn:Cr}=1:10$, **4**– $\text{Mn:Cr}=5:1$, **5**– $\text{Mn:Cr}=10:1$. ($C_{\text{M}}=C_{\text{КАН}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Аналіз ходу і форм кривих титрування свідчить про активуючу дію Mn(VII) на окисно-відновні здатності M_2 редокс-систем, що досліджуються, яка проявляється в наявності двох $m.e.$ на кривих титрування (криві 4 і 5), перша з яких ($m.e.I$) віднесена нами до взаємодії Mn(VII) з КАН, а друга ($m.e.II$) – до взаємодії останнього з M_2 . Причому активуюча здатність Mn(VII) , який має найбільший ОВП (1,51 В) у порівнянні з Cr(VI) , V(V) і Se(VI) (табл. 4.2.1), проявляється при помітному його надлишку (5:1; 10:1) по відношенню до кожного іону металу. В результаті такого впливу нами зафіксована взаємодія кожного окремо із зазначених металів з КАН при строго певних значеннях pH, яка можлива тільки при підвищених

температурах (табл. 4.1.1); в присутності ж іонів Mn(VII) всі зазначені іони металів реагують з КАН при кімнатній температурі. Однак слід зауважити, що важливим при цьому є створення кислотності середовища, характерне іону M_2 , що активується, тобто в разі системи «Mn(VII)–Cr(VI)» – pH 2; «Mn(VII)–Se(VI)» – pH -0.5; «Mn(VII)–V(V)» – pH 0.0.

На підставі результатів редокс-метричних досліджень водних розчинів металів з КАН відзначено, що взаємодія Mn(VII) з КАН можлива в інтервалі pH (-0.5 ÷ 2.0) в присутності навіть 10-кратного надлишку іонів V(V), Se(VI), Cr(VI). Виявлено активуючу дію іонів Mn(VII) на здатність до реакції іонів V(V), Se(VI) і Cr(VI) з КАН при оптимальних умовах кислотності середовища, характерних для кожного іона окремо, що дозволяє проводити їх визначення без необхідності нагрівання реакційної суміші на киплячій водяній бані, але для цього необхідний не менше 5-кратний надлишок Mn(VII). Показано, що вирішальні і важливі фактори, що впливають на взаємодію в системах « M_1 – M_2 –КАН», складають величина окисно-відновного потенціалу хімічної системи і кислотність середовища, значення яких оптимальні для кожного з металів.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Методом редокс-метричного титрування досліджено особливості взаємодії полівалентних іонів металів з кармоазіном. Відмічено, що помітне зниження потенціалу систем «М–КАН» з вираженою точкою еквівалентності на редокс-метричних кривих підтверджує окисно-відновний механізм взаємодії компонентів даних систем. Відмічено вплив наявності атомів кисню в складі іону металу-комплексоутворювача на кінетику взаємодії з кармоазіном.
2. Вивчено вплив йонів металів (Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V)) при їх сумісній присутності на окисно-відновну взаємодію в реакціях з кармоазіном. Встановлено, що в системах «V(V)–Se(VI)», «V(V)–Cr(VI)», «Cr(VI)–Se(VI)» при різних співвідношеннях, оптимальних значеннях pH та температурі 20 °C змін потенціалу систем не відбувається, що пов'язано з недотриманням температурного режиму (80 °C).
3. Знайдено, що взаємодія Mn(VII) з кармоазіном можливо в інтервалі pH (-0.5 ÷ 2.0) в присутності навіть 10-кратного надлишку іонів V(V), Se(VI), Cr(VI).
4. Виявлена активуюча дія іонів Mn(VII) на здатність до реакції іонів V(V), Se(VI) і Cr(VI) з кармоазіном за кімнатної температури.
5. Показано, що важливими факторами, які впливають на комплексоутворення в системах «M₁–M₂–КАН», є величини окисно-відновного потенціалу хімічної системи та кислотність середовища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Темердашев З.А. Потенциометрические сенсоры в анализе объектов окружающей среды. Учебное пособие / З.А. Темердашев, Т.Г. Цюпко, В.В. Перекотий, О.Б. Воронова. – Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2006. – 81 с.
2. Чеботарев А.Н. Компонентный состав и химико-аналитические характеристики редокс-систем при спектрофотометрическом определении ионов металлов переменной валентности / А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, С.В. Качан. // Вестн. Одес. нац. ун-та. Химия. – 2009. – Т.14, Вып. 11-12. – С. 23-47.
3. Чеботарёв А.Н. Комплексообразование в окислительно-восстановительной системе хром(VI) — 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 / А.Н. Чеботарёв, И.С. Ефимова, Е.М. Гузенко, Т.М. Щербакова. // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 7. – С. 7-12.
4. Чеботарёв А.Н. Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 в водном и водно-органических растворах / А.Н. Чеботарёв, И.С. Ефимова. // Методы и объекты хим. анализа. – 2009. – Т.4, № 1. – С. 11-17.
5. Dubenska L., Levytska H., Poperechna N. Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complexes with rare earths // Talanta. – 2001. – V.54, No.2 – P. 221-231.
6. Wang L.H. Studies on the voltammetric behavior of azo dyes and its determination in cosmetic products / L.H. Wang, H. Shu-Juan. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2010. – V.46. – P. 1414-1418.
7. Чеботарев А.Н. Окислительно-восстановительные особенности реакций комплексообразования Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V) с кармоaziном / А.Н. Чеботарев, Е.В. Рабошвиль, И.С. Ефимова. // Вестник ОНУ имени И.И. Мечникова, Химия. – 2012. – Т. 17, Вып. 4(44). – С. 61-69.

8. Єфімова І.С. Особливості електрохімічної поведінки 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолу-1 в окисно-відновних системах з меркурієм(II), хромом(VI), ванадієм(V), манганом(VII) та церієм(IV) / І.С. Єфімова, К.В. Рабошвіль, О.М. Чеботарьов. // Тез. доп. XII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2009». – 2009. – А15.
9. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. Кармоазин — редокс-реагент для спектрофотометрического определения хрома, ртути, марганца и церия в их высших степенях окисления / А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова. // Тез. докл. Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми „Аналітична хімія”. – 2009. – С. 55.
10. Чеботарев А.Н. Особенности комплексообразования в редокс-системе церий(IV)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 в растворах и её аналитические формы / А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова, М.Н. Хомутова. // Укр. хим. журн. – 2009. – 75, № 12 – С. 106-110.
11. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, В.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
12. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца / А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
13. Чеботарев А.Н. Комплексообразование в редокс-системе марганец(VII)—4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 / А.Н. Чеботарев, И.С. Ефимова. // Методы и объекты хим. анализа. – 2010. – Т.5, №3 – С. 172-178.
14. Рабошвіль К.В. Особливості редокс-метричної поведінки ванадію та селену при взаємодії з кармоазіном у присутності мангану / Рабошвіль К.В., Єфімова І.С., Кущинська Т.М., Чеботарьов О.М. // III наук.-практ. семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», 3-5 жовтня 2012.: тез. доп. – Львів, 2012 – С. 28-29.

РОЗДІЛ 5**ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ НОВИХ АНАЛІТИЧНИХ ФОРМ ДЛЯ
ВИЗНАЧЕННЯ ВАНАДІЮ, СЕЛЕНУ НА ОСНОВІ ПРОДУКТІВ ЇХ
ВЗАЄМОДІЇ З КАРМОАЗІНОМ В ОБ'ЄКТАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ****5.1. Визначення ванадію в об'єктах різної природи**

В якості об'єктів аналізу, що містять ванадій, обрано такі харчові продукти: квасоля, овес, пшениця, горох, гречка; фарм. препарат – полівітаміни VITRUM Century [1].

1. Квасоля (*Phaseolous vulgaris*) (Японська, Юбка, Кідні).

Вміст ванадію – 190-300 мкг/100 г

Хімічний склад (в 100 г): вода – 14%; білки – 2,1%; амінокислоти – 20599 мг, вітамін Е – 3.84 мг, вітамін В₆ – 0.9 мг, пантотенова кислота – 1.2 мг; макроелементи (мг): К – 1100, Са – 150, Si – 92, Mg – 103, Na – 40, S – 159, Р – 480, хлор – 58; мікроелементи (мкг): Al – 640, В – 490, Fe – 5940, Co – 18.7, Mn – 1340, Cu – 580, Мо – 39.4, Ni – 173.2, Se – 24.9, Ti – 150, Zn – 3210, Cr – 10, фтор – 44, йод – 12.1.

