

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

СУХАРЕВА ТЕТЯНА СЕРГІЇВНА



УДК 543.422.3:542.943:542.16:543.067.22:546.15

**ЗАСТОСУВАННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ ЗА УЧАСТІ ФОРМ
ЙОДУ (I, V, VI) У СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ**

02.00.02 – Аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Ужгород – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Міністерство освіти і науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Базель Ярослав Рудольфович
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
професор кафедри аналітичної хімії, м. Ужгород

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Бакланов Олександр Миколайович
Українська інженерно-педагогічна академія,
завідувач кафедри охорони праці та екологічної
безпеки, м. Харків

кандидат хімічних наук, доцент
Зуй Марина Федорівна
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, доцент кафедри
аналітичної хімії, м. Київ

Захист відбудеться «15» березня 2019 року о 12⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 61.051.03 з хімічних наук при ДВНЗ «Ужгородський національний університет» за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, хімічний факультет, аудиторія № 306.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (88017, м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «30» січня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради К 61.051.03



Стерчо І. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Окисно-відновні реакції, як і раніше, широко використовуються в аналітичній хімії як для генерування аналітичного сигналу в різних методах аналізу, так і для розділення та усунення впливу заважаючих компонентів. Цікавими є різні форми йоду, адже деякі з них (періодати і йодати) проявляють окисні властивості, інші (йодиди) – відновні властивості, а вільний йод (трийодид-іони) може виступати як окисником, так і відновником. Окисно-відновні реакції за участю форм йоду досить широко використовуються в аналітичній хімії переважно для непрямого визначення різноманітних компонентів як традиційними хімічними методами (титриметрія), так і фізико-хімічними (хроматографія, спектрофотометрія, в т.ч. твердофазна, вольтамперометрія, потенціометрія, тощо).

З огляду на доступність апаратурного обладнання, зручністю комбінації з різними методами розділення та концентрування (в т.ч. тими, що відповідають вимогам «зеленої» хімії), а також можливість досягнення високої чутливості та селективності, не втрачає свою актуальність спектрофотометрія. Застосування сучасних технік спектрофотометрії (використання оптичного зонду, поєднання спектрофотометрії з мікроекстракцією, тощо) дозволяє вирішувати різноманітні аналітичні завдання стосовно визначення різних форм йоду, а також детектування інших компонентів із застосуванням окисно-відновних реакцій за участю форм йоду.

Тому систематичне вивчення можливостей аналітичного застосування окисно-відновних реакцій за участю форм йоду у спектрофотометрії, зокрема, для визначення різних форм йоду у водах і продуктах харчування, непрямого визначення Cr(VI) у об'єктах довкілля та аскорбінової кислоти (АК) у харчових продуктах і фармацевтичних формах є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» в рамках загальної наукової тематики кафедри та держбюджетними темами ДБ-855П «Нові аналітичні форми та інструменти «зеленої хімії» в контролі динамічних хімічних і природних процесів» (номер державної реєстрації 0115U001107, 2015-2016 рр.), ДБ-873П «Іоно- і молекулярно-чутливі реагенти в основі хімічних/біохімічних сенсорів та систем хімічного аналізу» (номер державної реєстрації 0117U000382, 2017-2019 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розширення аналітичних можливостей спектрофотометрії з використанням окисно-відновних реакцій за участю форм йоду.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- вивчити взаємодію форм йоду між собою у водних розчинах з одержанням аналітичної форми, придатної для спектрофотометричного визначення як загального вмісту йоду, так і його окремих форм;

- провести апробацію нових сучасних технік спектрофотометрії, зокрема, використання мікроекстракції за допомогою Вортекс-змішувача та оптичного зонду для визначення продуктів окисно-відновних реакцій за участю форм йоду;

- оцінити можливості непрямого спектрофотометричного визначення іонів Cr(VI) при їх взаємодії з йодидами з утворенням трийодид-іонів, кількість яких безпосередньо визначають оптичним зондом або екстрагують у вигляді іонних асоціатів (ІА) з поліметиновими барвниками;

- знайти оптимальні умови для непрямого спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти з використанням форм йоду в поєднанні із сучасними техніками спектрофотометрії;

- розробити та апробувати нові конкурентоспроможні методики спектрофотометричного визначення йоду та його форм у водах і продуктах харчування, Cr(VI) у природних водах та аскорбінової кислоти у харчових продуктах і фармацевтичних формах.

Об'єкт дослідження: окисно-відновні реакції за участю форм йоду та їх аналітичне застосування у спектрофотометричному аналізі.

Предмет дослідження: хіміко-аналітичні характеристики досліджуваних аналітичних форм, методики спектрофотометричного визначення форм йоду, Cr(VI) і аскорбінової кислоти.

Методи дослідження: спектрофотометрія, потенціометрія, вольтамперометрія, техніки мікроекстракції, статистичні методи.

Наукова новизна одержаних результатів. Проведено комплексне дослідження щодо аналітичного використання окисно-відновних реакцій за участю форм йоду у поєднанні із сучасними техніками спектрофотометричного аналізу, що дозволило запропонувати нові ефективні та конкурентоспроможні аналітичні форми і підходи до визначення аналітів різної природи. На основі цих досліджень:

- вперше показана можливість спектрофотометричного визначення сумарного вмісту йоду шляхом переведення всіх його форм у йодати, які кількісно реагують з йодидами, а утворені трийодид-іони визначають у вигляді ІА з катіонами барвників після мікроекстракційного концентрування або у міцелярному середовищі;

- вперше запропоновано непряме спектрофотометричне визначення Cr(VI) у формі трийодид-іонів in-situ з використанням оптичного зонду, а також непряме високочутливе визначення Cr(VI) у вигляді ІА трийодид-іонів з катіонами барвників;

- вперше реалізовано підхід високочутливого спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти при взаємодії АК з ІА трийодид-іонів з катіонами барвників у поєднанні з їх мікроекстракційним концентруванням.

Практичне значення одержаних результатів. За результати проведених досліджень розроблено і апробовано нові конкурентоспроможні методики спектрофотометричного визначення форм йоду у природних, питних, мінеральних водах та йодованій солі, а також непрямого визначення Cr(VI) у природних водах і АК у харчових продуктах і фармацевтичних формах. У порівнянні з відомими методиками визначення зазначених аналітів, запропоновані методики їх спектрофотометричного визначення є більш чутливими, селективними, експресними і простими у виконанні, що дозволяє вирішувати конкретні аналітичні задачі.

Методики спектрофотометричного визначення загального вмісту йоду у харчовій солі, питних і мінеральних водах, АК у харчових продуктах впроваджені в аналітичну практику у Випробувальній лабораторії ДП «Закарпаттястандарт-

метрологія». Методики спектрофотометричного визначення Cr(VI) у об'єктах довкілля впроваджені у лабораторії моніторингу вод і ґрунтів Басейнового управління водних ресурсів річки Тиса. Результати проведених досліджень впроваджені в навчальний процес на хімічному факультеті ДВНЗ «Ужгородський національний університет», зокрема, при викладанні навчальних дисциплін «Аналіз природних об'єктів і продуктів харчування», «Контроль якості лікарських засобів», «Вибрані розділи аналітичної хімії», «Оптичні методи аналізу», «Методи розділення і концентрування».

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, основний об'єм експериментальних досліджень, обробка одержаних результатів, оформлення наукових публікацій виконано особисто автором. Узагальнення отриманих результатів і обговорення висновків проведено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Базелем Я.Р.

Частина експериментальних досліджень проведена на факультеті природничих наук Університету П.Й. Шафарика в Кошицях (Словаччина) спільно зі студентами Д. Янегова і Ю. Тірпак під керівництвом д.х.н., проф. Базеля Я.Р.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційного дослідження представлялись на підсумкових наукових студентських конференціях ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології» (Ужгород, 2014, 2015), наукових конференціях «Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції» (Київ, 2014, 2017), наукових конференціях «Львівські хімічні читання» (Львів, 2015, 2017), XIV Medzinárodnej konferencie «Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi» (ACP-2016) (Bratislava, 2016), Всеукраїнській науково-практичній конференції з міжнародною участю «Синтез і аналіз біологічно активних сполук і лікарських субстанцій» (Харків, 2018), 16th Czech – Slovak Spectroscopic Conference (Luhačovice, 2018).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 15 наукових праць, з яких 6 наукових статей (з них 4 статті у журналах, які індексуються міжнародною наукометричною базою Scopus, 2 статті у фахових виданнях України), 9 матеріалів наукових конференцій різних рівнів.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається із анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (244 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи викладений на 171 сторінках, містить 30 таблиць і 39 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи, представлено наукову новизну і практичну значимість одержаних результатів.

У **першому розділі** «Аналітичне застосування окисно-відновних реакцій за участю форм йоду. (Огляд літератури)» систематизовані літературні дані щодо використання окисно-відновних реакцій за участі форм йоду для генерації аналітичного сигналу при визначенні компонентів органічної та неорганічної природи, розглянуто основні методи визначення загального йоду та його форм (I, V, VII), хрому (VI) та аскорбінової кислоти (АК). Обґрунтовано, що

розширення аналітичних можливостей спектрофотометрії з використанням окисно-відновних реакцій за участю форм йоду є актуальним завданням аналітичної хімії.

Другий розділ «Апаратура, реактиви і техніка експерименту» присвячено характеристиці апаратурного оформлення проведених досліджень, опису використаних реагентів і процедури приготування розчинів, а також представлено методики експерименту і розрахунків.

