

17. Memon N. Determination of preservatives in cosmetics and food samples by micellar liquid chromatography / N. Memon, M. I. Bhangar, M. Y. Khuhawer // J. Sep. Sci. – 2005. – Vol. 28. – P. 635–638.
18. MLC determination of preservatives in cranberry foodstuffs / L. P. Loginova, A. U. Kulikov, E. Y. Yakovleva, A. P. Boichenko // Chromatographia. – 2008. – Vol. 67. – P. 615–620.
19. Noguera-Orti J. F. Determination of Parabens in Cosmetics without Previous Extraction by Micellar Liquid Chromatography / J. F. Noguera-Orti, R.M. Villanueva-Camanas, G. Ramis-Ramos // J. Chromatogr. Sci. – 1999. – Vol. 37. – P. 83–87.
20. Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high-performance liquid chromatography / B. Saad, M. F. Bari, M. I. Saleh, K. Ahmad et al. // J. Chromatogr. A – 2005. – Vol. 1073. – P. 393–397.
21. Simultaneous determination of preservatives in soft drinks, yogurts and sauces by a novel solid-phase extraction element and thermal desorption-gas chromatography / Lili Wang, Xiao Zhang, Yiping Wang, Wei Wang // Anal. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 577. – P. 62–67.
22. Simultaneous RP-LC Determination of Additives in Soft Drinks / N. Dossi, R. Toniolo, S. Susmel et al. // J. Chromatogr. – 2006. – Vol. 63. – P. 557–562.
23. Terada H. Studies on the analysis of food additives by high-performance liquid chromatography V. Simultaneous determination of preservatives and saccharin in foods by ion-pair chromatography / H. Terada, Y. Sakabe // J. Chromatogr. – 2005. – Vol. 346. – P. 333–340.
24. Tomasella F. P. Determination of sun-screen agents in cosmetic products by micellar liquid chromatography / F. P. Tomasella, P. Zuting, L. J. Cline Love // J. Chromatogr. – 1991. – Vol. 587. – P. 325–328.

**Купчик Елена. Определение консервантов в продуктах питания методом мицеллярной жидкостной хроматографии.** Описана методика мицеллярной жидкостной хроматографии для разделения и определения 5 веществ-консервантов: *n*-гидроксибензойной кислоты (ПГБК), метилпарабена (МП), этилпарабена (ЭП), пропилпарабена (ПП) и бутилпарабена (БП). В ходе разработки соответствующей методики подобран состав гибридного мицеллярного элюента. Разделение эффективно при использовании подвижной фазы, состоящей из 0,05 М додецилсульфата натрия (ДСН), 3 % (v/v) *n*-бутанола, хлоридной кислоты (рН ≈ 3) на октадецилсиликагеле C<sub>18</sub>. Длина волны детектирования соответствует 254 нм. При соблюдении условий разделение всех компонентов возможно за 23 мин. Определены аналитические характеристики разделения: предел детектирования, диапазон линейности и воспроизводимость. Правильность результатов подтверждена апробацией методики на различных продуктах питания.

**Ключевые слова:** мицеллярная жидкостная хроматография (МЖХ), консерванты, парабены.

**Kupchik Elena. Determination of Preservatives in Foodstuffs by Micellar Liquid Chromatography.** A MLC method that allows the separation and simultaneous determination of 5 preservatives: *p*-hydroxybenzoic acid (PHBA), methyl-(MP), ethyl-(EP), propyl-(PP) and butylparabens (BP) is described. In developing an appropriate methodology was selected the hybrid micellar eluent. The separations were effected by using a mobile phase containing 0.05 M sodium dodecyl sulphate (SDS), 3 % (v/v) *n*-butanol, chloric acid (pH ≈ 3) with an octadecyl silica column C<sub>18</sub>. The detector wavelength was set at 254 nm. Under these conditions, separation of the 5 components was achieved in less than 23 min. Analytical characteristics of the separation such as limit of detection, linear range and reproducibility were evaluated. The correctness of the results was confirmed by a number of techniques approbation of foods containing.