2. Овес (цільне зерно)

Вміст ванадію – 200-290 мкг/100 г

Хімічний склад (в 100 г): вода – 13.5%; білки – 10%; амінокислоти – 9294 мг, вітамін Е – 2.8 мг, вітамін В₆ – 0.26 мг, біотін – 15 мкг, пантотенова кислота – 1 мг; макроелементи (мг): К – 421, Са – 117, Si – 1000, Mg – 135, Na – 37, S – 96, Р – 361, Cl – 119; мікроелементи (мкг): Al – 1070, В – 274, Fe – 5530, Co – 8, Mn – 5250, Cu – 600, Мо – 39, Ni – 80.3, Sn – 32.6, Se – 23.8, Sr – 121, Ti – 172, Cr – 12.8, Zn – 3610, Zr – 61.4, I – 7.5, F – 117.

3. Пшениця (цільне зерно)

Вміст ванадію – 150-200 мкг/100 г

Хімічний склад (в 100 г): вода – 14.0 г, білки – 12.5 г, жири – 1.9 г, вуглеводи – 67.5 г, моно- і дісахариди – 2.1 г, крохмаль – 54, 9 г, волокна –

2.3 г, зола – 1.8 г; макроелементи (мг): Fe – 5.3, K – 325, Ca – 62, Si – 48, Mg – 114, Na – 21, S – 100, F – 368, Cl – 30; мікроелементи (мкг): Al – 1570, I – 11, Co – 5.4, Mn – 3700, Cu – 530, Mo – 42, Ni – 21.6, Ti – 52.8, F – 80, Sr – 203, Cr – 5.5, Zn – 2810.

4. Горох – сухі ядра (виробник ТОВ «Рідний продукт», Україна, Дніпропетровська область, смт. Ювілейне)

Вміст ванадію – 18.6-150 мкг/100 г

Хімічний склад (в 100 г): вода – 14%, білок – 23%, крохмаль – 46.5 г, клітковина – 5.7 г; макроелементи (мг): K – 873, Ca – 115, Mg – 107, Na – 69, P – 329, Fe – 9.4; мікроелементи (мкг): Al – 1180, B – 670, Co – 13.1, Mn – 1750, Cu – 750, Mo – 84.2, Ni – 246.6, Sn – 16.2, Se – 13.1, Sr – 80, Ti – 181, Zn – 3180, Cr – 9, Zr – 11.2, фтор – 30, йод – 5.1.

5. Гречка – цільне зерно (виробник ГП «УКРАГРОТРЕЙД», Україна, м. Алчевськ)

Вміст ванадію – 53-170 мкг/100 г

Хімічний склад (в 100 г): вода – 14%, білок – 11,6%, крохмаль – 54.9 г, клітковина – 10.8 г; макроелементи (мг): K – 530, Ca – 120, Mg – 258, Na – 40, P – 351, Fe – 16.7; мікроелементи (мкг): B – 730, Co – 3.6, Mn – 1760, Cu – 660, Ni – 38.5, Sr – 304, Ti – 90, Cr – 6, Zn – 2770, Zr – 26.2, йод – 5.1, фтор – 33.

6. Комплекс вітамінів та мінералів VITRUM Century (Юніфарм Інк., 350 П'ята Авеню, 6701, Нью-Йорк, 10118, США).

Вміст ванадію – 10 мкг

Склад однієї таблетки масою нетто 1.45 г: вітамін A – 6000 ME, E – 45 ME, B₁ – 1.5 мг, B₂ – 1.7 мг, B₆ – 3 мг, B₁₂ – 0.025 мг, K₁ – 0.010 мг; фолієва к-та – 0.2 мг, нікотинамід – 20 мг, біотін – 0.030 мг, пантотенова кислота 10 мг; мікроелементи (мг): Ca – 200, Cu – 2, P – 48, Fe – 9, Na – 344, Mg – 100, Zn – 15, Cr – 0.1, Mn – 2.5, Mo – 0.025, Ni – 0.005, K – 80, йод – 0.150, хлор – 72, Se – 0.020, Si – 0.010, B – 0.150.

Для порівняння і оцінки отриманих даних за змістом ванадію (V) в аналізованих зразках були обрані відомі ОР: 8-оксихінолін, N-бензоїл-N-фенілгідроксиамін (БФГА), пірокатехін, тайрон, 4-(2-піридилазо)-резоцин (ПАР), ксиленоловий оранжевий, 1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН) [2].

Експериментально встановлено, що взаємодія ванадію (V) з зазначеними ОР відбувалася тільки в стандартних розчинах ванадію. Однак його визначення в реальних зразках з використанням ОР виявилось неможливим. Провели спробу маскувати присутні іони в зразках, що досліджувались, за допомогою щавлевої і лимонної кислот і F-іону. Однак використання прийомів не дозволили проводити визначення ванадію в реальних зразках.

5.1.1. Методика пробопідготовки об'єктів в аналітичний зразок

Час, що витрачається на визначення елементів, в тому числі ванадію, в об'єктах різного природного походження лімітується процедурою їх попереднього перетворення в аналіт. Нижче наведені методики пробопідготовки деяких продуктів харчування (квасоля, овес, пшениця, горох, гречка) і фармацевтичного препарату (полівітамінний комплекс VITRUM Century), модифіковані з урахуванням природи і хімічного складу їх макрооснови.

Методика пробопідготовки квасолі в аналітичний зразок

Наважку ($m = 10$ г) повітряно-сухої проби квасолі подрібнювали в електричному млині і висушували в сушильній шафі до постійної маси при $t = 110-120$ °C протягом 30-60 хв., обзолювали при 250-300 °C і прожарювали в муфельній печі при 600 °C протягом 5 годин. Отриманий залишок розчиняли в 15 мл «царської горілки» при нагріванні на електроплитці. Отриманий істинний розчин переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

Методика пробопідготовки вівса в аналітичний зразок

Наважку ($m = 10$ г) повітряно-сухої проби вівса подрібнювали в електричному млині і висушували в сушильній шафі до постійної маси при $t = 110-120$ °С протягом 30-60 хв., обзолювали при 250-300 °С і прожарювали в муфельній печі при 600 °С протягом 5 годин. Отриманий залишок розчиняли в:

- 15 мл «царської горілки»;
- 10 мл суміші кислот $H_2SO_{4(конц)}$ та $HNO_{3(конц)}$ (1:1.5)

при нагріванні на електроплитці. Отриманий істинний розчин переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

Методика пробопідготовки пшениці в аналітичний зразок

Наважку ($m = 10$ г) повітряно-сухої проби пшениці подрібнювали в електричному млині і висушували в сушильній шафі до постійної маси при $t = 110-120$ °С протягом 30-60 хв., обзолювали при 250-300 °С і прожарювали в муфельній печі при 600 °С протягом 5 годин. Отриманий залишок розчиняли у:

- 25 мл «царської горілки»;
- 40 мл суміші кислот $H_2SO_{4(конц)}$ та $HNO_{3(конц)}$ (1:1), порціями по 10 мл

при нагріванні на електроплитці. Отриманий істинний розчин переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

Методика пробопідготовки гороху в аналітичний зразок

Наважку ($m = 5$ г) повітряно-сухої проби гороху подрібнювали в електричному млині і висушували в сушильній шафі до постійної маси при $t = 110-120$ °С протягом 30-60 хв., обзолювали при 250-300 °С і прожарювали в муфельній печі при 600 °С протягом 5 годин. Отриманий залишок розчиняли у:

- 20 мл «царської горілки» порціями по 5 мл;
- 40 мл суміші $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{конц})}$ та $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ (1:1), порціями по 10 мл;
- 30 мл суміші $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ (1:1), порціями по 10 мл

при нагріванні на електроплитці. Отриманий істинний розчин переносили в мірну колбу, доводили об'єм дистильованою водою до 50 мл та перемішували.