При безекстракційних дослідженнях спектрофотометричні вимірювання проводили за допомогою оптичного зонду Hellma (Hellma Analytics, Germany), який за допомогою оптичних волокон приєднували до спектрофотометра (рис. 1). Оптичний зонд фізично замінює кювету і має ряд переваг, зокрема, можливість автоматизації, авторегуляції та on-line контролю, збільшує швидкість вимірювання, спрощує пробопідготовку, сприяє економії реагентів і матеріалів тощо.



Рис. 1. Схематичне зображення безекстракційних спектрофотометричних досліджень за допомогою оптичного зонду.

Мікроекстракцію проводили у поліпропіленових центрифужних конічних пробірках з гвинтовою кришкою; для її інтенсифікації використовували вортекс-змішувачі та магнітні мішалки. Оптичну густину мікроекстрактів вимірювали за допомогою кварцових мікрокювет та ультрамікрокювет (Starna Scientific Ltd., UK), $V = 0,005 \text{ см}^3$, $l = 1,0 \text{ см}$. Загальна схема мікроекстракційних спектрофотометричних вимірювань подається на рис. 2.

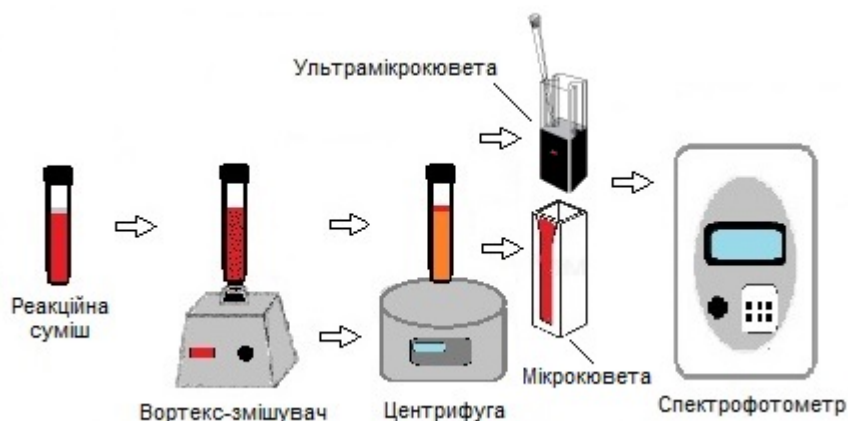


Рис. 2. Загальна схема мікроекстракційних спектрофотометричних вимірювань.

Третій розділ «Дослідження окисно-відновних реакцій між формами йоду та їх аналітичне застосування» присвячений аналітичному застосуванню реакцій (1) і (2), в умовах підвищення аналітичного сигналу:



Найбільш ефективним методом підвищення аналітичного сигналу при спектрофотометричному визначенні трийодид-іонів є використання катіонів основних барвників, зокрема брильянтового зеленого (БЗ) і астразонового брильянтового 4G (АБР), які з трийодид-аніонами утворюють іонні асоціати (ІА). Для підвищення аналітичного сигналу застосовували також крохмаль (КХ).

БЗ використаний для спектрофотометричного визначення періодатів у водному середовищі, а також у середовищі неіоногенних поверхнево-активних речовин. Відмова від екстракції (від використання токсичних органічних розчинників) у поєднанні з мініатюризацією у спектрофотометрії (використання мікрокувет і зменшення об'ємів розчинів) відповідає вимогам «зеленої» хімії.

Встановлено, що у кислому середовищі трийодид-аніони з катіоном БЗ⁺ утворюють ІА, причому при концентрації H₂SO₄ 0,05 моль/дм³ проходить часткова протонізація і знебарвлення БЗ, тоді як ІА з його участю, за рахунок зсуву рівноваги, зберігає своє забарвлення.

Для стабілізації водних розчинів ІА [I₃⁻×БЗ⁺] нами використані неіоногенні поверхнево-активні речовини (НПАР), серед яких найбільш ефективним виявився желатин (ЖТ) при концентрації 0,004%. Хіміко-аналітичні характеристики системи IO₄⁻ - I⁻ - ДЗ⁺ - ЖТ (ε₆₃₈ = 1,32×10⁵ дм³×моль⁻¹×см⁻¹; межа виявлення (LOD) 30,2 мкг/дм³; межі лінійності грабуювального графіка 0,1-1,91 мг/дм³) та доволі висока селективність свідчать про її перспективність для спектрофотометричного визначення періодатів.

АБР нами використаний для спектрофотометричного визначення загального йоду та його форм у поєднанні з мікроекстракційним концентруванням. Встановлено, що найбільш ефективною технікою мікроекстракції є використання вортекс-змішувача, а мінімізація об'ємів нетоксичного ізоамілацетату (250 мкл) відповідає вимогам «зеленої» хімії та забезпечує коефіцієнт концентрування 20. Показано, що регулюванням кислотності середовища можна проводити як визначення загального йоду (рис. 3), так і його окремих форм, причому йодид-іони доцільно окислювати до йодатів (запропоновано відповідний окисник), адже пряме визначення йодидів є менш ефективним (рис. 4).

Утворення ІА між I₃⁻ та АБР⁺ проходить у водній фазі (спостерігається батохромний зсув максимуму світлопоглинання розчину АБР, Δλ = 100 нм), але більш ефективною є мікроекстракція ІА ізоамілацетатом (вортекс-змішувач, τ = 15 с, 3000 об/хв) та використання утрамікрокувет для вимірювання світлопоглинання екстрактів (λ_{max} = 530 нм). Хіміко-аналітичні характеристики пропонуваніх аналітичних форм подані у табл. 1, а спектри світлопоглинання водних розчинів ІА та ізоамілацетатних екстрактів представлені на рис. 5.

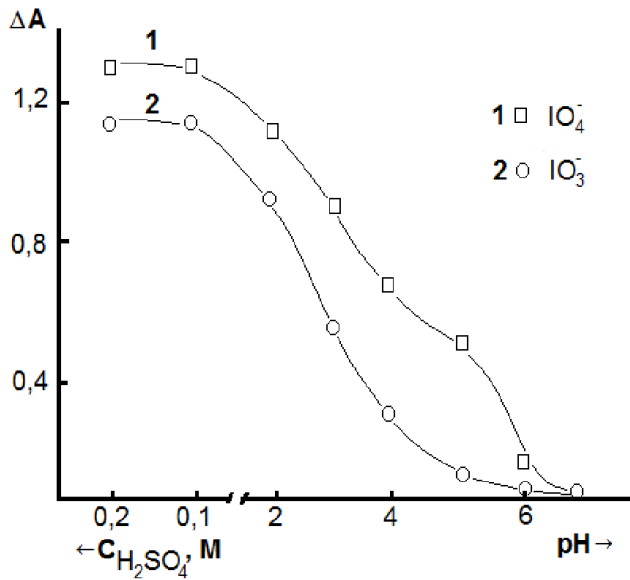


Рис. 3. Вплив кислотності середовища на мікроекстракцію ізоамілацетатом ІА: $C(\text{IO}_4^-) = C(\text{IO}_3^-) = 2 \times 10^{-6}$; $C(\text{I}) = 6 \times 10^{-4}$; $C(\text{АБР}) = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; $V_{\text{в}}:V_0 = 5,0:0,5$ см³; $\lambda = 530$ нм; 1 – IO_4^- ; 2 – IO_3^- .

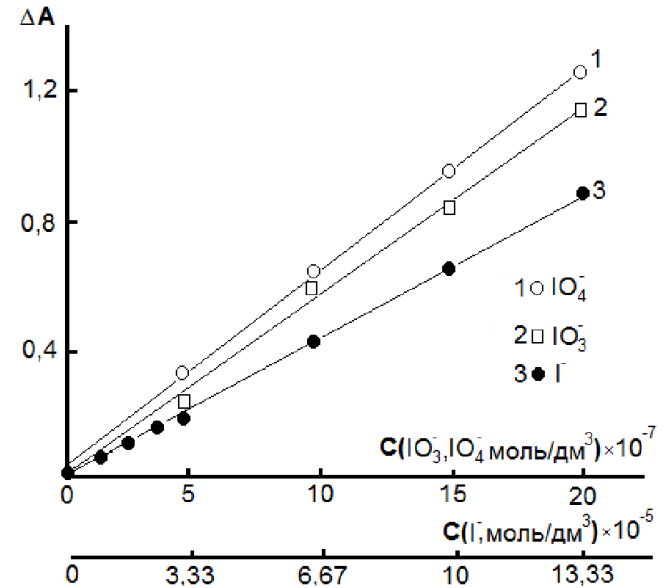


Рис. 4. Градувальні графіки для екстракційно-спектрофотометричного визначення форм йоду: $V_{\text{в}}:V_0 = 5,0:0,5$ см³; ізоамілацетат; $C(\text{АБР}) = 2 \times 10^{-4}$ моль/дм³; 1 – IO_4^- ; 2 – IO_3^- ; 3 – I ; 1, 2 – $C(\text{I}) = 6 \times 10^{-4}$; 3 – $C(\text{IO}_3^-) = 8 \times 10^{-4}$ моль/дм³.