**Key words:** micellar liquid chromatography (MLC), preservatives, parabens.

Чернігівський національний педагогічний університет  
імені Тараса Шевченка

Стаття надійшла до редколегії  
22.09.2014 р.

УДК 543.422.3

**Жолт Кормош  
Наталя Зубеня**

### **Потенціометричні сенсори для визначення граміну**

Створено грамін-селективний сенсор, що містить як електродо-активну речовину іонний асоціат граміну із бромфеноловим синім, тетрафенілборатом, тетраїодостибіатом і тетраїодобісмутатом. Робочий інтервал

кислотності 3–8. Інтервал лінійності електродної функції перебуває в межах  $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-1}$  моль/л, крутизна 52 мВ/рС. Розроблений сенсор апробовано при потенціометричному визначенні граміну у модельних розчинах.

**Ключові слова:** потенціометричне визначення, грамін, іон-селективні електроди.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Актуальним завданням аналітичної хімії є розробка експресних, простих, дешевих методів роздільного визначення нітрогенвмісних органічних сполук. Вказаним вимогам відповідає потенціометрія із іонселективними електродами (ІСЕ). Потенціометричні методи здатні забезпечити експресний контроль, не змінюючи складу зразка та у широких межах концентрацій [9].

**Мета роботи** – виявлення загальних закономірностей впливу фізико-хімічних, електрохімічних властивостей селективних мембран на аналітичні характеристики ІСЕ. Для цього слід було вирішити такі питання, як: виявити властивості будови і фізико-хімічних властивості електродоактивних речовин (ЕАР); встановити вплив фізико-хімічних властивостей ЕАР, складу мембрани і розчинника на електроаналітичні характеристики ІСЕ; розробити селективні електроди для визначення граміну у модельних розчинах оптимального складу, визначити їх основні електроаналітичні характеристики;

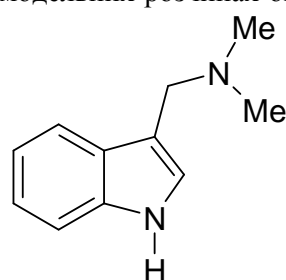


Рис. 1. Графічна формула граміну

вивчити фактори, що впливають на селективність.

Грамін (3-(диметиламинометил)індол) – безбарвні кристали, нерозчинні у воді, розчинні в органічних розчинниках, без запаху. Емпірична формула  $C_{11}H_{14}N_2$ . Молекулярна маса 174,24 г/моль. Температура плавлення – 138–139 °С. Грамін належить до індольних алкалоїдів.

Грамін найчастіше використовують у синтетичній органічній хімії, як матеріал для синтезу триптофану [11]. Упродовж останніх років розробляються та досліджуються ефективні методи запобігання цвітінню води. Це головне завдання у сфері екології водою. Широко застосовуються натуральні рослинні токсини (грамін), які є джерелом альгіцидів і допомагають контролювати процес цвітіння води [13].

**Матеріали і методи.** Використано вихідні  $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л розчини граміну. Розчин із концентрацією граміну  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л готували способом розчинення точної наважки цієї речовини в універсальній буферній суміші, довели кислотність до рН 4,0 і до мітки 0,1 моль/л розчином LiCl. Розчини граміну з нижчими концентраціями готували відповідним розведенням вихідних розчинів у день експерименту. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину із відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично скляним електродом [4].

Як аніоногенний складник для осадження використовували тетрафенілборат натрію (ТФБ Na),  $BiI_4^-$ ,  $SbI_4^-$ . Іонні асоціати (ІА) отримали при додаванні краплями із однаковою концентрацією ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) розчинів досліджуваної речовини та аніонного складника. Осад, що випав, залишають відстоюватися 2–7 год і після цього відфільтровують, промивають дистильованою водою та висушують при кімнатній температурі.

