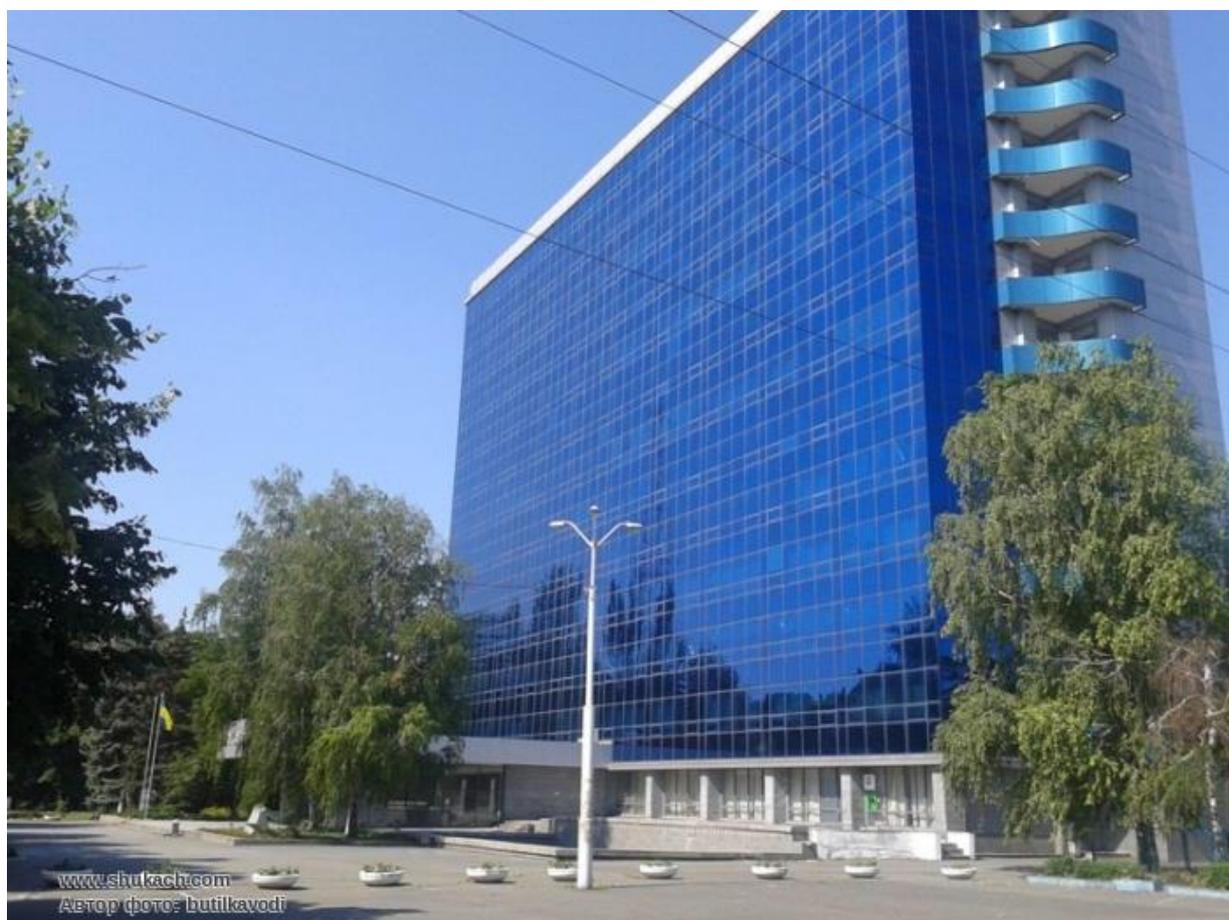


*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

**Інститут органічної хімії  
НАН України**

***XVII ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ***  
**МОЛОДИХ ВЧЕНИХ ТА СТУДЕНТІВ**  
**З АКТУАЛЬНИХ ПИТАНЬ СУЧАСНОЇ ХІМІЇ**



**МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ**

Дніпро  
20-23 травня 2019 р.

*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА**

**Інститут органічної хімії  
НАН України**

***XVII ВСЕУКРАЇНСЬКА КОНФЕРЕНЦІЯ***  
**МОЛОДИХ ВЧЕНИХ ТА СТУДЕНТІВ**  
**З АКТУАЛЬНИХ ПИТАНЬ СУЧАСНОЇ ХІМІЇ**



Дніпро  
20-23 травня 2019 р.

*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

**ПРОГРАМНИЙ ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ**

Голова - *Варгалюк Віктор Федорович*, декан хімічного факультету ДНУ, д.х.н., професор, заслужений діяч науки і техніки України

Відповідальний секретар – *Маторіна Катерина Вячеславівна*, доцент кафедри аналітичної хімії, к.х.н., доцент

*Шермолівч Юрій Григорович*, заступник директора ІОХ НАН України, д.х.н., професор

*Оковитий Сергій Іванович*, проректор з наукової роботи ДНУ, д.х.н., професор

*Вишнікін Андрій Борисович*, зав. каф. аналітичної хімії ДНУ, д.х.н., професор

*Стець Надія Вікторівна*, зав. каф. фізичної та неорганічної хімії ДНУ, к.х.н., доцент

*Тарабара Ігор Миколайович*, зав. каф. органічної хімії ДНУ, к.х.н., доцент

*Варлан Костянтин Єлисейович*, зав. каф. хімії та хімічної технології ВМС ДНУ, к.х.н., доцент

*Колісниченко Тетяна Олександрівна*, зав. каф. харчових технологій ДНУ, к.т.н., доцент

*Кондратюк Наталія Вячеславівна*, заступник декана з наукової роботи, доцент каф. харчових технологій ДНУ, к.т.н., доцент

*Петко Кирило Ігорович*, с.н.с. ІОХ НАН України, к.х.н.

*Матюшок Віктор Іванович*, директор Науково-сервісної фірми «ОТАВА» (м. Київ)

*Аніщенко Андрій Олександрович*, доцент каф. органічної хімії ДНУ, к.х.н., доцент

*Пальчиков Віталій Олександрович*, зав. НДЛ каф. органічної хімії ДНУ, с.н.с.

*Борщевич Лариса Вікторівна*, доцент каф. фізичної та неорганічної хімії ДНУ, к.х.н., доцент

**АДРЕСА ОРГКОМІТЕТУ:**

Хімічний факультет (16 корпус),

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

вул. Козакова, 22

Дніпро, 49010, Україна

*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

**УДК 54(063)**

**ББК 24я431**

**Т 67**

**ISBN**

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
Інститут органічної хімії НАН України

**Голова оргкомітету**

***Варгалюк Віктор Федорович***, декан хімічного факультету ДНУ, д.х.н., професор, заслужений діяч науки і техніки України

**Т67** «XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії» Дніпро, 2019. - 164 с.

**ISBN**

**УДК 54(063)**

**ББК 24я431**

**Т 67**

## **СЕКЦІЯ**

# **АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ**

**Керівник:** Вишнікін Андрій Борисович, зав. каф. аналітичної хімії ДНУ,  
д.х.н., професор

**Секретар:** Сидорова Лариса Петрівна, доц. каф. аналітичної хімії ДНУ,  
к.х.н., доц.

**ЗНАХОДЖЕННЯ ВМІСТУ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ  
ЖОВТИЙ «СОНЯЧНИЙ ЗАХІД» (E110) ТА «ТАРТРАЗИН» (E102)  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ MEAN CENTERING**

Медведєва Д.Д., Сидорова Л.П.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
м. Дніпро, вул. Казакова, 22, 16 корпус ДНУ ім. О. Гончара*

Відомо, що харчові барвники дуже широко використовуються у виробництві харчових продуктів з головною метою – надати привабливого естетичного вигляду готовому продукту. Серед барвників є чимало таких, які справляють негативний вплив на здоров'я людини, що було виявлено за роки їх використання як харчових добавок. Як барвники використовують натуральні, синтетичні та мінеральні речовини. В даний час більшість використовуваних барвників — синтетичні [1].

Синтетичні барвники, в порівняння з натуральними, мають технологічні переваги, вони є стійкими до технологічного оброблення, зберігання, надають яскравих кольорів, що легко відтворюються. До їхніх недоліків відносять відсутність біологічної активності, смакових речовин та вітамінів. Та найбільш неприємним їх недоліком є несприятливий вплив на організм людини: синтетичні барвники викликають харчові алергії, гіперактивність у дітей, впливають на щитовидну залозу, канцерогенні та справляють інші негативні ефекти на здоров'я та самопочуття людини [2].

Відомо багато методів кількісного визначення азобарвників: іонна хроматографія, капілярний електрофорез високоефективна рідинна хроматографія. Спектрофотометрія використовується частіше враховуючи простоту та доступність апаратури [3-6].

Метою роботи було дослідження можливості застосування спектрофотометричного аналізу харчових продуктів щодо вмісту синтетичних барвників тартразину (E102) і жовтого «сонячного заходу»(E110).

Метод застосовують для визначення бінарних сумішей без попередніх етапів розділення. При розподілі одного спектра на інший (тобто оптична густина речовини А ділиться на оптичну густина речовини В при кожній з виміряних довжин хвиль) отриманий спектр виключає інформацію про речовину В і є вже функцією тільки концентрації речовини А [7].

Метод MeanCentering схожий на метод RatioDifference, але віднімання інформації про спектр другої речовини відбувається іншим способом. Обчислюють для кожного з отриманих спектрів відносин середнє арифметичне з усіх світлопоглинань. Потім вираховують із кожного відношення оптичної густини спектра середнє арифметичне. Це і є операція Meancentering. Отриманий в результаті спектр вже автоматично містить і віднімає інформацію про речовину В і залежить тільки від концентрації речовини А [7].