На основі досліджуваних аналітичних форм розроблені та апробовані нові методики спектрофотометричного визначення загального йоду та його окремих форм у природних водах високої мінералізації (безекстракційна система $\text{IO}_4^- - \text{I} - \text{БЗ}^+ - \text{ЖТ}$: відновлення, recovery, $R = 97-103\%$, відносне стандартне відхилення, $\text{RSD} = 3,4-3,9\%$), у питних і мінеральних водах (мікроекстракція ІА: $R = 97,9-103,6\%$; $\text{RSD} = 6,3-11,3\%$), йодованій харчовій солі (мікроекстракція ІА: $R = 98,9-101,0\%$; $\text{RSD} = 2,1-2,8\%$), а також морській воді (табл. 2).

Таблиця 1

Хіміко-аналітичні характеристики аналітичних форм для спектрофотометричного визначення форм йоду з мікроекстракційним концентруванням

Рівняння градувального графіку	ГГ, мкг/дм ³	ϵ_{530} , л×моль ⁻¹ ×см ⁻¹	LOD, мкг/дм ³	LOQ, мкг/дм ³
для IO_4^-				
$\Delta A = 3,32 \times 10^{-3} x + 0,0282$ ($R^2=0,9982$); $l = 0,2$ см	до 382	320250±9600	9,8	32,5
для IO_3^-				
$\Delta A = 3,38 \times 10^{-3} x + 0,0002$ ($R^2=0,9988$); $l = 0,2$ см	до 350	294500±8800	9,8	32,3
для I				
$\Delta A = 5,93 \times 10^{-5} x + 0,0003$ ($R^2=0,9984$); $l = 0,2$ см	до 2540	3150±95	304	1003

Примітка. $V_{\text{в}}:V_0 = 5,0:0,5$ см³; x – концентрація, мкг/дм³; LOD – межа виявлення (за 3S-критерієм); LOQ – межа визначення (за 10S-критерієм); ГГ – верхня концентраційна межа виконання закону Бера.

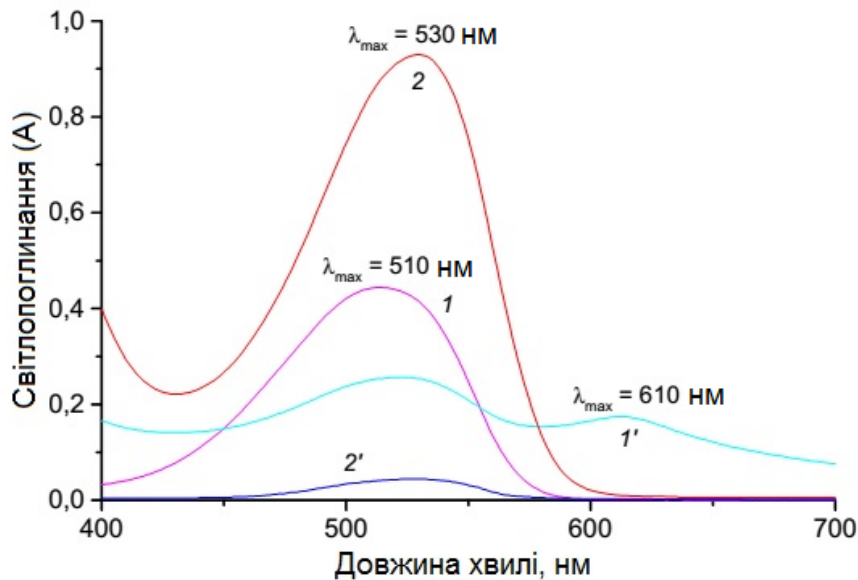


Рис. 5. Спектри світлопоглинання АБР (1) та ІА АБР з I_3^- (1') у водній фазі, а також ізоамілацетатних екстрактів ІА (2): $l = 1,0$ см; $C(H_2SO_4) = 0,01$ моль/дм³; 1, 1' – $C(АБР) = 2,3 \times 10^{-5}$ моль/дм³; 1' – $C(I_3^-) = 2,3 \times 10^{-5}$ моль/дм³; 2, 2' – $C(I_3^-) = 3,3 \times 10^{-6}$; $C(I) = 6 \times 10^{-4}$; $C(АБР) = 2 \times 10^{-4}$ моль/дм³; 250 мкл ізоамілацетату; вортекс-змішувач (3000 об/хв; $\tau = 15$ с), 2 – ІА; 2' – контрольний дослід.

Аналіз даних табл. 2 свідчить, що запропонована методика спектрофотометричного визначення йодидів і йодатів не поступається за чутливістю стандартній, проте має кращу збіжність та задовільні метрологічні характеристики ($R = 98,9-100,8\%$; $RSD = 6,2-9,1\%$).

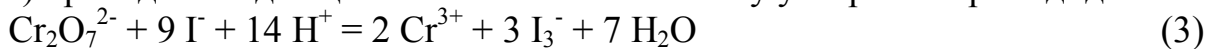
Таблиця 2

Результати диференційного визначення йодатів і йодидів з мікроекстракцією ІА у морській воді Чорного моря ($n=6$; $P=0,95$)

Зразок морської води	Введено I/O_3^- , мкг/дм ³	Знайдено I/O_3^- , мкг/дм ³ ($X \pm t_{f,p} \times S_x / RSD, \%$)	R, %	Знайдено за [*], мкг/дм ³ ($X \pm t_{f,p} \times S_x / RSD, \%$)
№ 1	-	34,7±2,3 / 6,7 / 13,1±1,2 / 8,9	-	35,2±3,1 / 8,9 / 12,7±1,3 / 10,1
	25,0 / 0 0 / 25,0	60,0±3,8 / 6,3 / - - / 37,9±2,5 / 6,5	100,5 99,5	
№ 2	-	36,2±2,4 / 6,6 / 12,5±1,1 / 8,8	-	35,6±3,1 / 9,1 / 12,9±1,3 / 10,0
	25,0 / 0 0 / 25,0	60,8±3,8 / 6,2 / - - / 37,8±2,5 / 6,6	99,3 100,8	
№ 3	-	29,4±2,0 / 6,9 / 11,3±1,0 / 9,1	-	28,9±2,7 / 9,4 / 11,8±1,2 / 10,4
	25,0 / 0 0 / 25,0	54,8±3,5 / 6,4 / - - / 35,9±2,4 / 6,8	100,7 98,9	

Примітка. * – інверсійно-вольтамперометричний метод.

Четвертий розділ «Непряме спектрофотометричне визначення Cr(VI) з використанням окисно-відновних реакцій за участю йодид-іонів» присвячений використанню відновних властивостей йодидів для непрямого спектрофотометричного визначення Cr(VI). В процесі дослідження нами використана окисно-відновна реакція (3). Для непрямого спектрофотометричного визначення Cr(VI) проводили підвищення аналітичного сигналу утворених трийодид-іонів:



Для підвищення аналітичного сигналу нами випробувані два підходи:

- використання крохмалю у поєднанні з перевагами безекстракційних спектрофотометричних вимірювань за допомогою оптичного зонду;
- мікроекстракційне концентрування ІА, утворених основними барвниками АБР і астрафлосином FF (АФ) з трийодид-іонами.

Реакція трийодид-іонів з КХ добре відома, проте для спектрофотометричного визначення Cr(VI) вона не знайшла широкого використання. Вивчення кінетики взаємодії Cr(VI) з йодид-іонами при різній кислотності середовища за допомогою оптичного зонду показало, що для забезпечення відповідної повноти проходження реакції (3) і швидкості розвитку забарвлення трийодид-іонів з КХ оптимальною концентрацією H_2SO_4 є $0,2$ моль/дм³ (рис. 6), причому перехід до більш кислого середовища недоцільний з міркувань селективності реакції (3). В оптимальних умовах забезпечується достатньо висока селективність і чутливість непрямого спектрофотометричного визначення Cr(VI):

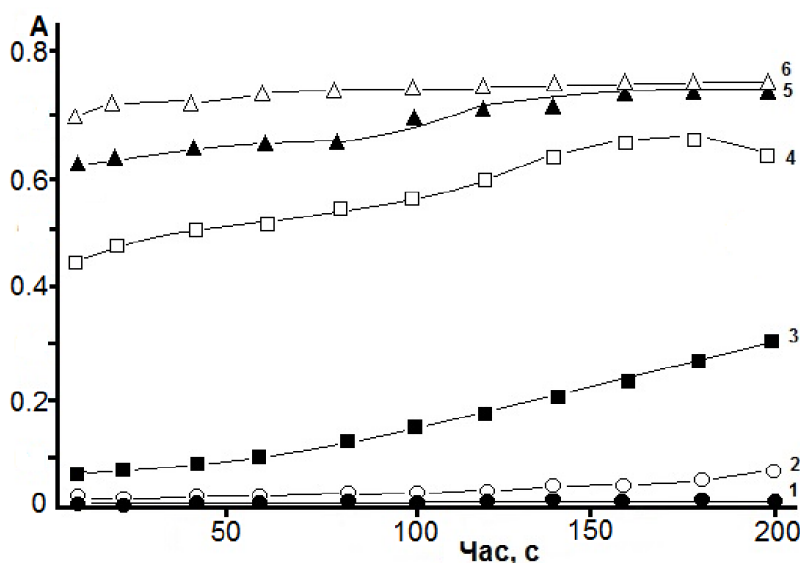


Рис. 6. Вплив концентрації H_2SO_4 на оптичну густину розчинів: $C(\text{Cr(VI)}) = 1 \times 10^{-5}$; $C(\text{KI}) = 0,01$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/дм³: 1 – 0; 2 – 0,04; 3 – 0,08; 4 – 0,12; 5 – 0,16; 6 – 0,20. $C(\text{КХ}) = 0,08\%$; $\lambda = 605$ нм.