Методика пробопідготовки гречки в аналітичний зразок

Наважку ($m = 5$ г) повітряно-сухої проби гречки подрібнювали в електричному млині і висушували в сушильній шафі до постійної маси при $t = 110\text{-}120$ °C протягом 30-60 хв., обзолювали при 250-300 °C і прожарювали в муфельній печі при 600 °C протягом 5 годин. Отриманий залишок розчиняли у:

- 40 мл суміші $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{конц})}$ та $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ (1:1), порціями по 10 мл;
- 40 мл суміші $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ (1:1), порціями по 10 мл

при нагріванні на електроплитці. Отриманий істинний розчин переносили в мірну колбу, доводили об'єм дистильованою водою до 50 мл та перемішували.

Методика пробопідготовки полівітамінів (VITRUM Energy) в аналітичний зразок

Таблетку препарату ($m = 1.45$ г) розтирали у фарфоровій ступці, отриманий порошок переносили у фарфоровий тигель, обзолювали при 250-300 °C та прожарювали у муфельній печі при 600 °C протягом 3-4 годин та розчиняли у 15 мл «царський горілки» при нагріванні на електроплитці. Отриманий істинний розчин переносили в мірну колбу, доводили об'єм дистильованою водою до 50 мл та перемішували.

Загальна методика пробопідготовки харчових продуктів і полівітамінного комплексу, що містять ванадій в аналітичний зразок наведена у схемі 5.1.1 [3]:

Основні етапи пробопідготовки ванадійвмісних об'єктів



5.1.2. Методика спектрофотометричного визначення ванадію (V) в харчових продуктах і полівітаміному комплексі

Побудова градуювального графіку. Для побудови градуювального графіку в термостійкі стакани ємністю 50 мл вносили певні обсяги стандартного розчину ванадію, підкислені H_2SO_4 до рН 0.0, відповідні кількості розчину КАН, коректували значення кислотності середовища. Отримані реакційні розчини розташовували в мікрохвильовій пічі (частота випромінювання 2450 МГц) на 6 хвилин. Після охолодження розчини переносили в мірні колби на 50 мл, вводили 25 об.% етанолу для стабілізації отриманих КС, доводили об'єм до мітки дистильованою водою і перемішували. Оптичну густину отриманих розчинів реєстрували в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 250 \div 700$ нм по відношенню до розчину КАН.

Методика виконання вимірювань. В хімічний стакан на 50 мл додавали 10 мл підготовленого, як зазначено вище, розчину аналіту, підкислюють до рН 0.0 за допомогою H_2SO_4 , вводили 5 мл КАН ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) і коректували значення кислотності. Отримані розчини розташовували в мікрохвильову піч

на 6 хв, охолоджували, переносили в мірну колбу на 50 мл, додавали 12.5 мл етанолу, розбавляли до мітки дистильованою водою і перемішували. Оптичну густину вимірювали при $\lambda = 365$ нм по відношенню до розчину КАН, а концентрацію ванадію в аналізованих зразках визначали методом градувального графіка і методом «введено–знайдено».

Пропоновані методики визначення ванадію з КАН використовували при аналізі деяких продуктів харчування і полівітамінному комплексі [4, 5]. Результати визначення ванадію і його середньостатистичний вміст у відповідних матеріалах [6] представлені в табл. 5.1.1. Правильність отриманих результатів контролювали методом «введено–знайдено».

Таблиця 5.1.1.

Результати спектрофотометричного визначення ванадію в харчових продуктах і полівітамінному комплексі (n=5, P=0.95)

Об'єкт аналізу (вміст V, мкг/100 г)	Супутні іони	Введено, мкг	Знайдено, мкг/100 г	S _г , %
Квасоля (190 – 300)	K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Mn , Cl, Al, B, Fe, Co, Cu, Mo, Ni, Ti, Zn, Cr , F	-	202 ± 15	6.1
		50	251 ± 12	3.9
Овес (200 – 290)	Fe, K, Ca, Si, Mg, Na, Mn , S, F, Cl, Al, B, I, Co, Cu, Mo, Ni, Sn, Ti, F, Cr , Sr, Se , Zn, Zr	-	212 ± 16	5.9
		50	260 ± 11	3.3
Пшениця (150 – 200)	Fe, K, Ca, Si, Mg, Na, Mn , S, F, Cl, Al, I, Co, Cu, Mo, Se , Ni, Ti, F, Cr , Sr, Zn	-	152 ± 10	5.4
		50	204 ± 12	4.6
Горох (18,6 – 150)	K, Ca, Mg, Na, P, Fe, Mn , Al, B, Co, Cu, Mo, Ni, Sn, Sr Ti, Zn, Cr , Zr, Se , F, I	-	134 ± 2	1.1
		50	185 ± 10	4.5
Гречка (53 – 170)	K, Ca, Mg, Na, Mn , P, Fe B, Co, Cu, Ni, Sr, Ti, Zn, Cr , Zr, I, F	-	83 ± 1	1.2
		50	131 ± 3	2.0
Полівітаміни VITRUM Century (10 мкг/1 табл)	Ca, Cu, P, Fe, Na, Mg, Zn, Mo, Ni, K, I, Cl, Mn , Se , Cr	-	9,6± 0,3	2.4
		5	14,2 ± 0,5	2.9

Як видно з таблиці 5.1.1., результати, отримані за методом градувального графіка і «введено–знайдено», корелюють між собою і входять в діапазон реального вмісту ванадію в об'єктах, які досліджувались, що свідчить про відсутність систематичних помилок і правильність отриманих даних. Встановлено, що впливу на цільову реакцію не роблять іони Mn, Cr і Se, супутні ванадію в аналізованих зразках. Пов'язано це з тим, що однією з необхідних і важливих умов взаємного окиснення-відновлення іону металу з КАН є величина ОВП їх редокс-пари і строго певне значення рН комплексоутворення, що в свою чергу виключає можливість його реакції з супутніми ванадію компонентами. Тому присутність іонів, які входять до складу аналізованих об'єктів, не заважають визначенню ванадію і не впливають на правильність отриманих результатів.

Запропонована нами нова аналітична форма на основі комплексної сполуки КАН з ванадієм (V) дозволила розробити досить просту і надійну методику спектрофотометричного визначення ванадію в деяких продуктах харчування (квасоля, овес, пшениця, горох, гречка) і фармацевтичному препараті (полівітамінний комплекс VITRUM Century) в діапазоні визначаємих концентрацій $0,26 \div 1,79$ мкг/мл. Встановлено, що визначенню не заважають іони, що формують мікро- та макросостав аналізованих об'єктів.

5.2. Визначення селену в об'єктах різної природи

В якості об'єктів аналізу на вміст селену обрано такі харчові продукти – горіх бразильський, гриб білий, м'якоть кокосу; лікарські трави – пижмо, кореневища валеріани; фарм. препарат – полівітаміни VITRUM Century [6, 7].

1. Горіх бразильський

Вміст селену – 1300-2000 мкг/100 г

Хімічний склад (в 100 г): вода – 4.3 г, білки – 13.6 г, жири – 66.8 г, вуглеводи – 3.6 г, клітковина – 8.1 г; макроелементи (мг): К – 645, Са – 132, Mg – 160, Na – 2, Cl – 57, P – 675; мікроелементи (мкг): Fe – 3400, I – 0.1, Mn – 600, Cu – 1300, Zn – 400, F – 120.

2. Гриб білий (суха маса)

Вміст селену – 50-140 мкг/100 г повітряно-сухої маси

Хімічний склад (в 100 г): вода – 89.4 г, білки – 3.7 г, жири – 1.7 г, вуглеводи – 3.4 г, клітчатка – 2.3 г; макроелементи (мг): К – 470, Са – 25, Mg – 15, Na – 6, P – 90; мікроелементи (мкг): Fe – 5200, Co – 6, Mn – 230, F – 60, Zn – 330.

3. М'якоть кокосу (стружка) (Виробник: фірма “МОДІ”, Україна, Закарпатська область, с. Великі Лази).

Вміст селену – 10-16 мкг/100 г

Хімічний склад (в 100 г): вода – 44.6 г, білки – 3.9 г, жири – 36.5 г; макроелементи (мг): К – 380, Са – 43, Si – 1000, Mg – 39, Na – 35, S – 0.044, P – 95, хлор – 120; мікроелементи (мкг): Fe – 2250, I – 1.2, Mn – 1310, Cu – 320, Zn – 780, F – 10.

4. Пижмо (квіти)

Вміст селену – 6-8.5 мкг/100 г повітряно-сухої маси

Хімічний склад (в 100 г): ефірні масла – 0.8%; макроелементи (мг): К – 3250, Са – 650, Mn – 380, Fe – 100; мікроелементи (мкг): Mg – 220, Cu – 550, Zn – 710, Co – 1, Al – 2, Ni – 510, B – 688.