Для побудови градуовального графіка вибирають довжину хвилі, для якої амплітуда аналітичного сигналу максимальна.

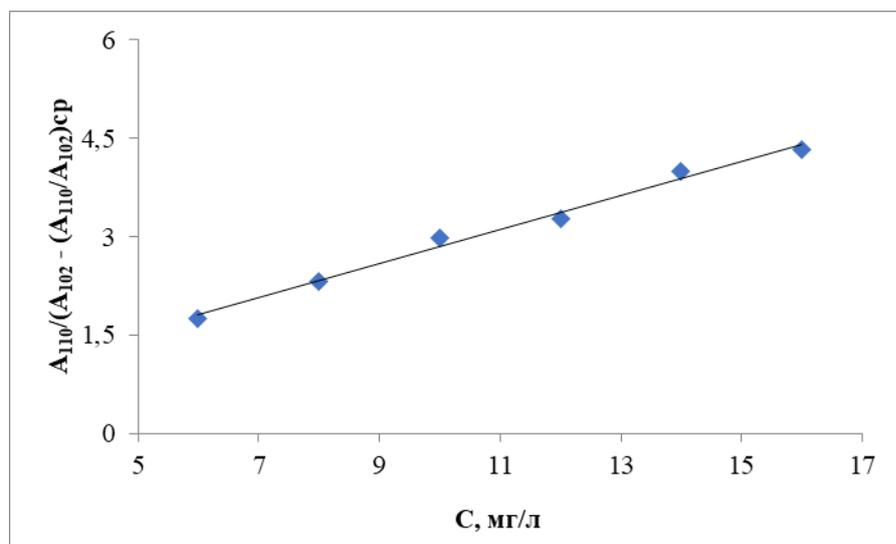


Рисунок 1 – Градуовальний графік для визначення E110 (при  $\lambda = 490$  нм) методом MeanCentering

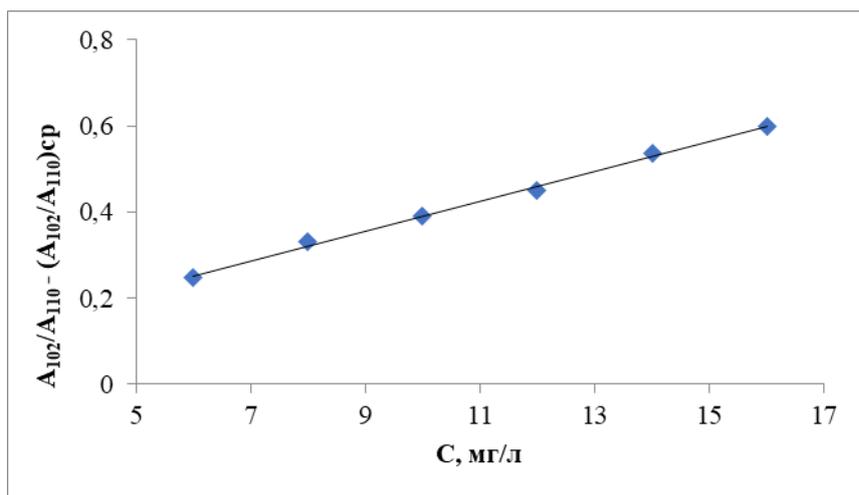


Рисунок 2 – Градувальний графік для визначення E102 (при  $\lambda = 430$  нм) методом MeanCentering

Рівняння градувальних характеристик, діапазон лінійності і коефіцієнт регресії представлені в табл. 1. Отримані рівняння і коефіцієнти регресії свідчать про лінійність на вибраному інтервалі концентрацій барвників. Це означає, що отримані графіки можна використовувати для кількісного визначення барвників E110 та E102.

Таблиця 1 – Рівняння градувальних залежностей для E110 та E102 методом MeanCentering

Довжина хвилі, нм	Рівняння	Коефіцієнт регресії	Діапазон концентрацій, мкг/мл
430	$y = 0,0346x + 0,0448$	$R^2 = 0,9968$	6-16
490	$y = 0,2593x + 0,2547$	$R^2 = 0,9896$	6-16

За градувальними графіками було знайдено концентрацію барвника методом «введено – знайдено».

Список використаної літератури

1. Малєєв В. О. Визначення барвників синтетичного походження у продуктах харчування фотокolorиметричним методом / В. О. Малєєв, В. М. Безпальченко, О. О. Семенченко // Вестник ХНТУ. Технология легкой и пищевой промышленности. – 2015. – №2(53). – С. 43 – 47.
2. Гуменюк О. Л. Використання барвниківвітчизняними виробниками харчової продукції / О. Л. Гуменюк, К. О. Шупило, О. Ю. Семенюк та ін. // Вісник Чернігівського держ. техн. ун-ту. – 2013. – №2(65). – С. 244 – 248.
3. Ідентифікація барвників в напоях методом високоефективної рідинної хроматографії / Ф.О. Чмиленко, Н.П. Мінаєва, О.В. Сандомирський, Л.П. Сидорова // Харчова промисловість. – 2008. – № 7 – С.17-19.
4. Заєва А.С.(студ.) Медведєва Д.Д.(студ.) Сидорова Л.П. / Спектрофотометричне визначення вмісту бінарних сумішей харчових барвників «Понсо 4R» (E124) та «Азорубін» (E122) // III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С.13.
5. А. О. Волобой, П. П. Пльонсак, Л. П. Сидорова / Розрахункові спектрофотометричні методи при визначенні вмісту бінарних сумішей барвників E102 та E110 // III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С.27.
6. Л.П. Сидорова /Одночасне визначення вмісту синтетичних барвників E 102 та E 110 у суміші по першій похідній // Матеріали всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції: «Стратегії інноваційного розвитку природничих дисциплін: досвід, проблеми та перспективи» Кропивницький, 22 березня 2018 р. С.156-161.
  7. П. П. Пльонсак, Л. П. Сидорова /Метод фірордта та метод першої похідної при визначенні вмісту бінарних сумішей барвників E124 та E110 // III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С. 28.

## ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ЗНЕБАРВЛЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО НА КОМПОЗИТІ ПОЛІ(ВЕДЕЛОЛАКТОН)/ТИТАН ДІОКСИД/ВАНАДІЙ ОКСИГІДРОКСИД

Володимир В. Ткач\*<sup>1,2</sup>, Марта В. Кушнір<sup>1</sup>, Анжеліка С. Вербоваєцька<sup>1</sup>, Яна Г. Іванушко<sup>1</sup>, Сілвіо С. де Олівейра<sup>2</sup>, Наталія М. Омельченко<sup>3</sup>, Мирон С. Рогозинський<sup>3</sup>, Віталій В. Листван<sup>4</sup>, Інна М. Дитинченко<sup>4</sup>,  
Петро І. Ягодинець<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

<sup>2</sup>Федеральний університет штату Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилія

<sup>3</sup>Чернівецький факультет НТУ «ХПІ», Україна

<sup>4</sup>Житомирський державний університет ім. І. Франка, Україна

E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

Метиленовий блакитний (Рис. 1.) – один із найбільш використовуваних барвників [1]. Його сфери використання достатньо широкі – від фарбування текстилю до фотокаталізу та фотодинамічної терапії раку та окисно-відновної індикації. Також він використовується в рибному господарстві як протигрибковий засіб. Його біологічна активність сильно залежить від концентрації, тож розробка методів визначення метиленового блакитного – дійсно актуальне завдання [2].

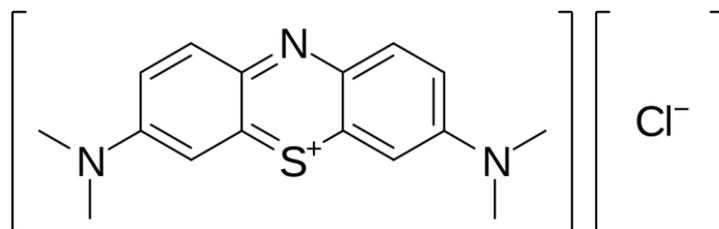


Рис. 1. Метиленовий блакитний

Для електроаналітичного визначення метиленового блакитного використовуються як катодні так і анодні процеси [3]. У першому випадку в якості модифікатора електроду можна використати стабілізований полі(ведделолактоном) Титан діоксид. Останній часто використовується при фотокаталітичному відновленні барвника. Однак, з метою активації Титан діоксиду його модифікують Ванадій (III) оксигідроксидом. Теоретична можливість використання цього гібридного матеріалу в електроаналітиці та при катодному знебарвленні (деградації) барвника розглядається в даній роботі.