Потенціометричне вимірювання проводили на іономірі И-160 (похибка вимірювання  $\pm 0,1$  мВ); як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1МЗ при кімнатній температурі  $25 \pm 1$  °С, оскільки температурний гістерезис для цього типу електродів значно менший порівняно із каломельними [3]. Під час вимірювання користувалися класичною схемою будови електрохімічного кола.

Ag, AgCl | KCl /досл. роз. ( $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л) // мембрана // внутр. розчин ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) / Cu дротина

#### Схема 1. Будова електрохімічного кола

Для моделювання складу мембран ІСЕ використовували полівінілхлорид; розчинники-пластифікатори – дибутилсебаценат (ДБС), динонілфталат (ДНФ), трикрезилфосфат (ТКФ), диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДБФ), диетилфталат (ДЕФ).

Загальновизнаний метод отримання пластифікованих мембран Муді, Оке, Томаса [2; 12; 14; 16], згідно з яким ЕАР ретельно перемішують із ПВХ, розчиненим у ТГФ, із подальшим випаровуванням розчинника у скляному кільці. Зважували 0,07 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ІА (щоб його концентрація у мембрані становила 5 % загальної маси мембрани), а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього вводили 0,12 мл пластифікатора (ДБФ, ДОФ, ДБС, ТКФ,

ДНФ, ДЕФ), 0,5 мл розчинника пластифікатора – тетрагідрофурану (ТГФ). Отриманий розчин перенесли у скляну круглу форму діаметром 1,7 см, яку попередньо відшліфували, і приклеювали до скляної підложки та сушили на повітрі протягом 1–2 діб.

Ми використали класичну конструкцію ІСЕ – мембранні плівкові електроди з використанням внутрішнього стандартного розчину порівняння граміну.

Для виготовлення класичного сенсора мембрану, яку отримали після випаровування розчинника, вирізали діаметром 0,5–1,0 см та приклеювали до торця ПВХ-трубки 10%-м розчином ПВХ у циклогексаноні. Мідну дротинку занурювали у ПВХ-трубку із приклеєною мембраною. Сенсор використовували для подальшого вимірювання.

Для регулювання та підтримання іонної сили розчину використовували 0,1 н LiCl марки «О.С.Ч.», розчин якого готували розчиненням його точної наважки у дистильованій воді.

Потенціометричні сенсори слід попередньо конденціювати, оскільки відгук неконденційованих електродів відтворюється сповільнено.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Використання ІСЕ ґрунтується на вимірюванні мембранних потенціалів. Ці потенціали визначаються прямим методом із величини ЕРС ланцюга, який складається із мембрани, що розділяє розчини, у які поміщені два електроди порівняння (внутрішній та зовнішній). Мембрани на основі органічних сполук, які не змішуються із водою, були першими мембранами, для яких вдалося точно встановити їх електричні характеристики. Якщо така мембрана містить певну кількість іонізованих частинок, вибірково розчинених у мембранній фазі, то вона поводить себе як рідкий іонообмінник, що відрізняється від твердого тим, що компонент, який обмінює іони, вільно переміщається у мембрані [1; 17].

Вивчення впливу кожного із компонентів цієї системи, а також властивостей розчинів, які аналізуються, має важливе значення, оскільки саме вони вважаються домінуючими у низці досліджуваних факторів.

На основі отриманих результатів (із  $\text{SbI}_4^-$ ) можемо зробити висновок, що найкращі електроаналітичні характеристики має мембрана пластифікована ТКФ; ІА на основі ТФБ – усі мембрани мають схожі характеристики; для системи на основі ІА  $\text{BiI}_4^-$  – ДБС, ДНФ, ДОФ та ТКФ. Найгірші хіміко-аналітичні характеристики щодо крутизи та межі визначення електродної функції мають мембрани на основі ІА граміну із  $\text{SbI}_4^-$ . Було оптимізовано склад мембрани через дослідження впливу та вмісту пластифікатора, вмісту ЕАР на електроаналітичні характеристики сенсора.