Межа виявлення (LOD) становить $0,028$ мкг/дм³, межа кількісного визначення (LOQ) – $0,093$ мкг/дм³, а лінійність ГГ – до $4,0$ мкг/дм³ Cr(VI).

Встановлено, що катіони основних барвників АБР і АФ утворюють ІА з трийодид-аніонами, які утворюються за реакцією (3), причому утворення ІА проходить у водній фазі (батохромний зсув максимуму світлопоглинання розчину барвників), однак система є нестабільною (рис. 7). Як і у випадку використання

системи Cr(VI) - I⁻ - КХ, екстракція ІА трийодид-аніонів з катіонами АБР⁺ і АФ⁺ проходить у кислому середовищі (0,2 моль/дм³ H₂SO₄) у присутності надлишку реагентів.

Вивчення різних технік мікроекстракції показало, що найбільш ефективним є застосування вортекс-змішувача (рис. 8), причому рівновага екстракції встановлюється протягом 15 с (3000 об/хв) при співвідношенні об'ємів водної та органічної фази 20:1 (5,0 см³ : 0,25 см³) для системи Cr(VI) - I⁻ - АБР⁺ (екстрагент – ізоамілацетат) і 10:1 (5,0 см³ : 0,5 см³) для системи Cr(VI) - I⁻ - АФ⁺ (екстрагент – ССl₄), що забезпечує фактор концентрування 20 (рис. 9) та 10 відповідно.

Спектрофотометричне визначення Cr(VI) з використанням пропонованих аналітичних форм достатньо селективне. В оптимальних умовах спектрофотометричному визначенню Cr(VI) не заважають 2000-кратні кількості HCO₃⁻, CH₃COO⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, C₄H₄O₆²⁻, 100-кратні кількості C₂O₄²⁻, NO₃⁻, ClO₃⁻, Fe²⁺, 20-кратні кількості Cr³⁺, 10-кратні – Fe³⁺, Cu²⁺. Тартрати усувають вплив 100-кратних кількостей Fe³⁺, Cu²⁺. Спектрофотометричному визначенню Cr(VI) заважають рівні кількості NO₂⁻, BrO₃⁻, IO₃⁻, IO₄⁻, ClO₄⁻.

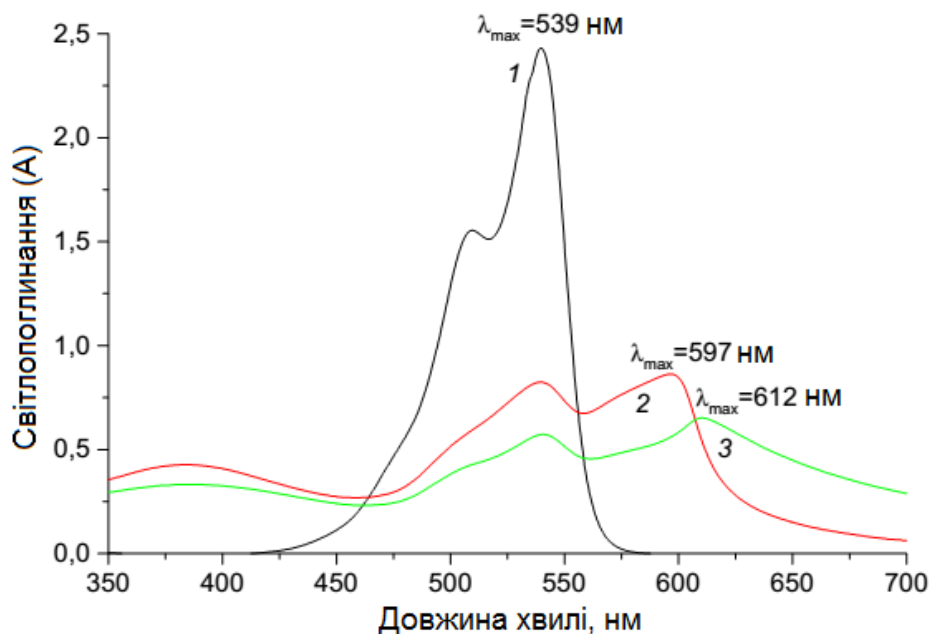


Рис. 7. Спектри світлопоглинання АФ та ІА [I₃⁻ × АФ⁺] у водному середовищі: 1-3 – С (H₂SO₄) = 0,02; С (АФ) = 2,0 × 10⁻⁵ моль/дм³; 2-3 – С (I₃⁻) = 2,0 × 10⁻⁵; С (KI) = 4,0 × 10⁻⁴ моль/дм³; l = 1,0 см; 1 – розчин АФ; 2 – розчин ІА після зливання реагентів; 3 – розчин ІА через 20 хв після зливання реагентів.

Хіміко-аналітичні характеристики пропонованих аналітичних форм для спектрофотометричного визначення Cr(VI) представлені у табл. 3, а спектри світлопоглинання мікроекстрактів ІА для системи Cr(VI) - I⁻ - АБР⁺ при різних концентраціях Cr(VI) представлені на рис. 10. Дані табл. 3 показують, що пропоновані нами аналітичні форми, які передбачають мікроекстракційне концентрування, є більш чутливими, ніж описані у літературі спектрофотометричні методи визначення Cr(VI).

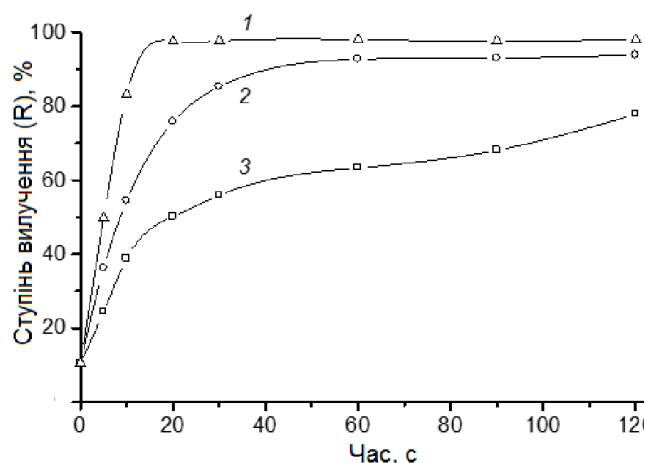


Рис. 8. Вплив різних технік мікроекстракції на ефективність вилучення ІА: $C_{Cr(VI)} = 2,0 \times 10^{-6}$; $C(KI) = 3,0 \times 10^{-4}$; $C(АБР) = 1,6 \times 10^{-4}$; $C(H_2SO_4) = 0,2$ моль/дм³; $0,25$ см³ ізоамілацетату; 1 – вертекс-змішувач; 2 – магнітна мішалка; 3 – струшування вручну.

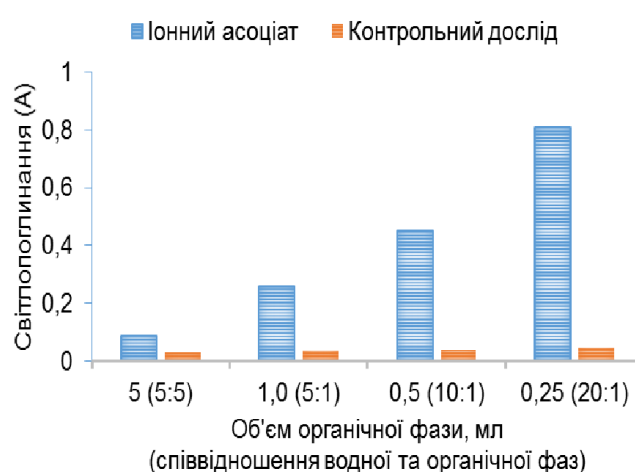


Рис. 9. Вплив співвідношення водної та органічної фаз на світлопоглинання екстрактів ІА: $C_{Cr(VI)} = 2,0 \times 10^{-6}$; $C(KI) = 3,0 \times 10^{-4}$; $C(АБР) = 1,6 \times 10^{-4}$; $C(H_2SO_4) = 0,2$ моль/дм³; об'єм водної фази $5,0$ см³; вертекс-змішувач (15 с, 3000 об/хв).

Таблиця 3

Хіміко-аналітичні характеристики досліджуваних аналітичних форм
($n = 10$, $P = 0,95$)

Система	Рівняння ГГ	ГГ, мкг/дм ³	LOD, мкг/дм ³	LOQ, мкг/дм ³
Cr(VI) - Γ - АБР ⁺ : $\lambda = 530$ нм (ізоамілацетат); $V_B:V_O = 20:1$	$A = (0,658 \pm 0,018) \times C$ $+ (0,011 \pm 0,004)$ $R^2 = 0,9983$	$\leq 4,2$	0,015	0,050
Cr(VI) - Γ - АФ ⁺ : $\lambda = 560$ нм (тетрахлорид карбону); $V_B:V_O = 10:1$	$A = (1,013 \pm 0,067) \times C$ $+ (0,044 \pm 0,011)$ $R^2 = 0,9968$	$\leq 4,2$	0,010	0,035

Примітка. V_B – об'єм водної фази ($5,0$ см³).

На основі досліджуваних систем Cr(VI) - Γ - КХ (з використанням оптичного зонду), а також Cr(VI) - Γ - АБР⁺ та Cr(VI) - Γ - АФ⁺ (з використанням мікроекстракції), нами розроблені та апробовані нові методики спектрофотометричного визначення Cr(VI) у природних водах. Апробацію методик проводили аналізом стандартного зразка SPS-WW2 Batch 113 R – 100,7%, RSD – 2,5%). Результати спектрофотометричного визначення Cr(VI) у природних водах з використанням системи Cr(VI) - Γ - АБР⁺ представлені у табл. 4.