Механізм даного процесу показано на Рис. 2:

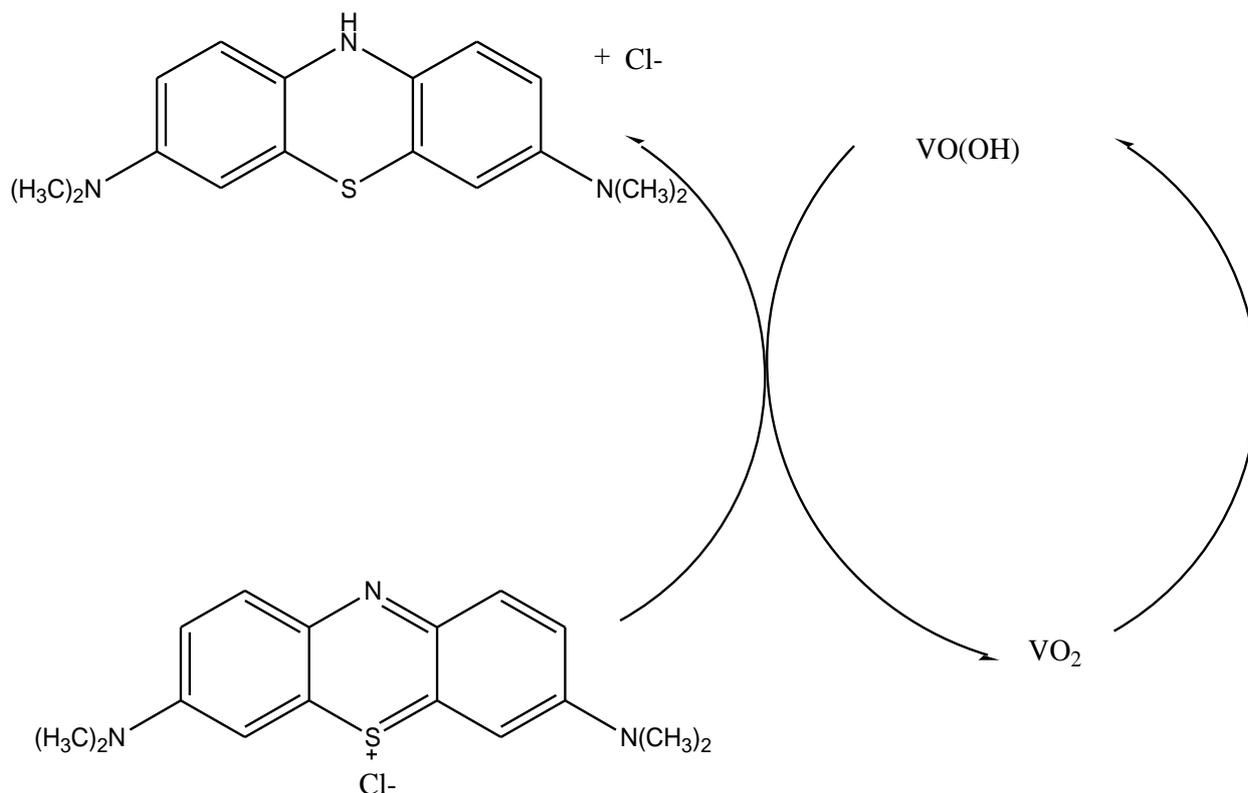


Рис. 2.Схема процесу електровідновлення метиленового блакитного на Ванадій (III) оксигідроксиді, стабілізованому Титан діоксидом і полі(ведделолактоном)

У потенціостатичному режимі поведінка в даній системі описується системою двох диференціальних рівнянь (1):

$$\begin{cases} \frac{dv}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{\Delta}{\delta} (v_0 - v) - r_d \right) \\ \frac{da}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{D}{\delta} (a_0 - a) - r_d \right) \end{cases} \quad (1)$$

Аналіз моделі методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показує, що в даній системі стійкість стаціонарного стану встановлюється легко. Лінійна залежність між електрохімічним параметром (в даному випадку, струмом) та концентрацією барвника встановлюється легко. З іншого боку, осциляторна поведінка в даному процесі також можлива. Спричиняється вона впливами на подвійний електричний шар (ПЕШ) процесів на електрохімічній стадії.

Даний процес може бути ефективним як для електрохімічного визначення метиленового блакитного так і для його (фото)електрохімічного знебарвлення та деградації. Оскільки побічним продуктом цього процесу є хлорид-йон, можлива його дифузія з катодного до анодного простору з наступною еволюцією хлору (2):



Відтак реалізується мембранний електроліз, схема якого показана на Рис. 3

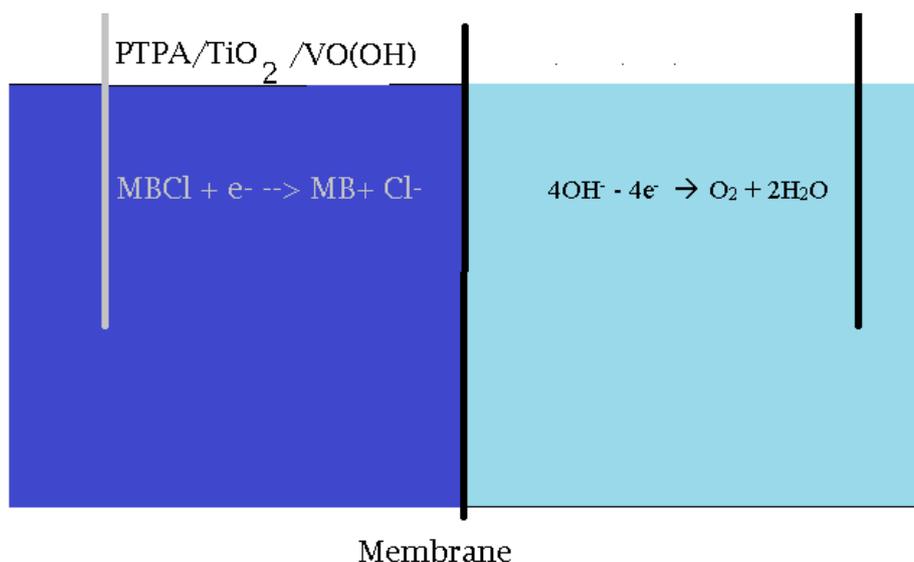


Рис. 3. Схема мембранного електролізу

Електроліт в анодному просторі не містить галогенід-йонів. Відтак на аноді відбувається електроліз води або лужного електроліту.

Список використаних джерел:

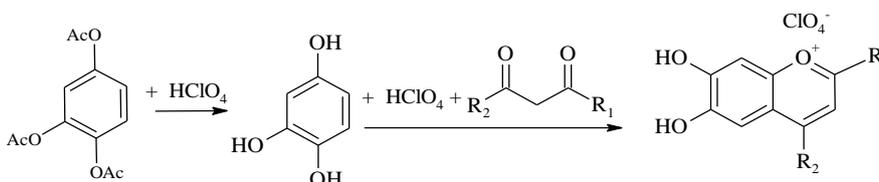
1. O. Omer, M. Hussein, B. Hussein, A. Mgaidi, Arab. J. Chem., 11(2018), 615
2. M. Loloie, A. Rezaei, Int J. Env. Health., 5(2016), 27
3. A. Baddouh, E. Amaterz, B. El Brahim *et al.*, Desalin. Water Treatm., 139(2019), 352

## КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Мо(VI) З ДЕЯКИМИ ГАЛОГЕНОПОХІДНИМИ ПЕРХЛОРАТУ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІЮ В РОЗЧИНАХ

Жеребко М.В., Барбалат Д.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М.  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, факультет хімії та фармації, 65082, Україна, Одеса, вул. Дворянська, 2  
email: [270892denis@gmail.com](mailto:270892denis@gmail.com)

На сьогоднішній день найбільш поширеним методом визначення мікрокількостей елементів-аналогів молібдену(VI) і вольфраму(VI) є спектрофотометрія. Отже важливим завданням залишається пошук нових реагентів, як для прямого спектрофотометричного, так і комбінованих (екстракційно-, сорбційно-спектрофотометричного) визначення цих елементів. Заслужують уваги 2,4-заміщені перхлорати 6,7- і 7,8-дігидроксибензопірилію та особливо їх галогенопохідні аналоги, оскільки введення атомів галогенів не тільки підвищує ліофільність, а й може впливати на реакційну здатність нових реагентів та їх фотометричні та спектрально-люмінесцентні характеристики.

Конденсацією еквімолярних кількостей  $\beta$ -дикетонів з пірогалолом А (схема) синтезовано 2-(4'-хлорфеніл-) і 2-(4'-бром-) похідні 6,7-дігидрокси-4-метилбензопірилію (Cl-МФДОХ та Br-МФДОХ), досліджено їх взаємодію з Мо(VI) у розчинах та обчислені відповідні хіміко-аналітичні характеристики (таблиця).



**Таблиця.** Хіміко-аналітичні характеристики комплексів Мо(VI) з похідними перхлорату 6,7-дігидроксибензопірилію

Реагент	pH <sub>опт</sub>	M:R	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>
МФДОХ	2,5	1:2	485	13000
Br-МФДОХ	1,5	1:2	490	23000
Cl-МФДОХ	1,0	1:2	495	19000

Як видно з таблиці, введення в молекулу МФДОХ галогенів зсуває pH<sub>опт</sub> комплексоутворення в кислу область тим сильніше, чим електронегативнішим є галоген. Молярний коефіцієнт світлопоглинання збільшується у ряду МФДОХ – Cl-МФДОХ – Br-МФДОХ, що пов'язано з утягненням молекули реагенту.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІРИДІЮ(IV)  
З ВИКОРИСТАННЯМ 5-ГІДРОКСИІМІНО-4-ІМІНО-1,3-  
ТІАЗОЛІДИН-2-ОНУ ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ**

Бабін В.О., Ридчук П.В., Карпач О.І., Тимошук О.С., Пацай І.О.

*Львівський національний університет імені Івана Франка;*

*peter\_rydchuk@yahoo.com*

Аналітичний контроль металів платинової групи, зокрема іридію, у відпрацьованих промислових об'єктах (термопар, автомобільні свічки запалювання, кульки в кулькових ручках тощо) є актуальним завданням аналітичної хімії. Методики визначення, що орієнтовані саме на об'єкти промислового походження є перспективними, оскільки рекуперація іридію з таких об'єктів більш економічно вигідна, ніж одержання металічного іридію з природної сировини. Сучасні різновиди вольтамперометрії завдяки здатності платиноїдів спричиняти піки каталітичних струмів водню (КСВ) переважають інші фізико-хімічні методи аналізу за чутливістю та селективністю визначення. Додатково покращити хіміко-аналітичні характеристики вольтамперометричних методик можна з використанням органічних аналітичних реагентів. Одним з таких перспективних аналітичних реагентів в аналітичній хімії платиноїдів є 5-гідроксиіміно-4-іміно-1,3-тіазолідин-2-он (ГІТО), з використанням якого розроблені високочутливі методики вольтамперометричного визначення родію(III) [1] та рутенію(IV) [2]. Методом молекулярної абсорбційної спектроскопії підтверджено комплексоутворення Ir(IV) з ГІТО [3], при цьому максимальний вихід забарвленої сполуки відбувається лише після нагрівання розчинів на водяній бані. При дослідженні можливості вольтамперометричного визначення іридію(IV) з використанням ГІТО без термічної активації взаємодії встановлено, що ефект зростання піку КСВ є незначним, тобто не досягається максимальний вихід каталітично активного комплексу. Таким чином нами встановлено, що значний

концентраційний надлишок ГІТО не забезпечує максимальне комплексоутворення з Ir(IV), а цього можна досягти лише після тривалого нагрівання розчинів на водяній бані. Насамперед, необхідність нагрівання розчинів зумовлена значною кінетичною інертністю розчинів металів платинової групи, тому тривале нагрівання розчинів є типовим для методик визначення платиноїдів, які ґрунтуються на комплексоутворенні з органічними реагентами [4].