Найбільш важливим фактором, що впливає на функціонування усіх іон-селективних електродів є кислотність середовища, що виражається значенням рН. Причина цього – хімічні процеси за участю мембранних компонентів, визначуваної речовини та  $\text{H}_3\text{O}^+$  чи  $\text{OH}^-$  іони. Широке застосування ІСЕ вимагає знання рН-інтервалу конкретного сенсора. Це особливо важливо для електродів, чутливих до органічних речовин. Кислотність середовища впливає на стан іонного асоціату та інших компонентів у мембрані. Велика кількість паралельних протолітичних реакцій протікає на межі розділу мембрана-розчин, які досить складно описати.

Вивчення залежності електроаналітичних властивостей ІСЕ від кислотності розчину показало, що нахил градувальних графіків зберігає постійне значення рН для сенсора на основі цих ІА в інтервалі 3–8.

Мембрани ІСЕ працюють при температурах, що перевищують температуру їх стеклування. Тому пластифікований ПВХ у мембрані не має бути у стані рідини. Окрім того, вважається, що ПВХ або інші полімери в мембранах є інертними матрицями, роль яких зводиться до імобілізації розчину іонофорів у пластифікаторі, тобто наданні мембрані певної форми. Відомо, що полімери мають деяку кількість іоногенних домішок, які не містять спеціально внесених заряджених іонофорів та обумовлюють характер електродної функції ІСЕ [5; 6; 10; 15]. Наявність полімера у мембрані спричинює зниження рухливості іонів, іонофорів, а також їх продуктів взаємодії [8].

Встановлено, що зі збільшенням вмісту ПВХ у мембрані, електроаналітичні характеристики погіршуються, мембрана втрачає свою еластичність, стає жорсткою і малоприсадною для використання.

Для характеристики процесів, що протікають на поверхні мембрани, вивчали вплив природи катіонного компонента у складі мембрани та досліджуваному розчині на динаміку відгуку електродів.

Час встановлення стаціонарного потенціалу електродів проводили при скачкоподібній зміні концентрацій досліджуваної речовини на порядок. Зміни проводили в інтервалі концентрації  $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л від розчинів із меншою концентрацією до розчинів із більшою концентрацією. Відгук некондиціонованих електродів сповільнений і погано відтворюється. Конденціонування ІСЕ передбачає його вимочування в розчині визначуваного іона із концентрацією, що відповідає приблизно середині лінійного діапазону концентрацій (для більшості електродів  $10^{-3}$  моль/л) і подальшим вимірюванням при різних концентраціях цього іона доти, поки відгук електрода не стане швидко встановлюватися і відтворюватися [3]. Встановлено, що природа органічного катіона у складі ЕАР і досліджуваному розчині практично не впливає на час встановлення стаціонарного потенціалу, який по усьому діапазоні не перевищує 4–6 хв. При переході із більш розбавленого до концентрованого розчину, спостерігається зменшення  $t_{95}$ , що може свідчити про кінетичний контроль потенціалоутворення для мембран цього типу. Як відомо, для мембран спостерігається зменшення стаціонарного опору зі збільшенням концентрації досліджуваної речовини, що контактує із мембраною. Це пояснюється зростанням кількості поглинутих мембраною іонів із розчину та збільшенням концентрації носіїв заряду у фазі мембрани, які при сталій концентрації ЕАР визначають електричну провідність мембрани [7].