Пропоновані методики є простими у виконанні, мають високу чутливість і задовільні метрологічні характеристики.

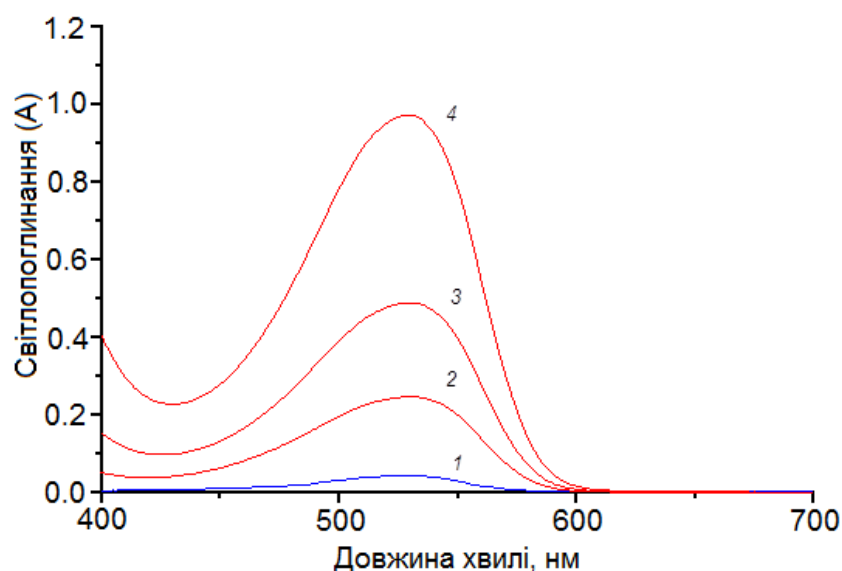


Рис. 10. Спектри світлопоглинання екстрактів ІА при використанні системи Cr(VI) - Г - АБР⁺: С (KI) = $3,0 \times 10^{-4}$; С (АБР) = $1,6 \times 10^{-4}$; С (H₂SO₄) = 0,2 моль/дм³; 0,25 см³ ізоамілацетату; $l = 1,0$ см; вортекс-змішувач (15 с, 3000 об/хв); 1 – контрольний дослід; 2 – 0,87 мкг/дм³ Cr(VI); 3 – 1,73 мкг/дм³ Cr(VI); 4 – 3,47 мкг/дм³ Cr(VI).

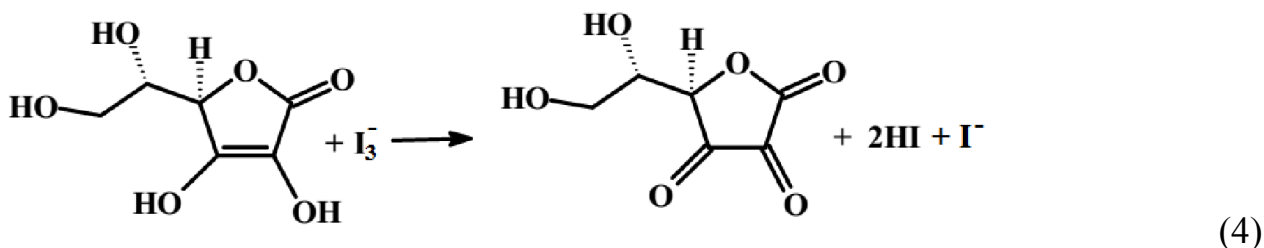
Таблиця 4

Результати визначення Cr(VI) у зразках природних вод запропонованою і стандартною методиками ($n = 6$; $P = 0.95$)

Зразок	Введено Cr(VI), мкг/дм ³	Знайдено Cr(VI), мкг/дм ³	R, %	RSD, %	Знайдено Cr(VI) за [*], мкг/дм ³
Річкова вода, № 1	0,00	0,55	-	5,7	не знайдено
	1,00	1,59	102,6	4,3	
	2,00	2,51	98,4	4,1	
Річкова вода, № 2	0,00	0,73	-	5,3	не знайдено
	1,00	1,69	97,7	4,2	
	2,00	2,78	101,8	4,1	
Річкова вода, № 3	0,00	1,21	-	4,3	не знайдено
	1,00	2,27	102,7	4,3	
	2,00	3,30	102,8	3,9	
Вода з водосховища	0,00	3,85	-	3,3	3,91
	1,00	4,92	101,4	3,4	
	2,00	5,77	98,6	3,1	

Примітка. * методика спектрофотометричного визначення з використанням 1,5-дифенілкарбазиду (ДСТУ ISO 18412:2017).

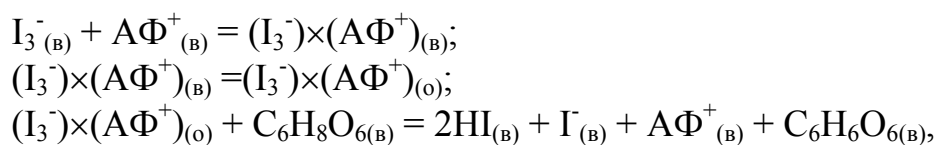
П'ятий розділ «Спектрофотометричне визначення аскорбінової кислоти з використанням окисно-відновних реакцій за участю триїодид-іонів» присвячений спектрофотометричному визначенню аскорбінової кислоти (АК), де триїодид-іони проявляють окислювальні властивості. Спектрофотометричне визначення АК базується на зменшенні світлопоглинання розчинів триїодид-іонів в умовах підвищення аналітичного сигналу, реакція (4):



Нами знову використано два підходи для підвищення аналітичного сигналу:

- використання мікроекстракції ІА трийодид-аніонів з катіоном АФ⁺;
- застосування «синього комплексу» трийодид-іонів з крохмалем.

Взаємодія АК з трийодид-іонами, які входять до складу ІА, що вилучається тетрахлоридом карбону, призводить до зниження інтенсивності забарвлення екстрактів, а процес спектрофотометричного визначення АК можна представити наступною схемою:



де _(B) та _(O) – відповідно водна і органічна фаза, C₆H₈O₆ – АК, C₆H₆O₆ – дегідрогенаскорбінова кислота.

Таким чином, в результаті взаємодії АК з I₃⁻, який входить до складу ІА, спостерігається зменшення оптичної густини екстракту ІА, адже катіон АФ⁺ переходить у водну фазу. Як приклад, на рис. 11, представлено як спектри світлопоглинання АФ та ІА [I₃⁻×АФ⁺] у водному середовищі, так і екстрактів ІА [I₃⁻×АФ⁺] у тетрахлориді карбону, у т.ч. в присутності АК.

Екстракція ІА проходить у кислому середовищі (рис. 12), оптимальним є рН 3,0. У більш кислому середовищі знижується селективність реакції (4), а у більш лужному – знижується чутливість спектрофотометричного визначення АК. Встановлено, що найбільш ефективною технікою мікроекстракції є використання вортекс-змішувача.

Були апробовані різні екстрагенти і показано, що найбільш зручним є тетрахлорид карбону (рис. 13), адже бензен, який також добре вилучає ІА, має високу токсичність. Вортекс-змішувач забезпечує ефективну мікроекстракцію ІА до співвідношення об'ємів водної та органічної фаз 10:1 (5,0 см³:0,5 см³), що забезпечує фактор попереднього концентрування 10.

Вивчення впливу заважаючих компонентів на спектрофотометричне визначення АК показало, що запропонована система доволі селективна. Це зумовлено як проведенням визначення при рН 3,0 (усувається вплив значної кількості окисників і відновників), так мікроекстракцією аналіту (усувається вплив забарвлених сполук, нерозчинних речовин, які зумовлюють каламутність розчинів, тощо).

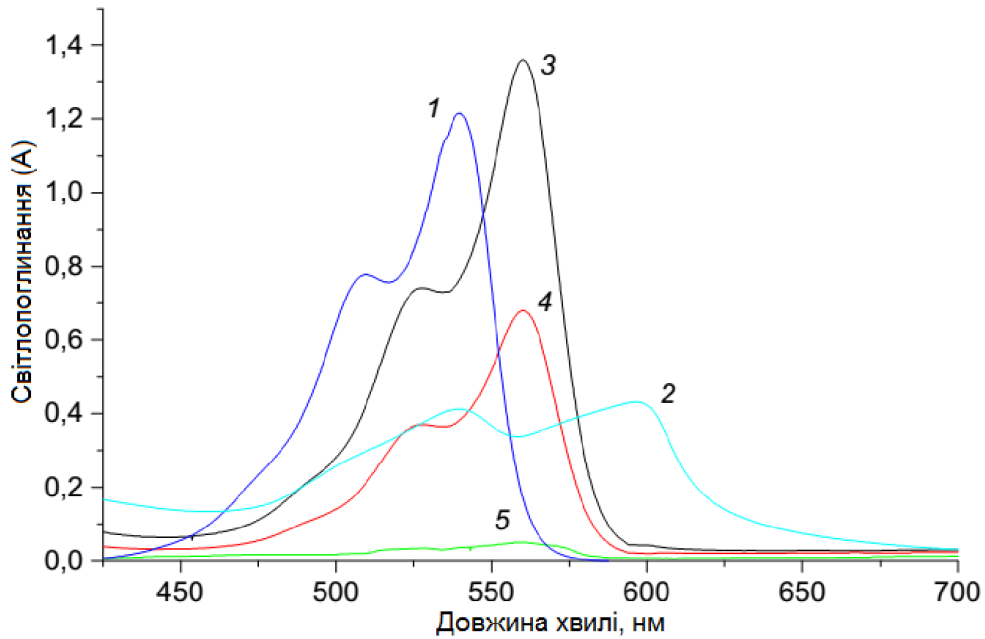


Рис. 11. Спектри світлопоглинання АФ (1), ІА АФ⁺ з І₃⁻ (2) у водній фазі, ІА АФ⁺ з І₃⁻ (3) і в присутності АК (4) у ССl₄: рН 3,0; *l* = 1,0 см 1 – 1,0×10⁻⁵ моль/дм³ АФ; 2 – 1,0×10⁻⁵ моль/дм³ АФ і 1,0×10⁻⁵ моль/дм³ І₃⁻ та 4,0×10⁻⁴ моль/дм³ КІ; 3 – 4,0×10⁻⁵ моль/дм³ АФ і 4,0×10⁻⁶ моль/дм³ І₃⁻ та 4,0×10⁻⁴ моль/дм³ КІ; 4 – 4,0×10⁻⁵ моль/дм³ АФ і 4,0×10⁻⁶ моль/дм³ І₃⁻ та 4,0×10⁻⁴ моль/дм³ КІ та 0,31 мг/дм³ АК; 5 – контрольний дослід (екстрагент – ССl₄).