Встановлено, що після нагрівання розчинів Ir(IV) за наявності ГІТО на фоні натрій хлориду в інтервалі рН 1,0 – 3,0 пік КСВ простежується лише при рН 3,0 (рис. 1). Зважаючи на те, що без нагрівання розчинів Ir(IV) пік КСВ простежується на вольтамперограмах, можна припустити, що причиною відсутності піку є гідроліз іона Ir(IV) з утворенням інертних гідроксоформ. Проте не можна відкидати можливості взаємодії Ir(IV) з ГІТО за цих умов, оскільки катодний пік органічного реагента за наявності іридію(IV) є помітно нижчим. Ймовірно, внаслідок нагрівання розчинів утворюється комплекс  $IrL(X)_4$ , де L – ГІТО, X – OH<sup>-</sup>, який відновлюється при потенціалі більш від'ємному ніж розряд фонового електроліту.

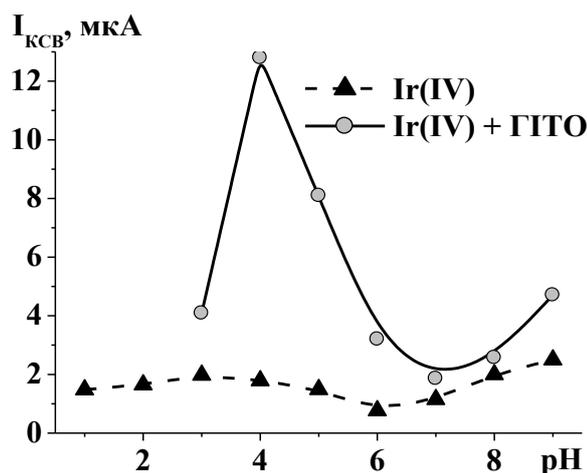


Рисунок 1. Залежність висоти піку КСВ в розчинах Ir(IV) за відсутності та наявності ГІТО після нагрівання розчинів ( $C_{Ir(IV)} = 2,5 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{ГІТО} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с).

Максимально ефект екзальтації піку КСВ в розчинах Ir(IV) за наявності органічного реагента простежується на фоні ацетатного буферного розчину за рН 4,0 (рис. 1). Тому розробку вольтамперометричної методики визначення іридію(IV) проводили саме за цього значення кислотності середовища. З рис. 2 легко бачити, що максимальне значення висоти піку КСВ простежується на вольтамперограмах розчинів Ir(IV) за наявності ГІТО лише після 30 хв нагрівання на водяній бані, що зумовлено, як вже згадувалось вище, значною кінетичною інертністю аквахлоридних комплексів Ir(IV). Стабільність аналітичного сигналу після нагрівання розчинів в інтервалі 30-60 хв є зручною для подальшої розробки методики, оскільки в такому разі немає необхідності чіткого контролю часу нагрівання розчину.

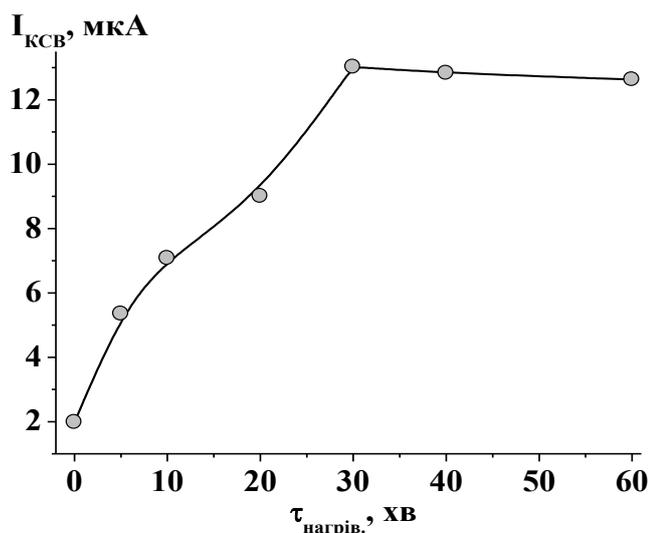


Рисунок 2. Залежність струму піку КСВ в розчинах Ir(IV) за наявності ГІТО від тривалості нагрівання розчину. ( $C_{\text{Ir(IV)}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ ,  $C_{\text{ГІТО}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $\mu = 0,3 \text{ М}$ ,  $V = 1,0 \text{ В/с}$ ,  $\text{pH} = 4,0$ ).

Подальші дослідження інтервалу визначуваних концентрацій Ir(IV) проводили за сталої концентрації ГІТО, рівної  $1,0 \times 10^{-4} \text{ М}$ . Встановлено, що за цих умов висота піку КСВ прямопропорційна концентрації Ir(IV). Запропонована вольтамперометрична методика є високочутливою та

володіє широким інтервалом визначуваних концентрацій, який характеризується двома ділянками лінійності аналітичного сигналу. Метрологічні характеристики розробленої методики наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Метрологічні характеристики методики вольтамперометричного визначення Ir(IV) з використанням ГІТО після термічної активації взаємодії ( $C_{\text{ГІТО}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  М,  $\mu = 0,3$  М,  $V = 1,0$  В/с, рН = 4,0,  $t_{\text{нагр.}} = 30$  хв,  $E_{\text{к.п.}} = -1,177$  В).

Рівняння графіка	$I = 9,57 + 5,12 \times 10^6 C_{\text{Ir(IV)}}$	$I = 15,4 + 3,5 \times 10^7 C_{\text{Ir(IV)}}$
Межа виявлення, моль/л	$8,8 \times 10^{-8}$	
Інтервал визначуваних концентрацій, моль/л	$(0,06 - 1,2) \times 10^{-6}$	$(0,12 - 1,2) \times 10^{-5}$
Коефіцієнт кореляції R	0,9972	0,9989

1. Пат. 129443, МПК<sup>51</sup> G01N 27/48 (2006.01) G01N 27/34 (2006.01). Спосіб вольтамперометричного визначення родію(III) / Ридчук П.В., Шевчук Д.Ю., Тимошук О.С., Пацай І.О. Заявка № u201805822 від 24.05.2018. Опубл. 25.10.2018, Бюл. №.20/2018. Заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка.
2. Пат. 129442, МПК<sup>51</sup> G01N 27/48 (2006.01) G01N 27/34 (2006.01). Спосіб вольтамперометричного визначення рутенію(IV) / Ридчук П.В., Тимошук О.С., Пацай І.О. Заявка № u201805820 від 24.05.2018. Опубл. 25.10.2018, Бюл. №.20/2018. Заявник і власник – Львівський національний університет імені Івана Франка.
3. Олексів Л.В. Нові похідні азолідонів у молекулярній абсорбційній спектроскопії // Дис. – канд. хім. наук: 02.00.02. – Київ, 2017. – 211 с.
4. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592с.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ ЖОВТИЙ «ЗАХІД СОНЦЯ» (E110) ТА ПОНСО 4 R.**

Пащенко Н.О., Сидорова Л.П.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
nataliiar31@gmail.com*

Останнім часом все більш пильна увага приділяється визначенню синтетичних барвників, які широко використовуються для забезпечення кольору харчових продуктів. Необхідність контролю вмісту цих добавок пов'язана з їх негативним впливом на організм людини, практично всі вони мають різний ступінь токсичності (алергени, канцерогени, мутагени). Так було виявлено, що синтетичні барвники E102, E105, E110, E124, E122, E129 викликають гіперактивність у дітей, тому контроль вмісту синтетичних барвників в продуктах харчування особливо важливий, а розробка способів аналізу є однією з актуальних тем.

Визначити індивідуальний барвник досить просто. Але набагато більш складною проблемою є визначення барвників у суміші. Хоча для цього можна використовувати ефективні хроматографічні методи, спектрофотометрія використовується набагато частіше враховуючи простоту та доступність апаратури [1-3].

У даній роботі запропоновано селективну, чутливу, просту і недорогу процедуру для одночасного визначення синтетичних барвників жовтий «Захід сонця»(E110) та Понсо 4R за допомогою методу N-point standard addition (NPSAM). Визначення за його допомогою полягає у вимірюванні оптичної густини суміші барвників, при якому концентрація одного компонента є сталою, а іншого змінюється. Перевага NPSAM полягає в тому, що він може усувати помилки, які виникають із-за присутності заважаючого реагенту.