Таблиця 1

## Електроаналітичні характеристики розроблених сенсорів

Аніоногенний складник	Вміст пластифікатора, %	Крутизна електродної функції, мВ/рС <sub>Грамін</sub>	Інтервал лінійності електродної функції, моль/л	Межа виявлення граміну, моль/л
ТФБ	ДНФ, 60	52,5	$1 \cdot 10^{-1}$ – $7,9 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	ДОФ, 60	50,0	$1 \cdot 10^{-1}$ – $5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
	ДФБ, 60	47,6	$1 \cdot 10^{-1}$ – $7,9 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
	ДБС, 60	51,6	$1 \cdot 10^{-1}$ – $7,9 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	ДЕФ, 60	48,2	$1 \cdot 10^{-1}$ – $7,9 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	ТКФ, 60	49,4	$1 \cdot 10^{-1}$ – $2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
SbI <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ДНФ, 59	20,9	$1 \cdot 10^{-1}$ – $5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	ДОФ, 59	20,3	$1 \cdot 10^{-1}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	ДФБ, 59	15,4	$1 \cdot 10^{-1}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	ДБС, 59	21,3	$1 \cdot 10^{-1}$ – $3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	ДЕФ, 59	20,5	$1 \cdot 10^{-1}$ – $4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	ТКФ, 59	38,5	$1 \cdot 10^{-1}$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
BiI <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ДНФ, 59	50,6	$1 \cdot 10^{-1}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	ДОФ, 59	49,0	$1 \cdot 10^{-1}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$
	ДФБ, 59	42,1	$1 \cdot 10^{-1}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$
	ДБС, 59	50,0	$1 \cdot 10^{-1}$ – $7,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	ДЕФ, 59	37,5	$1 \cdot 10^{-1}$ – $4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
	ТКФ, 59	49,8	$1 \cdot 10^{-1}$ – $3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Для визначення впливу фону виготовлені ІСЕ на основі ІА граміну із тетрайдостибіатом, тетрайдодобісмутатом, ТФБ із відповідними пластифікаторами. За результатами експерименту встановлено, що іонна сила впливає на коефіцієнти активності іонів, що містяться в досліджуваному розчині і на значення потенціалу мембрани електродної системи [3]. Зі збільшенням концентрації фонового електроліту погіршуються електроаналітичні характеристики.

Значення селективності, характерні для мембран на основі іонообмінників, характеризується зміною енергії сольватації при перенесенні визначуваних іонів із водних розчинів у фазу мембрани і розміщенні в ряд Гофмейстера для катіонів:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ .

Для хімічних сенсорів із мембранами, що містять різні протиіони коефіцієнти селективності визначали методом змішаних розчинів. У таблиці подано коефіцієнти селективності ПВХ мембран, виготовлених на основі граміну із аніоногенними складника. Із отриманих результатів можемо зробити висновок, що селективність залежить від природи протиіона, що входить до складу ІА [18].

Таблиця 2

Робочий діапазон кислотності грамін-селективних електродів та деякі їх електродні характеристики (3 % ЕАР, 60 % ТКФ, 0,1 н LiCl)

(Грамін <sup>+</sup> )(SbI <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	3–8	38,5 ± 2	1,0·10 <sup>-3</sup> –1·10 <sup>-1</sup>	6,3·10 <sup>-4</sup>
(Грамін <sup>+</sup> )(BiI <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	3–8	49,8 ± 2	3,2·10 <sup>-3</sup> –1·10 <sup>-1</sup>	1,3·10 <sup>-4</sup>
(Грамін <sup>+</sup> )(ТФБ <sup>-</sup> )	3–9	49,4 ± 2	2,5·10 <sup>-5</sup> –1·10 <sup>-1</sup>	2,0·10 <sup>-5</sup>

Установлено, що на електродні характеристики сенсорів не впливають NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, тетраметиламоній бромід, цетилтриметиламоній бромід. Коефіцієнти селективності наведено у таблиці 3.