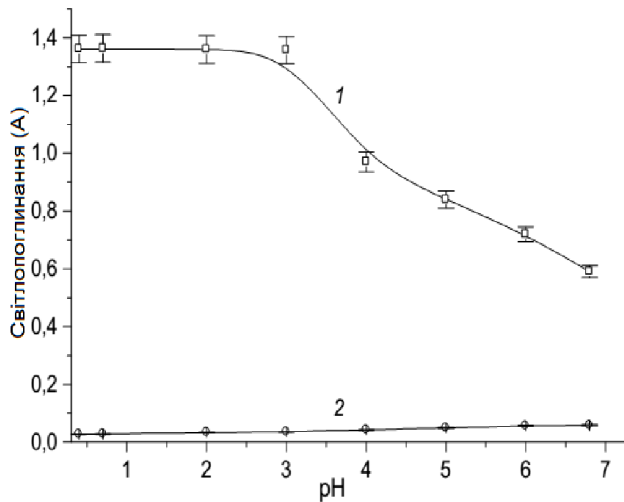


Рис. 12. Вплив кислотності середовища на ефективність мікроекстракції ІА: С (АФ) = 4,0×10⁻⁵; С (І₃⁻) = 4,0×10⁻⁶ моль/дм³; λ = 560 нм; *l* = 1,0 см; 0,5 см³ ССl₄; об'єм водної фази 5,0 см³; вортекс-змішувач (τ = 15 с, 3000 об/хв).

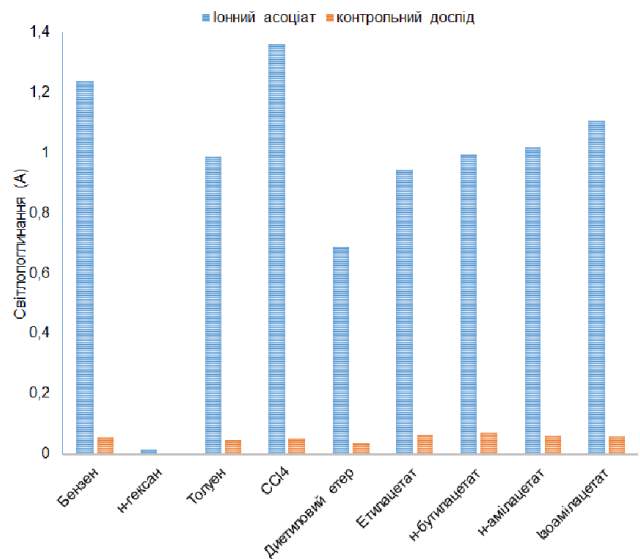


Рис. 13. Ефективність екстракції ІА при використанні різних розчинників: С (АФ) = 4,0×10⁻⁵; С (І₃⁻) = 4,0×10⁻⁶ моль/дм³; рН 3,0; λ = 560 нм; *l* = 1,0 см; 0,5 см³ органічної фази; об'єм водної фази 5,0 см³; вортекс-змішувач (τ = 15 с, 3000 об/хв).

Встановлено, що багато супутніх речовин не заважають спектрофотометричному визначенню АК. Так, більше ніж 20000-кратні кількості органічних кислот (щавлева, винна, яблучна, лимонна), 2000-кратні кількості НСО₃⁻, СН₃СОО⁻, НРО₄²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻, Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ та Zn²⁺, а також 5-кратні кількості Fe³⁺ і Cu²⁺ не заважають визначенню АК в оптимальних умовах. При цьому, органічні кислоти усувають вплив 100-кратних кількостей Fe³⁺ та Cu²⁺.

Спектрофотометричному визначенню АК заважають вже рівні кількості NO_2^- , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, проте ці компоненти практично не зустрічаються у харчових продуктах і фармацевтичних формах.

Пропонована аналітична система має найвищу чутливість серед відомих у літературі спектрофотометричних методів визначення АК. Рівняння лінійної регресії $A = (2,208 \pm 0,092) \times C(\text{АК}) - (0,004 \pm 0,002)$ (де A – різниця оптичної густини мікроекстрактів з та без АК, C – концентрація АК, мг/дм^3) в межах 0,003-0,53 мг/дм^3 АК з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,9969$. Межа виявлення (LOD) становить 0,89 мкг/дм^3 АК ($n = 10$, $P = 0,95$), межа визначення (LOQ) – 2,94 мкг/дм^3 АК ($n = 10$, $P = 0,95$).

Аналітичні характеристики «синього комплексу», який утворюється при взаємодії триодид-іонів з КХ добре вивчені, проте така система практично не використовується для спектрофотометричного визначення АК.

Дослідження проводились при об'ємі водної фази 1,0 см^3 з використанням мікрокувет ($l = 1,0$ см). Це дозволяє мінімізувати як кількості використовуваних реагентів, так і відходів, що відповідає вимогам «зеленої» хімії.

Встановлено, що існування «синього комплексу» ($\lambda = 590$ нм) і його взаємодія з АК проходить у широкому діапазоні кислотності середовища (аж до $\text{pH} \sim 9,5$), а оптимальними межами є $\text{pH} 8,0-9,0$. В цих умовах реакція взаємодії АК з триодид-іонами проходить швидко, а саме забарвлення «синього комплексу» є стійким протягом 2 год.

В оптимальних умовах спектрофотометричне визначення АК з використанням системи I_3^- - КХ - АК є достатньо селективним при $\text{pH} 8,0-9,0$. Дослідження показали, що 10000-кратні кількості HCO_3^- , CH_3COO^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , 20000-кратні кількості органічних кислот (щавлевої, винної, лимонної та яблучної), глюкози, фруктози і вітаміну B_1 (тіамін) не заважають спектрофотометричному визначенню АК. Крім того, не заважають визначенню АК 100-кратні кількості NO_2^- і Fe^{3+} . Заважають рівні кількості Cu^{2+} , BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Тартрати усувають вплив 200-кратних кількостей Cu^{2+} та 500-кратних – Fe^{3+} .

Чутливість системи I_3^- - КХ - АК є відносно невисокою, але достатньою для вирішення деяких аналітичних задач. Рівняння градуувальної залежності $A = 0,054 \times C(\text{АК}) - 0,038$ (де A – різниця оптичної густини розчинів з та без АК, C – концентрація АК, мг/дм^3) в межах 2,3-21,5 мг/дм^3 АК з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,9909$. Межа виявлення (LOD) становить 0,70 мг/дм^3 АК ($n = 10$, $P = 0,95$), межа визначення (LOQ) – 2,32 мг/дм^3 АК ($n = 10$, $P = 0,95$).

Апробацію методик спектрофотометричного визначення АК проведено на модельних розчинах (табл. 5), зразках харчових продуктів (табл. 6) та фармацевтичних препаратах (табл. 7).

Таблиця 5

Результати визначення АК у модельних сумішах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Модельна суміш	Вміст АК, мг/дм ³	Знайдено АК, мг/дм ³	RSD, %	R, %
№ 1	0,100	0,098	3,9	98,0
№ 2	0,300	0,307	3,5	102,3
№ 3	0,500	0,509	3,2	101,8

Таблиця 6

Результати визначення АК у харчових продуктах пропонованою і стандартною методиками ($n = 6$; $P = 0,95$)

Зразок харчових продуктів	Знайдено АК пропонованою методикою, мг/кг (мг/дм ³)	Знайдено АК стандартною методикою [♦], мг/кг (мг/дм ³)
Яблука Golden Delish	8,4 ± 0,2	8,1 ± 0,3
Яблука Greenie Smith	11,6 ± 0,3	11,9 ± 0,3
Виноград білий Muscat	2,2 ± 0,1	Не знайдено
Пиво № 1*	50,1 ± 1,1	50,6 ± 1,3
Пиво № 1**	29,3 ± 0,7	28,8 ± 0,8
Пиво № 2*	50,4 ± 1,1	49,7 ± 1,3
Пиво № 2**	35,3 ± 0,8	35,8 ± 1,0
Пиво № 3*	52,8 ± 1,2	53,2 ± 1,3

Примітка. ♦ спектрофотометрична методика з використанням 2,6-дихлорофеноліндофенолом; * аналіз безпосередньо після відкриття пляшки; ** аналіз через добу після відкриття пляшки.