5. Корневища валериани (Rhizomata cum radicibus Valerianae) – аптечний зразок (Виробник: ЗАО «Віола», Україна, м. Запоріжжя)

Вміст селену – 2.89 мкг/100 г

Хімічний склад (в 1 г): зола – 5.99%; макроелементи (мг): К – 7.8, Са – 2.1, Mg – 1.8, Fe – 0.5; мікроелементи (мкг): Co – 8, Mn – 0.2, Cu – 0.12,

Zn – 0.36, Cr – 0.13, Al – 0.41, Ba – 0.27, V – 0.19, Ni – 0.66, Sr – 0.06, Pb – 0.02, йод – 0.12, B – 8.8.

5.2.1. Методика пробопідготовки об'єктів в аналітичний зразок

Відомо, що час, який витрачається на визначення цільового елементу в об'єктах різного природного походження, лімітується процедурою їх попереднього перетворення в аналіт. Нижче наведені методики пробопідготовки зазначених вище аналізованих об'єктів, модифіковані з урахуванням природи і хімічного складу їх макрооснови.

Пробопідготовку досліджуваних об'єктів проводили мокрим озоленням з використанням концентрованих кислот згідно з рекомендаціями [8-11].

Методика пробопідготовки горіху бразильського в аналітичний зразок

Наважку ($m = 10$ г) проби горіхів подрібнювали у фарфоровій ступці. Попередньо екстрагували жири діетиловим ефіром, та переносили наважку у плоскодонну колбу. Потім в колбу вносили 20 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, витримували 30-40 хв., вносили 3-4 скляних кульки для рівномірного кипіння, закривали скляною грушоподібною пробкою та повільно нагрівали, поступово збільшуючи температуру (не більше $105\text{ }^{\circ}\text{C}$), упарюючи об'єм кислоти до 5-7 мл.

Колбу охолоджували, вносили 10 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та знову упарювали до об'єму 5-7 мл. Процедуру повторювали 2-3 рази. В охолоджену колбу вносили 20 мл $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{конц})}$, повільно нагрівали. Процедуру повторювали до моменту, поки розчин не стане прозорим.

Для видалення залишків кислот в охолоджену колбу додавали 20 мл води і кип'ятили 10 хв. до моменту зникнення білої пари, потім охолоджували. Додавання води і нагрівання повторювали ще двічі. Отриманий прозорий розчин після охолодження переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

Методика пробопідготовки гриба білого в аналітичний зразок

Наважку ($m = 30$ г) повітряно-сухої проби грибів подрібнювали в електричному млині і переносили у плоскодонну колбу, додаючи 50 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, та витримували 30-40 хв. Потім в колбу вносили 3-4 скляних кульки для рівномірного кипіння, закривали скляною грушоподібною пробкою та повільно нагрівали, поступово збільшуючи температуру (не більше $105\text{ }^{\circ}\text{C}$), упарюючи об'єм кислоти до 5-7 мл.

Колбу охолоджували, вносили 10 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та знову упарювали до об'єму 5-7 мл. Процедуру повторювали 2-3 рази. В охолоджену колбу вносили 10 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, 5 мл $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ та 5 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$ та упарювали вміст колби до об'єму 5-7 мл. Колбу охолоджували, додавали 5 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та 2 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$, повільно нагрівали та упарювали вміст колби до об'єму 3-5 мл. Процедуру повторювали 2 рази.

Для видалення залишків кислот в охолоджену колбу додавали 20 мл води і кип'ятили 10 хв. до моменту зникнення білої пари, потім охолоджували. Додавання води і нагрівання повторювали ще двічі. Отриманий прозорий розчин після охолодження переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

Методика пробопідготовки стружки кокосу в аналітичний зразок

Наважку ($m = 40$ г) проби кокосової стружки переносили у плоскодонну колбу, додавали 60 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та витримували 60 хв. Потім в колбу вносили 3-4 скляних кульки для рівномірного кипіння, закривали скляною грушоподібною пробкою та повільно нагрівали, поступово збільшуючи температуру (не більше $105\text{ }^{\circ}\text{C}$), упарюючи об'єм кислоти до 10-15 мл.

Колбу охолоджували, вносили 20 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та знову упарювали до об'єму 7-10 мл. Процедуру повторювали 2-3 рази. В охолоджену колбу вносили 40 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, 20 мл $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ та 16 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$ та упарювали вміст колби до об'єму 10-15 мл. Колбу охолоджували, додавали 20 мл H_2O ,

2 мл $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ та 5 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$ та повільно нагрівали. Процедuru повторювали до моменту, поки розчин не став прозорим.

Для видалення залишків кислот в охолоджену колбу додавали 20 мл води і кип'ятили 10 хв. до моменту зникнення білої пари, потім охолоджували. Додавання води і нагрівання повторювали ще двічі. Отриманий прозорий розчин після охолодження переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

Слід відзначити, що при розкладанні проб кокосу, які містять значну кількість природних жирів, необхідно проводити їх попереднє екстракційне вилучення. До наважки вносили 40-50 мл діетилового ефіру та екстрагували олії. Процедuru екстракції повторювали 3-4 рази.

Методика пробопідготовки пижмо (квіти) в аналітичний зразок

Наважку ($m = 40$ г) повітряно-сухої проби квітів пижмо переносили у плоскодонну колбу, додавали 60 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та витримували 60 хв. Потім в колбу вносили 3-4 скляних кульки для рівномірного кипіння, закривали скляною грушоподібною пробкою та повільно нагрівали, поступово збільшуючи температуру (не більше 105°C), упарюючи об'єм кислоти до 10-15 мл.

Колбу охолоджували, вносили 20 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та знову упарювали до об'єму 7-10 мл. Процедuru повторювали 2-3 рази. В охолоджену колбу вносили 40 мл $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{конц})}$, повільно нагрівали. Процедuru повторювали до моменту, поки розчин не стане прозорим.

Для видалення залишків кислот в охолоджену колбу додавали 20 мл води і кип'ятили 10 хв. до моменту зникнення білої пари, потім охолоджували. Додавання води і нагрівання повторювали ще двічі. Отриманий прозорий розчин після охолодження переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

Слід відзначити, що при розкладанні проб квітів пижмо, які містять значну кількість природних жирів, необхідно проводити їх попереднє

екстракційне вилучення. До наважки вносили 40-50 мл діетилового ефіру та екстрагували олії. Процедуру екстракції повторювали 3-4 рази.

Методика пробопідготовки кореневищ валеріани в аналітичний зразок

Наважку ($m = 60$ г) повітряно-сухої проби кореневищ валеріани подрібнювали в електричному млині і переносили у плоскодонну колбу, додавали 120 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та витримували 60 хв. Потім в колбу вносили 3-4 скляних кульки для рівномірного кипіння, закривали скляною грушоподібною пробкою та повільно нагрівали, поступово збільшуючи температуру (не більше 105°C), упарюючи об'єм кислоти до 20-30 мл.

Колбу охолоджували, вносили 30 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та знову упарювали до об'єму 7-10 мл. Повторюють процедуру 2-3 рази. В охолоджену колбу вносили 50 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, 25 мл $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ та 20 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$, повільно нагрівали. Охолоджували до кімнатної температури, та в разі утворення осаду додавали 5 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та 2 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$, та знову нагрівали до білих парів і кип'ятили до повного розчинення осаду.

Для видалення залишків кислот в охолоджену колбу додавали 20 мл води і кип'ятили 10 хв. до моменту зникнення білої пари, потім охолоджували. Додавання води і нагрівання повторювали ще двічі. Отриманий прозорий розчин після охолодження переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

Методика пробопідготовки полівітамінного комплексу (VITRUM Energy) в аналітичний зразок

Таблетку препарату ($m = 1.45$ г) розтирали у фарфоровій ступці, отриманий порошок переносили у колбу К'ельдаля з пробкою, додавали 10 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та залишали на 15 хв. Потім в колбу вносили 3-4 скляних кульки для рівномірного кипіння та повільно нагрівали, поступово збільшуючи температуру (не більше 105°C), упарюючи об'єм кислоти до 3-5 мл.