*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

Для введення добавки барвника E110 в суміші були вибрані такі пари довжин хвиль: 446 і 521 нм (для першої серії розчинів: E110 – аналіт, E124 – домішковий компонент), а для E124 – 470 і 542 нм ( для другої серії розчинів E124 – аналіт, E110 – домішковий компонент). При визначенні оптичної щільності розчинів барвників використовували кювети з товщиною поглинаючого шару 1 см, розчином порівняння була дистильована вода. Вимірювання проводилися на однопроменевому спектрофотометрі СФ-46. Статистична обробка отриманих результатів проводилася з використанням програми Microsoft Office Excel 2007. Для кожної методики кількісного визначення був проведений розрахунок наступних метрологічних характеристик: середнє арифметичне, стандартне відхилення (середня квадратична помилка окремого визначення), стандартне відхилення середнього результату (середня квадратична помилка середнього арифметичного), довірчий інтервал середнього значення (точність прямого виміру) [4]. Результати визначення барвників жовтий “Захід сонця”(E110) та Понсо 4R в модельних сумішах метод Н-point standard addition method наведенні в таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати визначення барвників E110 та E124 в модельних сумішах методом HPSAM

Рівняння	R <sup>2</sup>	Введено, мкг/мл		Знайдено, мкг/мл	
		E110	E124	E110	E124
$y_{521} = 0,0554x + 0,2345$	0,9997	2	2	2,05	
$y_{446} = 0,0413x + 0,2055$	0,9941	2	2	2,05	
$y_{470} = 0,0469x + 0,3075$	0,9916	2	2		2,10
$y_{542} = 0,0203x + 0,2615$	0,989	2	2		2,10
$y_{521} = 0,0547x + 0,238$	0,9984	2	2	1,96	

Продовження таблиці 1

$y_{446} = 0,0408x + 0,2145$	0,9995	2	2	1,96	
$y_{470} = 0,0482x + 0,299$	0,9962	2	2		1,99
$y_{542} = 0,022x + 0,25$	0,9802	2	2		1,99
$y_{521} = 0,055x + 0,2385$	0,9979	2	2	2,10	
$y_{446} = 0,0403x + 0,2035$	0,9952	2	2	2,10	
$y_{470} = 0,0536x + 0,303$	0,9957	2	2		2,08
$y_{542} = 0,0275x + 0,244$	0,9902	2	2		2,08
$C_{\text{сер}}$				2,04	2,06
$\Delta_{\text{сер}}$				0,09	0,06
$S_r, \% (\text{середнє})$				1,8	1,6

Список використаних джерел:

1. Чмиленко Ф.О. Ідентифікація барвників в напоях методом високоефективної рідинної хроматографії / Ф.О. Чмиленко, Н.П. Мінаєва, О.В. Сандомирський, Л.П. Сидорова // Харчова промисловість. – 2008. – № 7 – С.17-19.
2. П. П. Пльонсак, Л. П. Сидорова / Метод фірордта та метод першої похідної при визначенні вмісту бінарних сумішей барвників E124 та E110 /// III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С. 28.
3. Л.П. Сидорова / Одночасне визначення вмісту синтетичних барвників E 102 та E 110 у суміші по першій похідній. // Матеріали всеукраїнської науково-практичної інтернет–конференції: «Стратегії інноваційного розвитку природничих дисциплін: досвід, проблеми та перспективи» Кропивницький, 22 березня 2018 р. С.156-161.
4. А. О. Волобой, П. П. Пльонсак, Л. П. Сидорова, / Розрахункові спектрофотометричні методи при визначенні вмісту бінарних сумішей барвників E102 та E110 /// III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С.27.

**LEAD DETERMINATION BY ON-LINE FLOW-INJECTION  
SOLID-PHASE EXTRACTION COUPLED WITH FLAME ATOMIC  
ABSORPTION SPECTROMETRY TECHNIQUE USING HIGH-  
DENSITY POLYETHYLENE AS SORBENT MATERIAL**

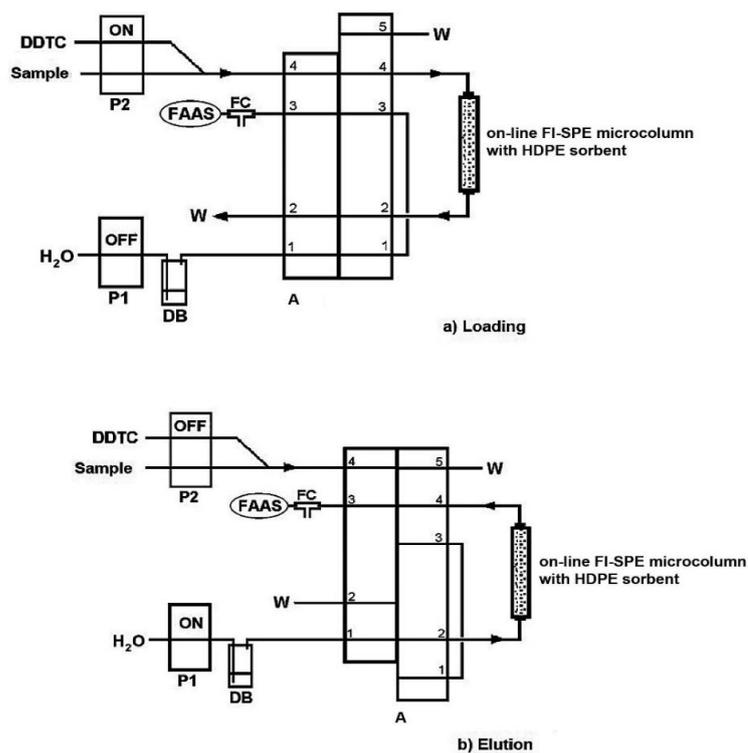
*Skok A.E., Anthemidis A.N.*

*Oles Honchar Dnipro National University,  
Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece*

Since the discovery of solid phase extraction (SPE), there has been a significant progress in the field of sample preparation, mostly focused on automation, miniaturization, as well as on simplification of the overall analytical procedure. Sample contamination and analyte loss are avoided by using on-line SPE, leading to the improved reproducibility and sensitivity of the analytical method. The time of analysis is also reduced owing to automation of sample and reagent manipulation. Moreover, on-line SPE can be considered as an environmentally friendly technique as it fulfils the green analytical chemistry criteria [1,2].

Lead is intensively used in industry, which results in the increase of contamination of environmental and biological systems. Even if lead toxicity is well known, complete control and prevention of lead exposure is still far from being achieved. A novel high density polyethylene (HDPE) polymer in the form of beads was prepared and used as a sorbent for on-line flow injection (FI)-SPE preconcentration and subsequent determination of lead (II) by flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) technique. The developed on-line FI-SPE system provides improved sensitivity and flexibility. The accuracy of the developed method was evaluated by the analysis of certified reference materials.

The method is based on the formation of a low-soluble complex between Pb (II) and diethyldithiocarbamate (DDTC), its preconcentration on HDPE polymer, elution of precipitate with methyl isobutyl ketone, and finally FAAS determination of lead (Fig. 1).



**Fig. 1.** Schematic diagram of the on-line FI-SPE system for metal determination by FAAS. (a) loading/preconcentration and (b) elution/measurement steps. DDTC, 0.05% (m/v) DDTC aqueous solution; FC, flow compensation unit; P1, P2, peristaltic pumps; A, injection valve; DB, displacement bottle for MIBK delivery; W, waste.

On-line FI-SPE FAAS analytical procedure consists of two steps: preconcentration and elution step (Table 1).

Table 1. Operation steps for lead determination procedure

Step	Injection valve Position	Peristaltic pumps		Delivered Medium	Flow Rate (mL min <sup>-1</sup> )	Time (s)	Operation
		P1	P2				
1	Loading	OFF	ON	Sample/DDTC	6.8	60	Preconcentration
2	Elution	ON	OFF	MIBK	3.2	20	Elution, measurement

In the process of selecting the optimal conditions, the next results were obtained:

- Among chelating reagents that have been studied in this work, DDTC has been found to be more suitable for using in the system;
- Absorbance is almost not changing when DDTC concentration exceeds 0.05% m/v. So, in the next experiments, this concentration was used as optimal one;
- The maximum absorption signal was obtained within the acidity range of 0.001 – 0.05 for Pb(II). A concentration of 0.01 mol/L HNO<sub>3</sub> was used for further experiments. Approximate pH of sample was 2;
- Increase in the absorbances becomes not so significant when loading flow rate is more than 6.8 mL min<sup>-1</sup>. Hence, this loading flow rate that is equal to 70 rpm was chosen as optimal;
- MIBK was chosen as an eluent (extractant solvent), producing the higher and sharper signals than the other organic solvents. Maximum absorbance was recorded at the flow rate 3.2 mL min<sup>-1</sup>, that was equal to 60 rpm;
- It was found that the higher loading time the higher the analytical signal. The influence of the loading time on the absorbance of lead was studied between 30 and 180 s. The preconcentration time of 60 s was chosen for further experiments.

The method proved to be simple, rapid, inexpensive, and reliable for Pb(II) determination in water samples with good performance characteristics. The detection limit of the method was estimated to be 2.6 µg L<sup>-1</sup> for Pb(II), the relative standard deviation, enrichment factor and sampling frequency were 3.7%, 129 times, and 45 h<sup>-1</sup>, respectively. The linear range was found to be 8.8-300 µg L<sup>-1</sup>, the correlation coefficient was equal to 0.9982. It was found that the extraction efficiency of the HDPE microcolumn remained unaffected even after more than 600 sorption/elution analytical cycles, which convincingly demonstrates its high chemical and mechanical stability.

The accuracy of the developed FI-SPE-FAAS method was estimated by analyzing the Axios river water. The method was applied for the determination of Pb(II) in Axios river water. The recovery was estimated by adding known amounts of analyte standards in the examined samples. Results are presented in Table 2. Recoveries were satisfactory and ranged from 96.0 to 97.0 proving good analytical performance of the proposed method.