Таблиця 7

Результати визначення АК у фармацевтичних препаратах пропонованою і стандартною методиками ($n = 6$; $P = 0,95$)

Досліджуваний зразок	Знайдено АК пропонованою методикою, мг/см ³	Знайдено АК стандартною методикою, мг/см ³
№ 1, ін'єкційний розчин (декларований вміст АК 50 мг/см ³)	47,8 ± 1,1	48,4 ± 1,2
№ 2, розчин для перорального застосування (декларований вміст АК 108 мг/см ³)	94,3 ± 1,6	93,6 ± 1,9

Отримані результати свідчать, що пропонована методика безекстракційного спектрофотометричного визначення АК має задовільні метрологічні характеристики, вона є експресною, простою у виконанні. Мікроекстракційна спектрофотометрична методика за чутливістю (межа виявлення) переважає всі відомі методики спектрофотометричного визначення АК і може використовуватись для визначення вмісту АК у харчових продуктах.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальне завдання – розширення аналітичних можливостей спектрофотометрії з використанням окисно-відновних реакцій за участі форм йоду. Показано перспективність використання нових технологій (контроль перебігу окисно-відновних процесів за допомогою **оптичного зонду** та попереднє **мікроекстракційне** концентрування аналіту з наступним вимірюванням сигналу за допомогою **мікроювети**) для підвищення ефективності методик спектрофотометричного визначення форм йоду(I, V, VII), Cr(VI) та аскорбінової кислоти у різноманітних об'єктах.

1. Оптимізовані умови окисно-відновних реакцій взаємодії форм йоду (I, V, VII) і показана перспективність спектрофотометричного визначення загального йоду та його окремих форм у вигляді I_3^- . Для підвищення аналітичного сигналу найбільш ефективним виявилось використання катіонів барвників, які утворюють ІА з трийодид-іоном. Показано можливість як безекстракційного, так і мікроекстракційного (з використанням вортекс-змішувача), спектрофотометричного визначення загального йоду та його окремих форм. Найбільш перспективним є спектрофотометричне визначення йоду у поєднанні з мікроекстракційним концентруванням ІА [$I_3^- \times АБР^+$], при якому фактор концентрування становить 20 (0,25 см³ ізоамілацетату), межа виявлення – 9,8 мкг/дм³.

2. Запропоновано використання відновних властивостей йодид-іонів для непрямого спектрофотометричного визначення Cr(VI), яке базується на утворенні трийодид-іонів, кількість яких визначали спектрофотометрично в присутності крохмалю з використанням оптичного зонду (LOD = 0,035 мкг/дм³; LOQ = 0,093 мкг/дм³, межі лінійності ГГ = 0,116-4,0 мкг/см³; R²=0,9977), а також у поєднанні з мікроекстракційним концентруванням вортекс-змішувачем аналітичної форми у вигляді ІА з катіонами барвників астразонового брильянтового 4G ($\lambda=530$ нм, ізоамілацетат, фактор концентрування 20; LOD = 0,015 мкг/дм³; LOQ = 0,050 мкг/дм³, межі лінійності ГГ = 0,05-4,2 мкг/дм³; R²=0,9983) і астрафлосину FF ($\lambda=560$ нм, CCl₄, фактор концентрування 10; LOD = 0,010 мкг/дм³; LOQ = 0,035 мкг/дм³, межі лінійності ГГ = 0,035-4,2 мкг/дм³; R²=0,9968). Найбільш ефективною для спектрофотометричного визначення Cr(VI) є мікроекстракційна система Cr(VI) - Г - АБР⁺, яка є найбільш чутливою серед відомих методів спектрофотометричного визначення Cr(VI).

3. Доведено перспективність використання окисних властивостей трийодид-іонів для спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти, яке базується на зменшенні інтенсивності забарвлення мікроекстрактів ІА [$I_3^- \times АФ^+$] у тетрахлориді карбону (рН 3,0; $\lambda=560$ нм, фактор концентрування 10; LOD = 0,89 мкг/дм³ АК, LOQ = 2,94 мкг/дм³, межі лінійності ГГ = 0,003-0,53 мг/дм³ АК, R²=0,9969) або забарвлення розчинів «синього комплексу» трийодид-іонів з КХ (рН 8,0-9,0; $\lambda=590$ нм, LOD = 0,70 мг/дм³ АК, LOQ = 2,32 мг/дм³, межі лінійності ГГ = 2,3-21,5 мг/дм³ АК, R²=0,9909). Пропонована аналітична система $I_3^- - АФ^+ - АК$ у поєднанні з мікроекстракційним концентруванням є більш чутливою, ніж відомі у літературі методи спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти.

4. Розроблено та апробовано нові методики спектрофотометричного, в т.ч. безекстракційні та мікроекстракційні варіанти, визначення загального йоду та його форм у природних, питних, мінеральних водах і йодованій солі, Cr(VI) у природних водах, аскорбінової кислоти у харчових продуктах та фармацевтичних препаратах. Пропоновані методики спектрофотометричного визначення зазначених аналітів є простими у виконанні, експресними, високочутливими і мають задовільні метрологічні характеристики.

В цілому, пропоновані аналітичні форми для спектрофотометричного визначення загального йоду та його окремих форм, Cr(VI) і аскорбінової кислоти є перспективними, а розроблені на їх основі методики визначення аналітів є конкурентоспроможними і можуть вирішувати ряд важливих завдань аналітичної хімії йоду, хрому і аскорбінової кислоти.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Рябухіна Т.С.** Спектрофотометричне визначення періодатів з використанням редокс-реакції з йодид-йонами. Способи ідентифікації аналітичного сигналу / **Т.С. Рябухіна, Я.Р. Базель** // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія». – 2016. – № 1 (35). – С. 41-46. *Особистий внесок здобувача: виконання експерименту, попередня обробка експериментальних даних, участь в обговоренні результатів і підготовці публікації.*

2. **Рябухіна Т.С.** Спектрофотометричне визначення періодатів у присутності поверхнево-активних речовин / **Т.С. Рябухіна, Я.Р. Базель** // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія». – 2016. – № 2 (36). – С. 29-32. *Особистий внесок здобувача: проведення експерименту, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

3. **Рябухіна Т.С.** Непряме спектрофотометричне визначення Cr(VI) з використанням оптичного зонду / **Т.С. Рябухіна, Д. Янегова, Я.Р. Базель** // Методы и объекты химического анализа. – 2018. – т. 13, № 1. – С. 44-50. DOI: 10.17721/mosa.2018.44-50 (Scopus). *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів і підготовці публікації.*

4. **Riabukhina T.S.** Spectrophotometric Determination of the Total Iodine Content in Drinking and Mineral Waters Using the Microextraction Preconcentration / **T.S. Riabukhina, Ya.R. Bazel** // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2018. – Vol. 40, No. 4. – P. 237-242. DOI: 10.3103/S1063455X18040082 (Scopus). *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

5. Bazel Yaroslav. Spectrophotometric determination of ascorbic acid in foods with the use of vortex-assisted liquid-liquid microextraction / Yaroslav Bazel, **Tetiana Riabukhina, Juraj Tirpák** // Microchemical Journal. – 2018. – Vol. 143. – P. 160-165. DOI: 10.1016/j.microc.2018.08.003 (Scopus). *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

6. Bazel Yaroslav. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction and indirect spectrophotometric determination of Chromium (VI) / Yaroslav Bazel, **Tetiana**

Riabukhina // RSC Advances. – 2018. – Issue 62, No. 8. – P. 35360-35366. DOI: 10.1039/c8ra07514j (Scopus). *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

7. **Сухарева Т.С.** Спектрофотометричне визначення перйодат-йонів на основі редокс-реакцій / **Т.С. Сухарева**, Я.Р. Базель // Тези доповідей «Київської конференції з аналітичної хімії: сучасні тенденції 2014» (Київ, 9-12 червня 2014). – К.: Вид-во КНУ імені Тараса Шевченка, 2014. – С. 165. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів.*

8. **Сухарева Т.С.** Використання окисно-відновних реакцій у спектрофотометрії / **Т.С. Сухарева**, Я.Р. Базель // Програма і тези доповідей Підсумкової наукової студентської конференції ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології» (21 травня 2014 року, м. Ужгород). – Ужгород: ПП Данило С.І., 2014. – С. 22. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, представлення результатів.*

9. **Рябухіна Тетяна.** Спектрофотометричне визначення перйодат-йонів з використанням редокс-реакції / **Тетяна Рябухіна**, Ярослав Базель // Збірник наукових праць: XV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015». – Львів, 24-27 травня 2015 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2015. – С. 40 (У 30). *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, оформлення тез, представлення результатів.*

10. **Рябухіна Т.С.** Застосування редокс-реакцій для спектрофотометричного визначення перйодат-йонів / **Т.С. Рябухіна**, Я.Р. Базель // Програма і тези доповідей Підсумкової наукової студентської конференції ДВНЗ «Ужгородський національний університет», секція «Хімічних наук та екології» (27 травня 2015 року, м. Ужгород). – Ужгород: ПП Данило С.І., 2015. – С. 24. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, оформлення тез, представлення результатів.*