Колбу охолоджували, вносили 10 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, упарювали до 3-5 мл та охолоджували. Повторювали процедуру 2-3 рази. Потім вносили 20 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, 10 мл $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ та 8 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$, повільно нагрівали та упарювали вміст колби до об'єму 3-5 мл.

Для видалення залишків кислот в охолоджену колбу додавали 20 мл води і кип'ятили 10 хв. до моменту зникнення білої пари, потім охолоджували. Додавання води і нагрівання повторювали ще двічі. Отриманий прозорий розчин після охолодження переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

Загальна методика пробопідготовки харчових продуктів, лікарських трав і полівітамінного комплексу, що містять селен в аналітичний зразок наведена у схемі 5.2.1:

Схема 5.2.1.

Основні етапи пробопідготовки селенвмісних об'єктів



На підставі проведених досліджень розроблена спектрофотометрична методика визначення загального вміст селену у вигляді селену (VI).

5.2.2. Методика спектрофотометричного визначення селену (VI) в харчових продуктах, лікарських травах і полівітамінному комплексі

Побудова градуувального графіку. Для побудови градуувального графіку в термостійкі стакани ємністю 50 мл вносили: задані обсяги стандартного розчину Se(VI), підкислені H_2SO_4 до pH -0.5; певні кількості розчину КАН згідно із стехіометричним складом КС; коректували значення кислотності середовища реакційних розчинів і розташовували в мікрохвильову піч (частота випромінювання 2450 МГц) на 9 хв. Після охолодження розчини переносили в мірні колби на 50 мл, вводили 25 об.% етанолу для стабілізації отриманого КС, доводили об'єм до мітки дистильованою водою. Оптичну густину розчинів реєстрували в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 250 \div 700$ нм по відношенню до стандартного розчину КАН.

Методика кількісних вимірів. В хімічний стакан вносили розчин відповідного аналіту, отриманого, як зазначено вище, підкислювали 2.5 М H_2SO_4 (pH -0.5), вводили розчин КАН. Отримані реакційні розчини піддавали впливу мікрохвильового випромінювання, охолоджували, переносили в мірну колбу, додавали етанол, розбавляли до мітки дистильованою водою. Оптичну густину вимірювали при $\lambda = 370$ нм по відношенню до розчину КАН, а концентрацію селену в аналізованих зразках визначали за градуувальним графіком.

Результати визначення селену і його середньостатистичний вміст у відповідних матеріалах представлені в табл. 5.2.1. Правильність визначення селену перевіряли методом «введено—знайдено», а також в якості об'єкта, що містить відомий (стандартний) вміст селену (20 мкг/табл), використовували полівітаміни VITRUM Century (Регістр. свідот. МОЗ України № П.02.03/0598) [12].

Результати, отримані за градувальним графіком і методом «введено– знайдено», корелюють між собою і входять в діапазон реального вмісту селену в досліджуваних об'єктах, що свідчить про правильність отриманих результатів. Підтвердженням цього служать і результати визначення селену в полівітамінному комплексі VITRUM Century зі стандартним вмістом елементу.

Таблиця 5.2.1.

Результати спектрофотометричного визначення селену в харчових продуктах і полівітамінному комплексі (n=5, P=0.95)

Об'єкт аналізу (вміст Se, мкг/100 г)	Супутні іони	Введено, мкг	Знайдено, мкг/100 г	S _r , %
Горіх бразильський (1300–2000)	K, Ca, Mg, Mn , Na, Cl, P, Fe, I, Cu, Zn, F	-	1406±124	7.1
		100	1553±112	5.8
Гриб білий (суха маса) (50–140)	K, Ca, Mg, Mn , Na, P, Fe, Co, F, Zn	-	132±7	5.1
		50	185±8	3.3
М'якоть кокосу (стружка) (10–16)	K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, Mn , Fe, I, Cu, Zn, F	-	14.5±1.0	5.7
		5	19.8±1.1	4.4
Пижмо (квіти) (6–8,5)	K, Ca, Fe, Mg, Mn , Cu, Zn, Co, Al, Ni, B	-	7.3±0.2	2.7
		5	12.5±0.5	3.5
Валеріана (кореневища) (2,89)	K, Ca, Mg, Mn , Fe, Co, Cu, Zn, V , Al, Ba, Ni, Sr, Cr , Pb, B	-	2.6±0.1	1.7
		5	7.8±0.4	4.1
Полівітаміни VITRUM Century (20 мкг/1 табл)	Ca, Cu, P, Fe, Mn , Na, Mg, Zn, Cr , Mo, V , Ni, K, I, Cl	-	18.2±0.6	2.8
		10	28.7±1.1	3.1

На основі комплексної сполуки селену з КАН запропонована нова аналітична форма його спектрофотометричного визначення в деяких продуктах харчування рослинного походження, лікарських травах і

полівітамінному комплексі. Показано, що визначенню селену не заважають іони, що формують макро- і мікросклад аналізованих об'єктів. Дана спектрофотометрична методика, що відрізняється простотою, високою селективністю і надійністю виконання, прийнятна для об'єктів аналізу з наступними хіміко-аналітичними характеристиками: висока контрастність ($\Delta\lambda = 160$ нм), молярний коефіцієнт світлопоглинання ($\epsilon_{370} = 1.0 \cdot 10^4$), який не змінюється протягом тривалого часу (більше тижня), і широкий діапазон визначення концентрацій ($1.58 \div 12.64$ мкг/мл).

5.3. Методика визначення ванадію і селену при сумісній присутності в рослинних об'єктах

У даному розділі представлені результати спектрофотометричного визначення мікрокілкоостей ванадію та селену при спільній присутності в рослинних об'єктах (овес, пшениця). Незважаючи на біологічну цінність, при підвищених концентраціях зазначені метали можуть негативно впливати на живі організми в різній мірі [13], тому контроль над їх вмістом в продуктах рослинного походження є актуальним завданням. Як чутливий і селективний редокс-реагент використовували КАН. Вихідні проби аналізованих об'єктів піддавали мокрій мінералізації, згідно методикам наведеним нижче.

Методика пробопідготовки вівса в аналітичний зразок для визначення ванадію та селену

Наважку ($m = 30$ г) проби вівса подрібнювали в електричному млині і переносили у плоскодонну колбу. Потім в колбу вносили 20 мл HNO_3 (конц) і витримували 15 хв., вносили 2-3 скляних кульки для рівномірного кипіння, закривали грушовидною скляною пробкою і повільно нагрівали, поступово збільшуючи температуру (не більше 105°C), упарюючи об'єм кислоти до 5-7 мл.

Колбу охолоджували, вносили 20 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та знову упарювали до об'єму 5-7 мл. Процедуру повторювали 3 рази. В охолоджену колбу вносили 20 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, 10 мл $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, 8 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$, повільно нагрівали. Вміст колби упарювали до об'єму близько 5 мл, не допускаючи утворення коричневого забарвлення розчину. Колбу охолоджували до кімнатної температури, додавали 10 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ і 4 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$ і знову нагрівали до появи білої пари. Процедуру повторювали до моменту, поки розчин не стане прозорим.

Для видалення залишків кислот в охолоджену колбу додавали 20 мл води і кип'ятили 10 хв. до моменту зникнення білої пари, потім охолоджували. Додавання води і нагрівання повторювали ще двічі. Отриманий прозорий розчин після охолодження переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

Методика пробопідготовки пшениці в аналітичний зразок для визначення ванадію та селену

Наважку ($m = 50$ г) проби пшениці подрібнювали в електричному млині і переносили у плоскодонну колбу. Потім в колбу вносили 50 мл азотної кислоти і витримували 30 хв. , вносили 2-3 скляних кульки для рівномірного кипіння, закривали грушовидною скляною пробкою і повільно нагрівали, поступово збільшуючи температуру (не більше 105°C), упарюючи об'єм кислоти до 10-15 мл.

Колбу охолоджували, вносили 10 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ та знову упарювали до об'єму 5-7 мл. Процедуру повторювали 3 рази. В охолоджену колбу вносили 20 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$, 10 мл $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, 8 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$, повільно нагрівали. Колбу охолоджували до кімнатної температури, додавали 10 мл $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ і 4 мл $\text{HClO}_{4(\text{конц})}$ і знову нагрівали до появи білої пари. Процедуру повторювали до моменту, поки розчин не стане прозорим.