**Table 2.** Analytical results of lead determination in Axios river water samples using the FI-SPE-FAAS method.

	Analyte	Added	Found <sup>a</sup>	Recovery (%)
Axios river water	Pb(II)	-	ND	-
		10.0	9.6 ± 0.4	96.0
		50.0	48.5 ± 2.1	97.0

All concentration in  $\mu\text{g L}^{-1}$ , N.D - not detected. <sup>a</sup> Mean value ± standard deviation based on three replicates.

#### References

1. S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardia, The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry. Trends Anal. Chem. 71 (2015) 2–8.
2. A. N. Anthemidis, S. Xidia, G. Giakisikli, Study of bond Elut Plexa PCX cation exchange resin in flow injection column preconcentration system for metal determination by flame atomic absorption spectrometry. Talanta 97 (2012) 181–186.

**ОДНОЧАСНЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ  
БАРВНИКІВ E110 і E124 У НАПОЯХ МЕТОДАМИ MEAN  
CENTERING ТА RATIO DIFFERENCE**

Протасюк Є.В., Сидорова Л.П.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара*

*eprotasyuk@mail.ru*

У процесі розвитку харчової, текстильної, фармацевтичної промисловості, медицині, косметології, парфумерії широко використовуються синтетичні харчові барвники, їх налічується близько 60. Контроль та дотримання норм вмісту синтетичних барвників в харчових продуктах покладено на виробника. Тому розробка способів ідентифікації і визначення синтетичних барвників в продуктах харчування залишається однією з актуальних тем, для вирішення якої можна використати метод спектрофотометрія [1-4].

Одночасне визначення барвників методами Mean Centering та Ratio Difference засновані на використанні відносин спектрів поглинання двох речовин. При розподілі одного спектра на інший отриманий спектр виключає інформацію про речовину В і є вже функцією тільки концентрації речовини А.

У методі Ratio Difference після поділу спектрів серії градуювальних розчинів речовини на спектр речовини В виходить серія спектрів, яка служить для побудови градуювальних залежностей. У цьому спектрі вибирають 2 відповідні довжини хвилі, для яких різниця поглинань є найбільшою і будують залежність цієї різниці від концентрації речовини А. При відніманні другий доданок зникає, так як його величина не залежить від довжини хвилі.

Метод Mean Centering схожий на метод Ratio Difference, але віднімання інформації про спектр другої речовини відбувається іншим способом. Для цього після поділу спектрів А на спектр В обчислюють для кожного з отриманих спектрів відносин  $A_iB/A_jB$  середнє арифметичне з

усіх світлопоглинань. Потім вираховують із кожного відношення оптичної густини спектра (Ratiospectrum) середнє арифметичне. Це і є операція Meancentering. Отриманий в результаті спектр вже автоматично містить і віднімає інформацію про речовину В і залежить тільки від концентрації речовини А. Для побудови градуовального графіка вибирають довжину хвилі, для якої амплітуда (висота піку або аналітичного сигналу) максимальна.

У роботі використовувались синтетичні харчові барвники: жовтий «сонячний захід» (E110) та Понсо 4R (E124). Стандартні розчини барвників з концентрацією 0,1 г/л готували розчиненням наважки у дистильованій воді.

У дослідах аналітичний сигнал вимірювали на однопроменевому спектрофотометрі СФ – 46, використовувались кювети з товщиною поглинаючого шару 1 см, розчином порівняння була дистильована вода.

Для побудови градуовальних графіків барвників E110 і E124 були приготовані розчини з концентраціями: 6, 8, 10, 12, 14, 16 мкг/мл безпосередньо перед дослідом. Всі речовини, використані у роботі, були не нижче «х.ч». Виміряно оптичну густину, при довжинах хвиль: 420, 440, 470, 480, 510, 520, 530, 540, 560 нм.

За отриманими результатами проведені розрахунки методами Mean Centering та Ratio Difference. Градуовальні графіки побудовані при довжинах хвиль: E110  $\lambda = 440$  нм та E124  $\lambda = 540$  нм. Рівняння градуовальних характеристик, діапазон лінійності і коефіцієнт кореляції представлені в таблиці 1.

Моделльні суміші готували методом розведення. Вихідний розчин з концентрацією 100 мкг/мл, відбирали піпеткою, та доводили до мітки у колбі на 25 мл. Було приготовлено 7 модельних сумішей.

Табл. 1 – Рівняння градувальних графіків методами Mean Centering та Ratio Difference.

Довжина хвилі, нм	Рівняння	Коефіцієнт кореляції	Діапазон концентрацій, мкг/мл
Mean Centering			
440	$y = 0,0894x - 0,059$	$R^2 = 0,9972$	2 – 16
540	$y = 0,0863x - 0,103$	$R^2 = 0,9479$	2 – 16
Ratio Difference			
440	$y = 0,0462x - 0,0177$	$R^2 = 0,9752$	2 – 16
540	$y = 0,0357x - 0,0238$	$R^2 = 0,9613$	2 – 16

Концентрацію барвників визначали за градувальними графіками. Результати визначення барвників жовтий “Захід сонця”(E110) та Понсо 4R в модельних сумішах методами Mean Centering наведені в таблиці 2.

Таблиця 2. – Результати визначення вмісту барвників E110 та E124 у модельних сумішах методом Mean Centering

E110		E124		Правильність у %	
Введено мкг/мл	Знайдено мкг/мл	Введено мкг/мл	Знайдено мкг/мл	E110	E124
3	2,9	20	19,8	96,6	99,0
5	4,9	15	14,8	98,0	98,6
7	6,8	13	12,7	97,1	97,7
9	8,8	11	10,8	97,7	98,1
11	10,7	9	8,8	97,3	97,7
13	12,7	7	6,8	97,7	97,1
15	14,7	5	4,9	98,0	98,0

Аналогічно отримано результати визначення вмісту барвників E110 та E124 у модельних сумішах методом Ratio Difference.

В якості об'єктів аналізу використовувались газовані напої: «Mirinda», «In Style». Перед аналізом газові напої нагрівали для видалення CO<sub>2</sub>. У мірні колби ємністю 25 мл відбирали аліквоту зразка з певною концентрацією та додавали 2 мл ацетатного буферного розчину (рН 6,3). Після цього вносили певні добавки 1·10<sup>-4</sup> моль/л розчину барвника E124. Доводили об'єм до мітки дистильованою водою, перемішували. Результати визначень наведені в таблиці 3.

Табл. 3 – Результати визначення вмісту барвників у реальних об'єктах методами Ratio Difference та MeanCentering (P=0,95; n=3)

Ratio Difference				Mean Centering			
(C±Δ), мкг/мл	S <sub>r</sub> , %						
E110		E124		E110		E124	
«Mirinda»							
3,85± 0,09	1,3	2,35± 0,05	1,3	3,62± 0,07	1,1	2,35± 0,05	1,3
«In Style»							
2,65± 0,07	1,5	2,75± 0,05	1,1	2,65± 0,07	1,5	2,67± 0,05	1,1

Запропоновані методики одночасного спектрофотометричного визначення суміші барвників E110 та E124 методами Mean Centering і Ratio Difference. Апробовані на модельних розчинах та реальних об'єктах (2

газовані напої). Похибка вимірювання не перевищує 4%, коефіцієнти близькі до 1.

Література:

1. Заєва А.С.(студ.) Медведєва Д.Д.(студ.) Сидорова Л.П./ Спектрофотометричне визначення вмісту бінарних сумішей харчових барвників «Понсо 4R» (E124) та «Азорубін» (E122)// // III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С.13.

2. А. О. Волобой, П. П. Пльонсак, Л. П. Сидорова, /Розрахункові спектрофотометричні методи при визначенні вмісту бінарних сумішей барвників E102 та E110//// III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С.27.

3. Л.П. Сидорова /Одночасне визначення вмісту синтетичних барвників E 102 та E 110 у суміші по першій похідній.//Матеріали всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції: «Стратегії інноваційного розвитку природничих дисциплін: досвід, проблеми та перспективи» Кропивницький, 22 березня 2018 р. С.156-161.

4. П. П. Пльонсак, Л. П. Сидорова /Метод фірордта та метод першої похідної при визначенні вмісту бінарних сумішей барвників E124 та E110//// III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С. 28.

## **ЧУТЛИВИЙ ЕЛЕМЕНТ ОПТИЧНОГО СЕНСОРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ РОДІЮ(III)**

Бальзанова М.О., Худякова С.М.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
49010, м. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72  
e-mail: marilli.milaya@gmail.com*

Різноманітні матриці з іммобілізованими органічними реагентами послужили основою для створення оптичних хімічних сенсорів (ОХС) або чутливих елементів. Ці системи забезпечують швидке визначення речовини з мінімальною підготовкою проби, автоматизацію процесів контролю, отримання досить точного та відтворюваного аналітичного сигналу в різних умовах проведення аналізу. Перспективним і актуальним напрямком створення нових твердофазних аналітичних реагентів для експрес-аналізу є іммобілізація реагентів в оптично прозорих матеріалах. При цьому в практиці аналізу зручними є ОХС, що працюють на вимірюванні світлопоглинання, оскільки метод молекулярної спектроскопії найчастіше використовується в аналітичних лабораторіях через його високу здатність адаптації до широкого кола аналітичних проблем. При розробці таких ОХС для визначення різноманітних іонів в якості матриць для іммобілізації органічних реагентів використовують різні прозорі полімери, наприклад, триацетилцелюлозу, поліметилметакрилат або пластифікований полівінілхлорид. До матеріалів, що використовуються для створення оптично прозорих твердофазних реагентів, відносяться желатинові плівки, зокрема, готові шари отверділого желатинового гелю комерційних фотографічних плівок. На цій основі за останній час запропоновано індикаторні плівки, в яких желатиновий гель є середовищем для проведення аналітичних реакцій різного типу. При цьому мікрокількості аналіту можна ефективно сконцентрувати в процесі сорбції із розведених розчинів для подальшого спектрофотометричного визначення у фазі даного сорбенту.