11. **Riabukhina Tetiana.** Microextraction preconcentration and spectrophotometric determination of periodates with astraphloxine FF / **Tetiana Riabukhina**, Yaroslav Bazel, Ivana Mushinkova // Zborník abstraktov zo XIV Medzinárodnej konferencie «SÚČASNÝ STAV A PERSPEKTÍVY ANALYTICKEJ CHÉMIE V PRAXI» (ACP-2016). – Bratislava (3-6 mája 2016). – Bratislava: Ústav analytickej chémie FCHPT STU v Nakladateľstve STU, 2016. – P. 107. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні.*

12. **Рябухіна Тетяна.** Використання мікроекстракційної техніки при спектрофотометричному визначенні форм йоду (V, VII) / **Тетяна Рябухіна**, Ярослав Базель // Збірник наукових праць: XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017». – Львів, 28-31 травня 2017 р. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2017. – С. (У 3). *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, оформлення тез, представлення результатів.*

13. **Рябухіна Т.С.** Спектрофотометричне визначення сумарного йоду у харчових продуктах, питних і мінеральних водах / **Т.С. Рябухіна**, Я.Р. Базель // Тези доповідей «Київської конференції з аналітичної хімії: сучасні тенденції 2017» (Київ, 18-21 жовтня 2017). – Чернігів: Друкарня «Десна», 2017. – С. 118. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, оформлення тез.*

14. **Рябухіна Т.С.** Спектрофотометричне визначення аскорбінової кислоти за допомогою оптичного зонду / **Т.С. Рябухіна**, Ю. Тирпак, Я.Р. Базель // Тези доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю «Синтез і аналіз біологічно активних сполук і лікарських субстанцій». Харків, 12-13 квітня 2018. – Харків: НФаУ, 2018. – С. 247. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез.*

15. Bazel' Yaroslav. A combination of liquid phase microextraction and UV-Vis spectrophotometric determination of Chromium(VI) / Yaroslav Bazel', **Tetiana Riabukhina**, Daria Janegová // Book of abstracts 16th Czech – Slovak Spectroscopic Conference. – Luhačovice (27-31 May 2018), Czech Republic. – Brno: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci (ISBN 978-80-88195-06-1), 2018. – P. 130. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез.*

Примітка. Здобувач *Сухарева Т.С.* (колишнє прізвище *Рябухіна Т.С.*)

АНОТАЦІЯ

Сухарева Т.С. Застосування окисно-відновних реакцій за участі форм йоду (I, V, VII) у спектрофотометричному аналізі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 «Аналітична хімія». – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, 2018.

Дисертація присвячена аналітичному використанню окисно-відновних реакцій за участю форм йоду у спектрофотометрії, зокрема, для визначення йодидів, йодатів і перйодатів у водах і кухонній солі, а також Cr(VI) у природних водах та аскорбінової кислоти в харчових продуктах і фармацевтичних формах.

У роботі проведено комплексне дослідження по використанню окисно-відновних реакцій за участі форм йоду у спектрофотометрії у поєднанні із сучасними тенденціями розвитку даного методу, зокрема, мініатюризація, проведення аналізу *in situ* з використанням оптичного зонду, а також поєднання спектрофотометрії з мікроекстракцією за допомогою вортекс-змішувача. Всі ці напрямки відповідають вимогам «зеленої» хімії, а також розширюють аналітичні можливості спектрофотометрії з використанням окисно-відновних реакцій за участю форм йоду, адже використані у роботі хімічні реакції, за участі форм йоду, є відомими. Дослідження проведено за трьома основними напрямками. Перший – вивчення окисно-відновної взаємодії форм йоду з метою пошуку нових аналітичних форм для спектрофотометричного визначення загального йоду та диференційного визначення його окремих форм. Другий – використання відновних властивостей

йодид-іонів для непрямого спектрофотометричного визначення Cr(VI). Третій – використання окисних властивостей трийодид-іонів для спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти.

Запропоновані у роботі аналітичні форми для непрямого спектрофотометричного визначення Cr(VI), а також спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти, які базуються на мікроекстракції іонних асоціатів трийодид-аніонів з катіонами основних барвників, є найбільш чутливими серед відомих у літературі методів їх спектрофотометричного визначення.

Розроблені методики спектрофотометричного визначення загального йоду та його форм у природних, питних і мінеральних водах, Cr(VI) у природних водах, а також аскорбінової кислоти у харчових продуктах і фармацевтичних формах є простими у виконанні, експресними, більш чутливими, ніж стандартні та альтернативні спектрофотометричні методики і мають задовільні метрологічні характеристики, а тому є конкуренто-спроможними. Вони можуть відіграти важливу роль у аналітичній хімії йоду, хрому і аскорбінової кислоти.

Ключові слова: спектрофотометрія, окисно-відновні реакції, форми йоду (I, V, VII), Cr(VI), аскорбінова кислота, мікроекстракція, вортекс-змішувач, оптичний зонд.

АННОТАЦІЯ

***Сухарева Т.С.* Использование окислительно-восстановительных реакций с участием форм йода (I, V, VII) в спектрофотометрическом анализе. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.**

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия». – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет», г. Ужгород, 2018.

Диссертация посвящена аналитическому использованию окислительно-восстановительных реакций с участием форм йода в спектрофотометрии, в частности, для определения йодидов, йодатов и перйодатов в водах и кухонной соли, а также Cr(VI) в природных водах и аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах и фармацевтических формах.

В работе проведено комплексное исследование по использованию окислительно-восстановительных реакций с участием форм йода в спектрофотометрии в комбинации с современными тенденциями развития данного метода, в частности, миниатюризация, проведение анализа *in situ* с использованием оптического зонда, а также комбинация спектрофотометрии с микроэкстракцией с помощью вортекс-смесителя. Все эти направления соответствуют требованиям «зеленой» химии, а также расширяют аналитические возможности спектрофотометрии с использованием окислительно-восстановительных реакций с участием форм йода, так как использованные в работе химические реакции, с участием форм йода, известные. Исследования проведены по трем основным направлениям. Первый – изучение окислительно-восстановительного взаимодействия форм йода с целью поиска новых аналитических форм для спектрофотометрического определения общего йода и дифференциального определения его отдельных форм. Второй – использование восстановительных

свойств йодид-ионов для непрямого спектрофотометрического определения Cr(VI). Третий – использование окислительных свойств трийодид-ионов для спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты.

Предложенные в работе аналитические формы для непрямого спектрофотометрического определения Cr(VI), а также спектрофотометрического определения аскорбиновой кислоты, которые основаны на микроэкстракции ионных ассоциатов трийодид-ионов с катионами основных красителей, являются наиболее чувствительными среди известных в литературе методов их спектрофотометрического определения.

Разработанные методики спектрофотометрического определения общего йода и его форм в природных, питьевых и минеральных водах, Cr(VI) в природных водах, а также аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах и фармацевтических формах являются простыми в исполнении, экспрессными, более чувствительными, чем стандартные и альтернативных спектрофотометрические методики и имеют удовлетворительные метрологические характеристики, и поэтому являются конкурентоспособными. Они могут сыграть важную роль в аналитической химии йода, хрома и аскорбиновой кислоты.

Ключевые слова: спектрофотометрия, окислительно-восстановительные реакции, формы йода (I, V, VII), Cr(VI), аскорбиновая кислота, микроэкстракция, вортекс-смеситель, оптический зонд.

SUMMARY

Sukhareva T.S. The application of redox-reactions using species of iodine (I, V, VII) in spectrophotometric analysis. – Qualification scientific work as manuscript.

Thesis for obtaining an Academic Degree of a Candidate of Chemical Sciences. Specialty 02.00.02 – analytical chemistry. – State University «Uzhhorod National University», Uzhhorod, 2018.

Thesis deals with an analytical application of redox-reactions using species of iodine in spectrophotometric analysis, in particular, for determination of iodides, iodates and periodates in waters and kitchen salt, Cr (VI) in natural waters and ascorbic acid in foods and pharmaceutical forms.

In the research work, a comprehensive study of an application of redox-reactions using species of iodine in spectrophotometry was conducted, in combination with the current trends in the development of this method, in particular, miniaturization, in situ analysis with the use of an optical probe, as well as a combination of spectrophotometry with microextraction using a vortex mixer. All these directions comply with the requirements of "green" chemistry, and also broaden the analytical capabilities of spectrophotometry with using of redox-reactions involving species of iodine, since the chemical reactions used in the work with the participation of iodine's species are known. The research is conducted in three main directions. The first is the study of redox-reactions of species of iodine with the aim of finding new analytical forms for the spectrophotometric determination of total iodine and the differential determination of its individual forms. The second is the use of reducing properties of iodides for the indirect

spectrophotometric determination of Cr (VI). The third is the use of oxidizing properties of triiodide ions for spectrophotometric determination of ascorbic acid.

The proposed in the work analytical forms for the indirect spectrophotometric determination of Cr (VI) as well as spectrophotometric determination of ascorbic acid based on microextraction of ion associates of triiodide anions with cations of basic dyes are the most sensitive among the methods known in the literature for their spectrophotometric determination.

Developed techniques for spectrophotometric determination of total iodine and its forms in natural, drinking and mineral waters, Cr (VI) in natural waters and ascorbic acid in foods and pharmaceutical forms are simple to implement, rapid, more sensitive than standard and alternative spectrophotometric methods and have satisfactory metrological characteristics, and therefore are competitive. They can play an important role in the analytical chemistry of iodine, chromium and ascorbic acid.

Keywords: spectrophotometry, redox-reactions, species of iodine (I, V, VII), Cr(VI), ascorbic acid, microextraction, vortex-mixer, optical probe.