Для видалення залишків кислот в охолоджену колбу додавали 20 мл води і кип'ятили 10 хв. до моменту зникнення білої пари, потім охолоджували. Додавання води і нагрівання повторювали ще двічі.

Отриманий прозорий розчин після охолодження переносили в мірну колбу на 50 мл, розбавляли дистильованою водою до мітки і перемішували.

В отриманому аналітичному зразку визначали ванадій та селен, з урахуванням оптимальних умов взаємодії з КАН без попереднього їх розділення і відділення елементів макрооснови [14]. Результати спектрофотометричного визначення наведені в табл. 5.3.1. [15]

Таблиця 5.3.1.

Результати спектрофотометричного визначення ванадію та селену в рослинних об'єктах (n=3, P=0.95)

Визначуваний компонент	Об'єкт (вміст М, мкг/100 г)	Знайдено $\bar{x} \pm \Delta x$, мкг/мл	Sr, %
V(V)	Овес (200-290)	$212.4 \pm 15.6^*$	5.9
		$210.2 \pm 8.4^{**}$	3.2
	Пшениця (150-200)	$152.0 \pm 11.3^*$	6.0
		$151.8 \pm 8.3^{**}$	4.4
Se(VI)	Овес (20-25)	$21.6 \pm 1.8^*$	6.7
		$20.8 \pm 0.9^{**}$	3.5
	Пшениця (10-20)	$10.9 \pm 0.9^*$	6.3
		$10.7 \pm 0.5^{**}$	4.0

* – знайдено за градувальним графіком; ** – знайдено атомно-абсорбційним методом

Результати свідчать, що присутність іонів K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, Al, B, Fe, Co, Cu, Mo, Ni, Ti, Zn, F, I, Mn, Cr, а також V, Se, які входять до складу зазначених об'єктів, не заважають визначенню цільового іону металу з КАН і не впливають на правильність отриманих результатів [16]. В цілому, слід зазначити, що КАН є досить чутливим і селективним редокс-реагентом при визначенні V(V) і Se(VI) в різних за складом об'єктах природного походження [17].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. На основі продуктів взаємодії ванадію (V) та селену (VI) з кармоазіном запропоновані нові аналітичні форми, які покладено в основу розробки простих і експресних спектрофотометричних методик їх визначення в деяких продуктах харчування рослинного походження, лікарських травах і полівітаміному комплексі. Показано, що використання органічного реагенту кармоазину дозволяє визначати ванадій (V) ($0.26 \div 1.79$ мкг/мл) та селен (VI) ($1.58 \div 12.64$ мкг/мл) в присутності іонів, що формують макро- і мікросостав аналізованих об'єктів.
2. Для кількісного визначення ванадію (V) (в квасолі, овсі, пшениці, гороху, гречці, полівітамінному комплексі) та селену (VI) (в горіхах бразильських, грибах білих, кокосі, квітах пижмо, валеріані, полівітамінному комплексі) модифіковані методики пробопідготовки аналізованих зразків з урахуванням природи і хімічного складу їх макрооснови.
3. Розглянута можливість спектрофотометричного визначення мікрокількостей V(V) і Se(VI) при їх сумісній присутності в рослинних об'єктах (овес, пшениця) без використання прийомів маскування і/або відокремлення супутніх металів макрооснови. Результати визначення доводять, що запропоновані спектрофотометричні методики є досить селективними та їх застосування надає можливість визначення вказаних іонів металів єдиним органічним редокс-реагентом кармоазіном в реальних об'єктах складного складу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) и селена (VI) в пищевых продуктах и лекарственных препаратах / Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // Съезда Всеукр. наук. конф. студ., аспирантов и молодых ученых с международным участием «Химические проблемы современности», 11-14 марта 2013.: тез. доп. – Донецк, 2013. – С. 47.
2. Музгин В. Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин. – М.: Наука, 1981. – 214 с.
3. Рабошвиль Е.В. Пробоподготовка пищевых продуктов при спектрофотометрическом определении ванадия / Рабошвиль Е.В., Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Керлан Н.В. // Тринадцатая всеукраїнська конф. студ. та асп. «Сучасні проблеми хімії», 25-27 квітня 2012.: тез. доп. – Київ, 2012. – С. 167.
4. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) с использованием 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтола-1 / Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С., Захария А.Н. // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 40-44.
5. Рабошвиль Е.В. Спектрофотометрическое определение ванадия в фасоли / Рабошвиль Е.В., Чеботарев А.Н. // XIV Всеукр. конф. студ. та аспирантов «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2013.: тез. доп. – Київ, 2013. – С. 236.
6. Химический состав пищевых продуктов: Справочник / Под ред. И.М. Скурихина, М.Н. Волгарева. – М.: Агропромиздат, 1987. – 361 с.
7. Чеботарьов О.М. Визначення селену в об'єктах різної природи / Чеботарьов О.М., Рабошвіль К.В., Єфімова І.С. // XIV Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2013», 26-29 червня 2013.: тез. доп. – Львів, 2013. – С. У47.

8. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
9. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009 – 855 с.
10. Чмиленко Ф.А. Ускоренный контроль микроэлементов в продуктах растительного и животного происхождения / Ф.А. Чмиленко, Л.П. Сидорова, А.В. Мирошниченко. // Екологія та ноосферологія. – 2003. – Т.14, № 3-4. – С.79-86.
11. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 16 с.
12. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение селена в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах с использованием 4-сульфо-2(4-сульфонафталин-1-азо) нафтола-1 / Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // Известия ВУЗов. – 2015. Т. 58, № 8. – С.25-28.
13. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) и селена (VI) в водах различных категорий / Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С., Дергелева В.А., Керлан Н.В. // Міжнар. наук.-практ. конф. «Екологічні проблеми Чорного моря», 27-28 жовтня 2011.: доп. та статті. – Одеса, 2011. – С. 212-215.
14. Чеботарев А.Н. Комплексообразование в редокс-системах «металл-кармоазин» (металл – Se(VI), V(V)) и их химико-аналитические характеристики / Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Рабошвиль Е.В., Горовенко С.М. // Річна Сесія наук. Ради НАН України з проблеми «аналіт. хімія», 17-23 травня 2010: тез. доп. – Гурзуф (Крим), 2010. – С. 41.
15. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия, селена, марганца и хрома в их высших степенях окисления в растительных объектах / Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // IX

Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії, 16-20 вересня 2013.: тези доп. – Донецьк, 2013. – С. 196.

16. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия, селена и марганца с кармоaziном в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах / Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Снигур Д.В., Ефимова И.С. // Материалы международной науч.-практ. конф. «Микроэлементы в медицине, ветеринарии, питании: перспективы сотрудничества и развития» 24-26 сентября, 2014.: сборник тез. и докл. – Одесса, 2014. – С. 295-298.
17. Aleksander Chebotaryov. Spectrofotometry determination of Manganese (Mn), Chrome (Cr), Selenium (Se) and Vanadium (V) in plant materials / Aleksander Chebotaryov, Ekaterina Raboshvil, Aleksander Zacharia, Irina Efimova // 7th Black Sea Basin Conference on analytical chemistry 10-15 September, 2015: abstracts and programme. – Varna, 2015. – P.76.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі узагальнено результати дослідження особливостей редокс-поведінки азобарвника кармоазіну та його взаємодії з іонами металів у вищих ступенях окиснення, на основі яких запропоновано нові аналітичні форми для селективного спектрофотометричного визначення V(V) і Se(VI) в харчових продуктах рослинного походження, лікарських травах і полівітамінному комплексі.

1. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що для кармоазіну спостерігаються піки окиснення (935 мВ) і відновлення (-170 мВ), а струми мають адсорбційну природу. Показано, що процес окиснення і відновлення кармоазіну при швидкості більше 100 мВ/с лімітується кінетикою передачі електрону з поверхні електроду. Запропоновано ймовірну схему редокс-перетворення кармоазіну у розчині.

2. Встановлено умови утворення та визначено хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм на основі продуктів взаємодії ванадію (V) і селену (VI) з кармоазіном у водно-етанольних розчинах відповідно: V:R = 1:3; 0.5 М H₂SO₄; $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм; $\epsilon_{365} = 1.6 \cdot 10^4$; $C_{\text{min}} = 0.26$ мкг/мл та Se:R = 1:4; 2.5 М H₂SO₄; $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм; $\epsilon_{370} = 1.0 \cdot 10^4$; $C_{\text{min}} = 1.58$ мкг/мл).