Таблиця 3

Потенціометричний коефіцієнт селективності розроблених сенсорів

Сторонній іон	ТФБ	SbI <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BiI <sub>4</sub> <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	> 4	> 4	> 4
Cu <sup>2+</sup>	> 4	1,9	2,0
K <sup>+</sup>	> 4	3,7	4
Na <sup>+</sup>	> 4	3,3	3,6
Co <sup>2+</sup>	> 4	4	4
Ba <sup>2+</sup>	> 4	2,8	3,1
Ca <sup>2+</sup>	> 4	4	4
Mg <sup>2+</sup>	> 4	2,8	3,2
2,3,5-трифенілтетразолій хлорид	0,28	0,37	0,41
N-цетилпіридиній хлорид	1,8	2,7	3,0
Тетраметиламоній бромід	> 4	> 4	> 4
Цетилтриметиламоній бромід	> 4	4	4
Тетрабутиламоній йодистий	2,0	0,45	0,8
Бензилтриметиламоній хлорид	2,3	> 4	> 4
Бензалконій хлорид	0,32	3,5	3,2

Отримані електроаналітичні характеристики сенсорів свідчать про можливість їхнього ефективного застосування як індикаторного електрода для визначення граміну.

**Методика визначення граміну.** Для оцінювання даних потенціометричних сенсорів було проведено апробацію ІСЕ при визначенні граміну у модельних розчинах (табл. 4). Розчини готували методом розчинення наважок граміну (50, 100 та 200 мг) в універсальній буферній суміші, довели кислотність до рН 4 і до мітки 0,1 моль/л розчином LiCl. Проаналізовано 3 паралельних проби.

Таблиця 4

Результати визначення граміну у модельних розчинах (n = 5; P = 0,95; F<sub>tabl</sub> = 6,39; t<sub>tabl</sub> = 2,78)

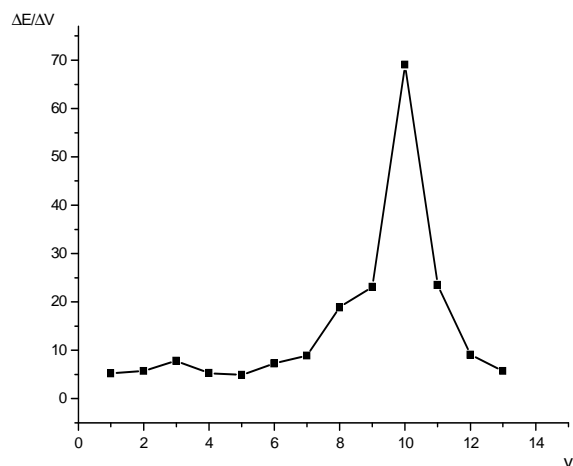
Введено, мг	Знайдено, мг									
	(грамін <sup>+</sup> )(ТФБ <sup>-</sup> ) пряма потенціометрія				F <sub>tabl</sub>	t <sub>tabl</sub>	(грамін <sup>+</sup> )(ТФБ <sup>-</sup> ) потенціометричне титрування			
	$\bar{x}$	S <sup>2</sup>	Δx	RSD			$\bar{x}$	S <sup>2</sup>	Δx	RSD
Грамін (50)	49,7	1,32	1,2	4,9	1,08	0,69	49,1	1,42	1,3	4,3
Грамін (100)	99,3	1,46	1,1	2,2	1,07	0,42	98,9	1,56	0,8	2,1
Грамін (200)	200,3	2,30	1,8	1,0	1,04	0,61	199,4	2,40	1,8	1,2

*Хід аналізу.* У розчин, який аналізують на вміст граміну, занурюють мембранний електрод та хлорсрібний електрод порівняння. Вимірюють потенціал індикаторного мембранного електрода. Вміст граміну знаходять за методом калібрувального графіка, побудованого за аналогічних умов.