3. Методом редокс-метричного титрування досліджено особливості взаємодії іонів полівалентних елементів з кармоазіном. Виявлено активуючу дію іонів Mn(VII) на взаємодію іонів V(V) і Se(VI) з кармоазіном при оптимальних умовах кислотності середовища, характерних для кожного іона окремо, що дозволяє проводити їх визначення за кімнатної температури, та показано, що важливими факторами, які впливають на взаємодію в системах «M₁–M₂–КАН», є величини окисно-відновного потенціалу хімічної системи та кислотність середовища.

4. На основі продуктів взаємодії ванадію (V) та селену (VI) з кармоазіном запропоновано нові аналітичні форми, розроблено прості і експресні

спектрофотометричні методики їх визначення. Показано, що використання органічного редокс-реагенту кармоазіну дозволяє визначати ванадій (V) (0.26-1.79 мкг/мл) та селен (VI) (1.58-12.64 мкг/мл) в присутності полівалентних іонів металів та супутніх іонів металів, що формують макро- і мікросклад об'єктів аналізу.

5. Проведено успішну апробацію розроблених методик спектрофотометричного визначення ванадію (V) та селену (VI) з кармоазіном в деяких продуктах харчування рослинного походження, лікарських травах і полівітамінному комплексі.

ДОДАТОК А

Список опублікованих праць за темою дисертації

- *праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:*

1. Чеботарев А.Н. Комплексообразование ванадия (V) с 4-сульфо-2(4'-сульфо нафталин-1'-азо)нафтолом-1 в водном и водно-органических растворах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. – 2012. – Т.78, № 3. – С. 25-30. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
2. Чеботарев А.Н. Окислительно-восстановительные особенности реакций комплексообразования Hg(II), Ce(IV), Se(VI), Cr(VI), Mn(VII), V(V) с кармоaziном / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Вестник ОНУ имени И.И. Мечникова, Химия. – 2012. – Т. 17, Вып. 4(44). – С. 61-69. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
3. Чеботарев А.Н. Комплексообразование селена (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтолом-1 в растворах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. – 2013. – Т. 79, № 8. – С. 85-90. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
4. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) с использованием 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтола-1 / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Захария А.Н. // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 40-44. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
5. Чеботарев А.Н. Кармоазин как единый редокс-реагент для спектрофотометрического определения Mn, Cr, Se и V в водах различных

категорій / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Снигур Д.В., Полищук А.А. // Хим. и техн. воды. – 2015. Т. 37, №.4 – С.319-330. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

6. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение селена в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах с использованием 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтола-1 / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Известия ВУЗов. – 2015. Т. 58, № 8. – С.25-28. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

7. Чеботарев А.Н. Вольтамперометрическое поведение кармоазина на угольно-пастовом электроде в водных растворах / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., **Рабошвиль Е.В.**, Бевзюк, Е.В., Снигур Д.В. // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т.5-6 (109). – С. 26-30. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

- праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. Чеботарев А.Н. 4-Сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 — новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения селена (VI) / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // «Хімічні Каразінські читання – 2010», 19-22 квітня 2010.: тез. доп.-м. Харків, 2010. – С. 85-86 (усна доповідь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

9. **Рабошвиль Е.В.** 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 — новый редокс-реагент для спектрофотометрического определения ванадия (V) / **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Чеботарев А.Н. // XI Всеукр. конф. студ. та аспір. «Сучасні проблеми хімії», 19-21 травня 2010: тез. доп. – Київ, 2010. – С. 183 (усна доповідь). *Особистий внесок здобувача полягає в*

проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.

10. Чеботарев А.Н. Комплексообразование в редокс-системах «металл-кармоазин» (металл – Se(VI), V(V)) и их химико-аналитические характеристики / Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., **Рабошвиль Е.В.**, Горovenko С.М. // Річна Сесія наук. Ради НАН України з проблеми «аналіт. хімія», 17-23 травня 2010: тез. доп. – Гурзуф (Крим), 2010. – С. 41 (заочна участь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

11. Чеботарев А.Н. Особенности комплексообразования ионов ванадия (V) и селена (VI) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // XXV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии, 6-11 июня, 2011.: тез. докл. – Суздаль, 2011. – С. 290 (заочна участь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

12. Чеботарев А.Н. Комплексообразование ванадия (V) с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 в водном и водно-органическом растворах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // XVIII Всеукраинская конференция по неорганической химии с участием зарубежных ученых, 27 июня – 1 июля, 2011.: тез. докл. – Харьков, 2011. – С.111 (стендова доповідь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

13. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) и селена (VI) в водах различных категорий / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Дергелева В.А., Керлан Н.В. // Міжнар. наук.-практ. конф. «Екологічні проблеми Чорного моря», 27-28 жовтня 2011.: доп. та статті. – Одеса, 2011. – С. 212-215 (стендова доповідь). *Особистий внесок здобувача*

полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.

14. Рабошвиль Е.В. Пробоподготовка пищевых продуктов при спектрофотометрическом определении ванадия / **Рабошвиль Е.В.**, Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Керлан Н.В. // Тринадцята всеукраїнська конф. студ. та асп. «Сучасні проблеми хімії», 25-27 квітня 2012.: тез. доп. – Київ, 2012. – С. 167 (заочна участь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

15. Чеботарев А.Н. Новые аналитические формы спектрофотометрического определения ванадия (V) и селена (VI) / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Тези доп. Річної Сесії наук. Ради НАН України з проблеми «аналіт. хімія», 3-10 червня 2012.: тез. доп. – Гурзуф (Крим), 2012. – С. 120 (усна доповідь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

16. Рабошвиль К.В. Особливості редокс-метричної поведінки ванадію та селену при взаємодії з кармоазіном у присутності мангану / **Рабошвиль К.В.**, Єфімова І.С., Кущинська Т.М., Чеботарьов О.М. // III наук.-практ. семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», 3-5 жовтня 2012.: тез. доп. – Львів, 2012 – С. 28-29 (заочна участь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

17. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение марганца, хрома, селена и ванадия в природных и сточных водах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // II Международная научно-практическая конференция «Современные ресурсосберегающие технологии, проблемы и перспективы» Сборник докл.: 1-5 октября 2012. – С. 179-184 (стендова доповідь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні*

експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.

18. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия (V) и селена (VI) в пищевых продуктах и лекарственных препаратах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // Сьома Всеукр. наук. конф. студ., аспір. і мол. учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», 11-14 березня 2013.: тез. доп. – Донецьк, 2013. – С. 47 (заочна участь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

19. Рабошвиль Е.В. Спектрофотометрическое определение ванадия в фасоли / Рабошвиль Е.В., Чеботарев А.Н. // XIV Всеукр. конф. студ. та аспір. «Сучасні проблеми хімії», 15-17 травня 2013.: тез. доп. – Київ, 2013. – С. 236 (заочна участь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

20. Чеботарьов О.М. Визначення селену в об'єктах різної природи / Чеботарьов О.М., **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С. // XIV Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2013», 26-29 червня 2013.: тез. доп. – Львів, 2013. – С. У47 (усна доповідь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

21. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия, селена, марганца и хрома в их высших степенях окисления в растительных объектах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С. // IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії, 16-20 вересня 2013.: тези доп. – Донецьк, 2013. – С. 196 (заочна участь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

22. Рабошвиль Е.В. Спектрофотометричне визначення мангану, хрому, селену і ванадію з використанням кармоазіна у водах різних категорій / **Рабошвиль К.В.**, Єфімова І.С., Кабакова К.О. // Наукової конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічної проблеми охорони довкілля та контроль якості води», 28-29 листопада 2013.: збірник праць – Київ, 2013. – С. 66-68 (усна доповідь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

23. Чеботарев А.Н. Спектрофотометрическое определение ванадия, селена и марганца с кармоазином в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах / Чеботарев А.Н., **Рабошвиль Е.В.**, Снигур Д.В., Ефимова И.С. // Материалы международной науч.-практ. конф. «Микроэлементы в медицине, ветеринарии, питании: перспективы сотрудничества и развития» 24-26 сентября, 2014.: сборник тез. и докл. – Одесса, 2014. – С. 295-298 (заочна участь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

24. Aleksander Chebotaryov. Spectrofotometry determination of Manganese (Mn), Chrome (Cr), Selenium (Se) and Vanadium (V) in plant materials / Aleksander Chebotaryov, **Ekaterina Raboshvil**, Aleksander Zacharia, Irina Efimova // 7th Black Sea Basin Conference on analytical chemistry 10-15 September, 2015: abstracts and programme. – Varna, 2015. – P.76 (заочна участь). *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

25. Чеботарев А.Н. Кармоазин – селективный редокс-реагент для определения металлов в высших степенях окисления / Чеботарев А.Н., Плюта К.В., **Рабошвиль Е.В.**, Ефимова И.С., Бевзюк Е.В., Снигур Д.В. // Київська конф. з аналіт хімії «Сучасні тенденції» 18-21 жовтня, 2017: тези доп. – Київ, 2017. – С. 16 (заочна участь). *Особистий внесок здобувача*

полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.

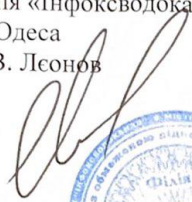
*- **праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

26. Пат. України на корисну модель №59311. G01N 21/78. Спосіб селективного та експресного визначення концентрацій ванадію (V) / Чеботарьов О.М., **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С., заявл. 10.05.2011; Бюл. №9. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень і підготовці патенту до друку.*

27. Пат. України на корисну модель № 75016. МПК G01N 21/78. Спосіб селективного визначення мікроконцентрацій селену (VI) / Чеботарьов О.М., **Рабошвіль К.В.**, Єфімова І.С. заявл. 26.11.2012; Бюл. №22. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень і підготовці патенту до друку.*

ДОДАТОК Б

Директор ТОВ «ІНФОКС»
філія «Інфоксводоканал»
м. Одеса
А.В. Леонов



Проректор з наукової роботи
ОНУ ім. І.І. Мечникова

д.б.н., проф. В.О. Іваниця



АКТ

«28» травня 2013 г.

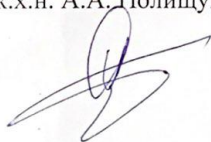
впровадження у виробничу практику ТОВ «ІНФОКС» філія «Інфоксводоканал» м. Одеса розробок кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Одеського національного університету (ОНУ) ім. І.І.Мечникова, виконаних за д/б темою № 471 (№ держ. реєстрації – 0111U001377) «Розробка простих, селективних методик визначення біометалів і металів токсикантів змінної валентності при їх сумісній присутності в складних об'єктах».

Цей акт підтверджує, що результати наукових досліджень д/б теми № 471, одержані на кафедрі аналітичної хімії ОНУ ім. І.І. Мечникова (науковий керівник – к.х.н., доцент Чеботарьов О.М.) та представлені у вигляді експресних, екологічно-доступних спектрофотометричних методик визначення в питній воді хрому, ванадію і мангану, прийняті Центральною хіміко-бактеріологічною лабораторією (ЦХБЛ) ТОВ «ІНФОКС» філія «Інфоксводоканал» м. Одеса, для випробування їх аналітичних характеристик, валідації та впровадження у виробничу аналітичну практику.

Цей акт не передбачає фінансових зобов'язань і розрахунків між ОНУ ім. І.І.Мечникова та ТОВ «ІНФОКС» філія «Інфоксводоканал» м. Одеса

Начальник ЦХБЛ

к.х.н. А.А. Полищук



Зав. кафедри аналітичної хімії
ОНУ ім. І.І. Мечникова

к.х.н., доц. О.М. Чеботарьов



ДОДАТОК В

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи
д.б.н. проф.

Іваниця В.О.

«__»

2013 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з науково-педагогічної роботи

Запорожченко О.В.

«__»

2013 р.



АКТ

впровадження результатів науково-дослідної роботи
в навчальний процес

Наукові та науково-практичні результати теми № 471 («Розробка простих, селективних методик визначення біометалів та металів токсикантів змінної валентності при їх сумісній присутності у складних об'єктах», № державної реєстрації: 0111U001377), що виконувалась відповідно тематичного плану науково-дослідних робіт університету згідно наказу ОНУ від 28.12.2010 № 3778-18, впроваджені у 2013 році в навчальному процесі на хімічному факультеті на кафедрі аналітичної хімії при розробці лекції «Кармоазін – новий редокс-реагент для іонів металів змінної валентності» до відповідного спецкурсу.

Заступник декана з наукової роботи

Тимчук А.Ф.

«__»

2013 р.

Декан хімічного факультету

Менчук В.В.

«__»

2013 р.

Науковий керівник теми №471

Чеботарьов О.М.

«15»

2013 р.

Завідувач кафедри аналітичної хімії

Чеботарьов О.М.

«15»

2013 р.

ДОДАТОК Г

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

д.б.н. проф.

Іваниця В.О.

«__» _____ 2013 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з науково-педагогічної роботи

Запорожченко О.В.

«__» _____ 2013 р.



АКТ

впровадження результатів науково-дослідної роботи
в навчальний процес

Наукові та науково-практичні результати теми № 471 («Розробка простих, селективних методик визначення біометалів та металів токсикантів змінної валентності при їх сумісній присутності у складних об'єктах», № державної реєстрації: 0111U001377), що виконувалась відповідно тематичного плану науково-дослідних робіт університету згідно наказу ОНУ від 28.12.2010 № 3778-18, впроваджені у 2013 році в навчальному процесі на хімічному факультеті на кафедрі аналітичної хімії при розробці лекції «Виявлення аналітичних форм реакцій комплексоутворення кармоазину з іонами металів» до відповідного спецкурсу.

Заступник декана з наукової роботи

Тимчук А.Ф.

«__» _____ 2013 р.

Декан хімічного факультету

Менчук В.В.

«__» _____ 2013 р.

Науковий керівник теми №471

Чеботарьов О.М.

«15» січня 2013 р.

Завідувач кафедри аналітичної хімії

Чеботарьов О.М.

«15» січня 2013 р.

ДОДАТОК Д

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи
д.б.н. проф.

Іваниця В.О.

«__»

2013 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з науково-педагогічної роботи

Запорожченко О.В.

«__»

2013 р.



АКТ

впровадження результатів науково-дослідної роботи в навчальний процес

Наукові та науково-практичні результати теми № 471 («Розробка простих, селективних методик визначення біометалів та металів токсикантів змінної валентності при їх сумісній присутності у складних об'єктах», № державної реєстрації: 0111U001377), що виконувалась відповідно тематичного плану науково-дослідних робіт університету згідно наказу ОНУ від 28.12.2010 № 3778-18, впроваджені у 2013 році в навчальному процесі на хімічному факультеті на кафедрі аналітичної хімії при розробці лабораторної роботи «Спектрофотометричне визначення V(V) з використанням кармоазину» до відповідного спецкурсу.

Заступник декана з наукової роботи

Тимчук А.Ф.

«__»

2013 р.

Декан хімічного факультету

Менчук В.В.

«__»

2013 р.

Науковий керівник теми №471

Чеботарьов О.М.

«15»

січня

2013 р.

Завідувач кафедри аналітичної хімії

Чеботарьов О.М.

«15»

січня

2013 р.

ДОДАТОК Е

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з наукової роботи
д.б.н. проф. Іваниця В.О.
«__» _____ 2013 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з науково-педагогічної роботи
Запорожченко О.В.
«__» _____ 2013 р.



АКТ

впровадження результатів науково-дослідної роботи в навчальний процес

Наукові та науково-практичні результати теми № 471 («Розробка простих, селективних методик визначення біометалів та металів токсикантів змінної валентності при їх сумісній присутності у складних об'єктах», № державної реєстрації: 0111U001377), що виконувалась відповідно тематичного плану науково-дослідних робіт університету згідно наказу ОНУ від 28.12.2010 № 3778-18, впроваджені у 2013 році в навчальному процесі на хімічному факультеті на кафедрі аналітичної хімії при розробці лабораторної роботи «Встановлення хімічного складу, структури та заряду комплексної сполуки Se(VI) з кармоазіном» до відповідного спецкурсу.

Заступник декана з наукової роботи
Тимчук А.Ф.
«__» _____ 2013 р.

Декан хімічного факультету
Менчук В.В.
«__» _____ 2013 р.

Науковий керівник теми №471
Чеботарьов О.М.
«15» _____ 2013 р.

Завідувач кафедри аналітичної хімії
Чеботарьов О.М.
«15» _____ 2013 р.