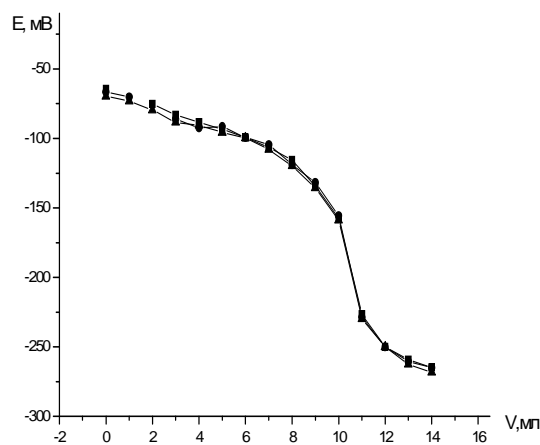
Метод потенціометричного титрування має низку переваг перед прямою потенціометрією і титриметрією з візуальним індикатором. На відміну від прямої потенціометрії не відбувається спотво-

рення результатів завдяки дифузійному потенціалу. Також можливий аналіз мутних і забарвлених розчинів. Цей метод характеризується високою точністю та відтворюваністю результатів.

**Висновки й перспективи подальшого дослідження.** Показано, що синтезовані іонні асоціати граміну із ТФБ-,  $\text{SbI}_4^-$ ,  $\text{BiI}_4^-$ -іонами можна використати як електродоактивні речовини для сенсорів. Досліджено умови роботи розроблених сенсорів: вплив кислотності середовища, природи пластифікатора, вмісту ЕАР і пластифікатора, часу відгуку, впливу концентрації фонового електроліту, вмісту ПВХ у матриці на електроаналітичні характеристики.



**Рис. 2.** Диференціальна крива титрування 10 мл розчину граміну 0,01 моль/л розчином ТФБ



**Рис. 3.** Інтегральна крива титрування 10 мл розчину граміну 0,01 моль/л розчином ТФБ

Вивчено питання селективності розроблених сенсорів. На основі отриманих результатів розроблено нову чутливу та селективну, просту у виконанні методику потенціометричного визначення граміну, яка апробована при його визначенні у модельних розчинах. Розроблений метод характеризується задовільними метрологічними характеристиками.

#### Джерела та література

1. Егоров В. В. Ионоселективные жидкостные электроды: проблемы описания и экспериментального определения селективности / В. В. Егоров // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LI, № 2. – С. 37–51.
2. Камман К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М.: Мир, 1980. – 283 с.
3. Корыта И. Ионоселективные электроды / И. Корыта, К. Штулик. – М.: Мир, 1989. – 272 с.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 447 с.
5. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / В. Морф; пер. с англ. под ред. О. М. Петрухина. – М.: Мир, 1985. – 289 с.
6. Никольский Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л.: Химия, 1980. – 239 с.
7. Погорелова Е. С. Массивы потенциометрических сенсоров для отдельного определения солей тетраалкиламмония и алкилпиридиния в многокомпонентных смесях: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Е. С. Погорелова; Саратов. гос. ун-т. – Саратов, 2014. – 32 с.
8. Салицилат-селективные электроды на основе комплексов олова (IV) с органическими лигандами / Ю. Н. Бликова, Н. Н. Лайзерович, Н. А. Пасекова, Н. В. Шведене // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. – 2000. – Т. 41, № 4. – С. 153–159.
9. Тексты лекций по аналитической химии (количественный анализ) / В. В. Болотов, Е. Н. Свечникова, Т. А. Костина и др. – Харьков: НФаУ, 2006. – 202 с.
10. Chemometrics / S. D. Brown, S. T. Sum, F. Despagne, B. K. Lavine // Analyt. Chem. – 1996. – Vol. 68. – P. 21R–61R.
11. Corcuera L. J. Biochemical Basis of the Resistance of the Barley to Aphids / L. J. Corcuera // Phytochemistry. – 1993. – Vol. 33. – P. 741–747.
12. Davies I. E. W. Nitrate ion selective electrodes based on poly(vinylchloride) matrix membranes / I. E. W. Davies, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // Analyst. – 1972. – Vol. 71. – P. 87–94.
13. Gramine-induced growth inhibition, oxidative damage and antioxidant responses in freshwater cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* / Y. Honga, H.-Y. Hua, X. Xiea et al. // Aquatic Toxicology. – 2009. – Vol. 91. – P. 262–269.

14. Hiiro K. A chlorate ion-selective electrode based on poly(vinylchloride) matrix membrane / K. Hiiro, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // *Talanta*. – 1975. – Vol. 22. – P. 918–919.
15. Lavine B. K. Chemometrics / B. K. Lavine // *Analyt. Chem.* – 2000. – Vol. 72. – P. 91R–97R.
16. Moody G. C. A calcium-sensitive electrode based on a liquids ion exchanger in a poly(vinyl-chloride) matrix / G. C. Moody, R. B. Oke, I. D. R. Thomas // *Analyst*. – 1970. – Vol. 95. – P. 910–914.
17. Physicochemical understanding of the selectivity at ion selective electrode of the liquid membrane type and relation between the selectivity and distribution ratios in the ion-pair extraction / Y. Yoshida, M. Matsui, K. Maeda, S. Kihara // *Analytical Chimica Acta*. – 1998. – Vol. 374. – P. 269–281.
18. Rezaei B. Fast response and selective perchlorate polymeric membrane electrode based on bis(dibenzoyl-methanato) nickel(II) complex as a neutral ligand / B. Rezaei, S. Meghdadi, V. Nafisi // *Sensors and Actuators*. – 2007. – Vol. B121. – P. 600–605.

**Кормош Жолт, Зубеня Наталия. Потенциометрические сенсоры для определения грамина.** Создан грамин-селективной сенсор, который содержит электроактивное вещество ионный ассоциат грамин бромфенолового синего, тетрафенилбората, тетраиодостибиата и тетраиодовисмутата. Рабочий интервал кислотности 3–8. Интервал линейности находится в интервале  $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-1}$  моль/л, крутизна 52 мВ/рС. Разработанный сенсор апробирован при потенциометрическом определении грамина в модельных растворах.

**Ключевые слова:** потенциометрическое определение, грамин, ион-селективные электроды.

**Kormosh Zholt, Zubenia Natalia. Potentiometric Sensors for the Gramine Determination.** A gramine-selective sensor with a PVC membrane containing ionic associates of gramine bromphenol blue, tetraphenylborate, tetraiodostubiata and tetraiodobismuthate creatures. The pH working range of the sensors 3–8. The linearity range  $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-1}$  mol/l, and the function slope are 52 mV/decade. The efficiency of the use sensor for determination of amprolium in model solutions was shown.

**Key words:** potentiometric determination, gramine, ion-selective electrodes.

Східноєвропейський національний університет  
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії  
20.01.2014 р.

УДК 543.05

Михаил Милюкин  
Максим Скринник  
Максим Горбань

### Концентрирование хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов на носителе гуминовых и фульвокислотах из водных растворов пористыми полимерными сорбентами

Проведена сорбция токсических органических соединений (хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов на носителе гуминовых и фульвокислотах) и определен проскок указанных соединений, который составляет не более 5–6 %. Установлено, что стирол-дивинилбензолные сополимеры амберлиты ХАД-16, ХАД-1180, ХАД-2000, ХАД-2010 и пористый полимерный сорбент полисорб-1 пригодны для концентрирования ограниченно-летучих органических соединений, включая хлорорганические пестициды и полихлорированные бифенилы, из природных и питьевых вод, содержащих повышенные концентрации гуминовых и фульвокислот.

**Ключевые слова:** сорбция, хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы, пористый полимерный сорбент.

**Постановка научной проблемы и ее значение.** Неполлярные и слабополярные ограниченно-летучие органические соединения (ОЛОС), обладающие нейтральными, слабокислотными и слабо-основными свойствами, особенно токсические, такие как хлорорганические пестициды (ХОП) или полихлорированные бифенилы (ПХБ), содержатся в природных и питьевых водах в низких концентрациях – на уровне  $1 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  г/дм<sup>3</sup> [2]. Кроме того, хроматографические и хромато-масс-спектрометрические методы анализа непосредственно в воде не позволяют проводить идентификацию и определение таких компонентов. Поэтому возникает необходимость предварительного выделения и