Літературні дані щодо розробки ОХС для спектрофотометричного визначення йонів благородних металів, у тому числі МПГ, обмежені і стосуються в основному аргентуму(I) та паладію(II), а для визначення йонів Родію взагалі відсутні.

Збільшення попиту на Родій пов'язано з розвитком сучасних хімічних технологій, використанням наноматеріалів в різних сферах, включаючи медицину. Родій застосовується в електроніці і електротехніці у вигляді різних сплавів, а також зносостійких і корозійностійких покриттів; у гомогенному і гетерогенному каталізі, у тому числі в каталітичних фільтрах-нейтралізаторах вихлопних газів автомобілів; при виробництві скла (сплав платина-родій – фільтри для скляних ниток) для рідкокристалічних екранів і дзеркал для потужних лазерних систем, а

також для виробництва дифракційних ґраток спектральних приладів. На основі сполук Родію запропоновано ефективні лікарські препарати для застосування в онкології.

Майже усі сучасні методи розділення, концентрування та визначення Родію створені для хлоридних систем. У ході роботи з продуктами переробки вторинної сировини часто доводиться стикатися з сульфатними розчинами, в яких МПГ існують у вигляді сульфатних комплексів, більше кінетично інертних в реакціях з органічними реагентами, у порівнянні з відповідними хлорокомплексами, що особливо характерно для родію.

У ході дослідження проводили іммобілізацію 3-феніл-2,6-димеркапто-1,4-тіопірону (ФДТ) в отверділій желатиновій шар плівок для офсетного друку із хлороформного розчину. Отримували спектри світлопоглинання та вимірювали величину оптичної густини при заданій довжині хвилі для ІІ проти очищеної фотоплівки, що не містила галогенідів срібла та за відсутності у ній іммобілізованого ФДТ.

Молекулярна та монодепротонована форми даного реагенту є гідрофобними, у водних розчинах ФДТ випадає в осад, тому для отримання розчину-модифікатору застосовували органічний розчинник. Найкращим з цією метою виявився хлороформ. Плівки, попередньо очищені від галогенідів срібла, після контакту з розчином-модифікатором ретельно промивали порціями 96%-ного етанолу, доки його розчин після промивання не залишався безбарвним. При цьому отримували прозорі індикаторні плівки (ІІІ) яскраво-жовтого кольору з рівномірно забарвленою поверхнею. За даних умов розчин ФДТ у хлороформі містить молекулярну форму даного реагенту, яка закріплюється у желатиновій матриці.

На спектрі ІІІ у видимій області присутня смуга поглинання з максимумом при 455 нм та плече при 400-430 нм, оптична густина для якого на 20% нижче, у порівнянні зі світлопоглинанням у максимумі при 455 нм. При цьому спектр поглинання розчину ФДТ на фоні 0,1 М НСІ за наявності неіонної поверхнево-активної речовини ТХ-100 містить смугу з максимумом при 430 нм, що відповідає світлопоглинанню молекулярної форми ФДТ. Таким чином, у желатиновому шарі плівок відбувається певна взаємодія між молекулами ФДТ і фрагментами макромолекул желатину, яка не зачіпає функціонально-аналітичні групи (-SH), відповідні за комплексоутворення з аналітами.

Для розробки оптимальних умов твердофазно-спектрофотометричного визначення Родію використовували як вихідний розчин сульфатоконкомплексів родію(ІІІ) в 0.05 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, витриманий більше одного року, в якому домінують моноядерні комплекси. На підставі отриманих спектрів світлопоглинання було зроблено припущення про домінування в такому розчині моноядерних аніонних комплексів складу [Rh(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [1]. Відомо, що у «зістарених» сульфатних, хлоридних

або сульфатно-хлоридних технологічних та стічних водах встановлюються певні рівноваги між хімічними формами Rh(III). У випадку зміни складу розчину в літературі досліджено взаємні перетворення хлоридних та сульфатних комплексів родію(III) у «м'яких» умовах, що наближені до протікання хімічних перетворень в аналітах. У сульфатно-хлоридних розчинах кінцевою стійкою формою, що домінує, є комплекс складу  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ . З урахуванням літературних даних щодо взаємодії відповідних хімічних форм родію(III) з метилпохідним димеркаптотіопіроном за умов різної кислотності розчину [1], у даному дослідженні було обрано середовище 2 М HCl.

У проведених експериментах з розчинами родію(III) контактували як вихідні III, так і попередньо кондиціоновані 2 М HCl, розмір яких складав 1 см  $\times$  1,5 см. Для спектрофотометричного визначення Rh(III) методом градуовального графіку найбільш придатними виявились кондиціоновані III, спектри яких відрізнялись від вихідної III. У ході контакту плівки з 2 М HCl молекулярна форма ФДТ, який є двохосновною органічною кислотою, перетворювалась на протоновану  $\text{H}_3\text{R}^+$ , і на спектрі поглинання відмічали смугу з максимумом при 440 нм, що був зміщений гіпсохромно на 15 нм, у порівнянні з вихідною III. В залежності від концентрації Rh(III) через 5–15 хв контакту кондиціонованої плівки з Rh(III) відбувалися зміни на її спектрах. Після контакту з  $1 \times 10^{-2}$  мкМ розчином Rh(III) на спектрі III присутній максимум при 450 нм, а в області 490–550 нм відмічається різниця у світлопоглинанні даної смуги, у порівнянні зі спектром кондиціонованої III, що не була у контакті з аналітом. При цьому максимальна різниця у світлопоглинанні відмічається при 510 нм.

При визначенні аналіту в сенсорах прямої дії за утворенням забарвленого комплексу з реагентом прийнятніше проводити вимірювання при двох довжинах хвиль, що відповідають максимумам поглинання комплексу і реагенту. Відношення аналітичних сигналів (у разі спектрофотометричного детектування – величини світлопоглинання  $A$ ) при довжинах хвиль комплексу та іммобілізованого реагенту є пропорційним концентрації аналіту. Таким чином, з урахуванням описаного вище, співвідношення  $A^{510}/A^{450}$  було використано як оптичний сигнал при виборі оптимальних умов детектування Rh(III).

У ході зміни концентрації аналіту від 0 до 25 мкг в об'ємі проби 5 мл (від 0 до 0.5 мкМ) та часі контакту фаз 15 хв отримано залежність оптичного сигналу ( $A^{510}/A^{450} = y$ ) від концентрації Rh(III) ( $C = x$ , мкг в 5 мл проби), яка є складною, і на ній можна виділити три ділянки. Початкова залежність для інтервалу 0–0.25 мкг (0–0.5 мкМ) є лінійною. За даних умов рівняння градуовального графіку описується рівнянням:  $y = 0.325x + 0.488$ ;  $R^2 = 0.999$ . Потім на загальній залежності відмічається друга ділянка, яка є горизонтальною в інтервалі концентрацій 0.25–1.2 мкг Rh(III). В інтервалі 1.2–19 мкг/5 мл проби (2.3–37.1 мкМ) присутня третя ділянка, для якої

залежність оптичного сигналу від концентрації аналіту описується степеневою функцією:  $y = 0.575x^{0.046}$ ,  $R^2 = 0.989$ .

Такий загальний хід представленої залежності корелює з особливостями комплексоутворення хімічних форм Rh(III), описаних у роботі [1]. З урахуванням хімічних форм реагентів можна припустити, що в області низьких концентрацій утворюється, наприклад, іонний асоціат складу  $\{[H_3R]^+[Rh(H_2O)_2(SO_4)_2]^{-}\}$ , або з більшою імовірністю можна припустити утворення асоціату  $\{[H_3R]^+[Rh(H_2O)_2Cl_4]^{-}\}$ , враховуючи можливість лігандного обміну у внутрішній координаційній сфері металу у розчині 2 М HCl. За умов такої стехіометрії твердофазних сполук Rh(III) горизонтальна ділянка може свідчити про «насичення» желатинового шару ІІ. В подальшому при збільшенні вмісту Rh(III) у розчині, що контактував з ІІ, в її індикаторному желатиновому шарі можливі перетворення, пов'язані, наприклад, з перебудовою внутрішньої координаційної сфери Rh(III) і входженням до неї органічного ліганду.

Згідно рівняння лінійної залежності оптичного сигналу від концентрації Rh(III) у розчині за 3s-критерієм визначено межу виявлення даного йону, яка склала 0.01 мкг у 5 мл проби, що відповідає  $1.9 \times 10^{-8}$  М розчину. ІІ, отримані у ході сорбції Rh(III) із розчинів з його різною концентрацією, змінювали своє забарвлення з жовтого на рожеве. Виявилось можливим візуальне напівкількісне визначення Rh(III) за тест-шкалою в інтервалі концентрацій від 0.1 до 7.6 мг/л у 5 мл проби.

Розроблені ІІ, що були у контакті Rh(III), у ході обробки 10%-ним розчином тіосечовини в 1 М HCl протягом 2–3 хв та наступного промивання розчином HCl повністю відновлюють свої оптичні характеристики та не потребують кондиціонування перед наступним визначенням аналіту. ІІ, що контактувала з Rh(III) може бути повторно використана у 10–12 циклах «вимірювання-регенерація». Результати проведеного дослідження покладено в основу розробки візуальних тестових та спектрофотометричних методик визначення Rh(III) за допомогою сенсорних ІІ у сульфатних електролітах родіювання та промивних водах гальванопокриттів після родіювання методом електрографії.

[1] Худякова С.М. Особливості комплексоутворення 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірону з різними хімічними формами родію(III)/ Худякова С.М., Вишнікін А.Б. // Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Хімія». – 2017. Вип. 24, № 2 – С. 109-123.

## ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БАРВНИКІВ E110 І E124 В НАПОЯХ МЕТОДОМ ФІРОРДТА

Аношенкова Р.М., Сидорова Л.П.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
anoshenkova98@gmail.com

Синтетичні харчові барвники – це суміші органічних фарбувальних речовин і супутніх продуктів, одержаних хімічним способом. Синтетичні барвники, які не мають природних аналогів, називають також штучними. Барвники та їх суміші часто використовують у харчовій та фармацевтичній промисловості, наприклад, для придання приємного кольору. Визначити індивідуальний барвник досить просто. Але набагато більш складною проблемою є визначення барвників у суміші.

Для визначення барвників часто використовуються розрахункові спектрофотометричні методи: багатократних добавок, Фіrorдта, Mean Centering и Ratio Difference, похідна спектрофотометрія, множинної лінійної регресії (МЛР) та ін. [1, 4] Метод Фіrorдта дозволяє спростити багатокомпонентний аналіз. Він може бути використаний лише при дотриманні закону Бугера-Ламберта-Бера для обох компонентів і принципу адитивності для їх суміші. Він базується на виборі довжин хвиль

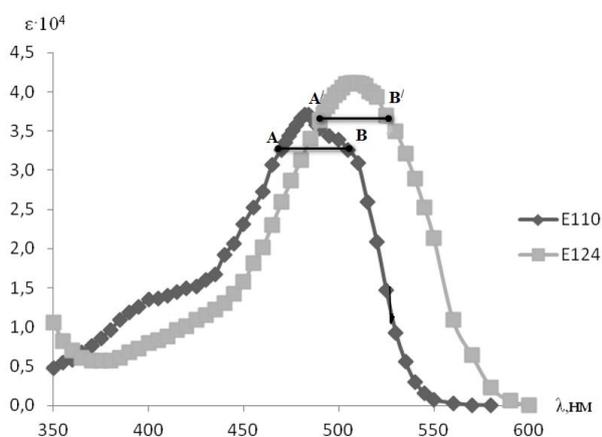


Рис. 1 - Графік залежності коефіцієнта світлопоглинання від довжини хвилі, для барвників E110 та E124 ( $C_{E110}=10$  мкг/мл,  $C_{E124}=10$  мкг/мл).

формулою:

$$A_{490}^{сум} = l(\varepsilon_{A,490} C_A + \varepsilon_{B,490} C_B)$$

$$A_{525}^{сум} = l(\varepsilon_{A,525} C_A + \varepsilon_{B,525} C_B)$$

з однаковими молярними коефіцієнтами світлопоглинання у одного або декількох комплексів з використанням перерізу спектрів (рис.1).

При аналізі двокомпонентних систем зручно вимірювати оптичну густину при довжинах хвиль з однаковими молярними коефіцієнтами світлопоглинання одного з компонентів. У випадку перетину АВ по смузі поглинання другого компонента в точках А, В  $\varepsilon_2 \lambda_1 = \varepsilon_1 \lambda_2$ . Так можемо знайти концентрацію барвників E110 і E124 ( $\lambda_1 = 490$ ,  $\lambda_2 = 525$ ) за

Вирішення цієї системи рівнянь при  $\ell = 1$  буде мати вигляд:

$$C_A = \frac{A_{490} \varepsilon_{B,490} - A_{525} \varepsilon_{B,490}}{\varepsilon_{A,490} \varepsilon_{B,525} - \varepsilon_{A,525} \varepsilon_{B,490}}$$
$$C_A = \frac{A_{525} \varepsilon_{A,490} - A_{490} \varepsilon_{A,525}}{\varepsilon_{A,490} \varepsilon_{B,525} - \varepsilon_{A,525} \varepsilon_{B,490}}$$

В роботі використовувалися синтетичні харчові барвники: жовтий «сонячний захід» (E 110) та Понсо 4R (E124). Стандартні розчини барвників готували розчиненням точної наважки в дистильованій воді. Робочі розчини готувалися безпосередньо перед дослідом. В якості об'єктів аналізу було використано такі газовані напої: InStyle multivitamin, Фрукт мультівітамін, Shake, Mirinda, Фрутоморс зі смаком лісових ягід. В склад цих напоїв входять: вода питна підготовлена, цукор, діоксид вуглецю, регулятор кислотності лимонна кислота, барвник жовтий «Сонячний захід» (E110, перші чотири напої), барвник Понсо 4R (E124, п'ятий напій).

Перед початком аналізу напої було дегазовано за допомогою підігрівання та струшування. В мірні колби ємністю 25 мл відбирали аліквоту 2,5 мл того чи іншого напою з додаванням 2 мл ацетатного буферу з рН 4,85. Після цього в перші чотири зразки додавали 2,5 мл барвнику E124 з концентрацією 10 мкг/мл, а в п'ятий напій барвник E110 в такій же кількості. Доводили об'єм дистильованою водою до мітки та перемішували. Виміри проводили на приладі СФ 26. В якості розчину порівняння використовувалась дистильована вода. Концентрацію барвника визначали за допомогою метода Фірордта. В якості прикладу наведено розрахунки вмісту барвників E110 та E124 в алкогольному газованому напої Shake.

$$C_{E124} = (A_{470} - A_{505}) / (\varepsilon_{E124(470)} - \varepsilon_{E124(505)}) = (0,66 - 0,83) / (25997,58 - 40991,54) = \underline{\underline{1,13 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}}}$$

$$C_{E110} = (A_{490} - A_{525}) / (\varepsilon_{E110(490)} - \varepsilon_{E110(525)}) = (0,81 - 0,68) / (35278,15 - 14699,23) = \underline{\underline{6,32 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}}}$$

Результати визначення вмісту барвників E110 і E124 в аналізованих напоях занесено в таблицю 1.

Було проаналізовано 5 газованих напоїв.  $S_f$  не перевищує 5%.

Таблиця 1 – Результати визначення вмісту E110 і E124 методом Фірордта в газованих напоях (P=0,95; n=3)

Газований напій	C(E110) $\pm\Delta$ , мкг/мл	S <sub>r</sub> , %	C(E124) $\pm\Delta$ , мкг/мл	S <sub>r</sub> , %
«Mirinda»	3,92 $\pm$ 0,23	3,2	2,58 $\pm$ 0,14	3,0
«Shake»	3,88 $\pm$ 0,21	3,0	2,89 $\pm$ 0,15	2,8
«In Style»	2,75 $\pm$ 0,14	2,9	2,71 $\pm$ 0,13	2,7
«Фрутс Мультивітамін»	2,75 $\pm$ 0,13	2,7	2,31 $\pm$ 0,13	3,2

#### ЛІТЕРАТУРА

1. П. П. Пльонсак, Л. П. Сидорова / Метод Фірордта та метод першої похідної при визначенні вмісту бінарних сумішей барвників E124 та E110 /// III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С. 28.

2. А. О. Волобой, П. П. Пльонсак, Л. П. Сидорова, / Розрахункові спектрофотометричні методи при визначенні вмісту бінарних сумішей барвників E102 та E110 /// III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С.27.

3. Заєва А.С. (студ.) Медведєва Д. Д. (студ.) Сидорова Л.П. / Спектрофотометричне визначення вмісту бінарних сумішей харчових барвників «Понсо 4R» (E124) та «Азорубін» (E122) // // III Всеукраїнська науково-методична конференція «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи» 19 квітня 2018 р., м. Шостка. С.13.

4. Л.П. Сидорова / Одночасне визначення вмісту синтетичних барвників E102 та E110 у суміші по першій похідній. // Матеріали всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції: «Стратегії інноваційного розвитку природничих дисциплін: досвід, проблеми та перспективи» Кропивницький, 22 березня 2018 р. С.156-161.

**СПЕКТРАЛЬНА ПОВЕДІНКА КРЕЗОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО В ПРИСУТНОСТІ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТУ ФО 4990**

Желєзняков О. П., Жук Л. П., Чернявська А.Ю.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара*

*49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72*

*zheleznyakovap@gmail.com*

Розширення галузей застосування кислотно-основних індикаторів є актуальним і перспективним напрямком розвитку аналітичної хімії. Крім того, важливим питанням залишається вирішення проблем гідрохімічного контролю та екологічного моніторингу вмісту флокулянтів. Флокулянти широко застосовують в процесі водопідготовки, для очищення стічних вод і в деяких технологіях промислового виробництва. Проте методики, що дозволяють достовірно селективно визначати полімерні флокулянти на рівні їх ГДК, в даний час вкрай обмежені.

Спектрофотометрично показано, що зміна спектральних характеристик кислотно-основного індикатора трифенілметанового ряду крезолового червоного (КЧ) за присутності флокулянту ФО 4990 – катіонного поліелектроліту політриметиламонійетилакрилату, в діапазоні рН від 3 до 10 (рис. 1, 2) свідчить про їх взаємодію і утворення аддуктів. За спектрами поглинання розчинів КЧ (рис. 1, кр. 1, 2) у присутності флокулянту політриметиламонійетилакрилату (ФО 4990) (рис. 1, кр. 1' та 2') можна спостерігати значне збільшення оптичної густини у порівнянні з розчинами КЧ та незначні зсуви максимумів смуг поглинання (гіпсохромного для однозарядної іонної форми барвника та батохромного для двозарядної форми), що свідчить про зв'язування поліелектроліту з обома іонними формами барвника.

Утворення аддуктів відбувається в більш кислому середовищі (рис. 2), ніж поява відповідних іонних форм барвника, що може бути пов'язано з електростатичною природою зв'язування. Оптимальні значення рН при цьому приблизно відповідають нормативним значенням кислотності

питної води (рН 6,0 – 8,5). Тому при застосуванні модифікованого реагента для спектрофотометричного визначення ФО 4990 вводити допоміжні речовини, підтримуючі рН, немає потреби що спрощує методику аналізу.

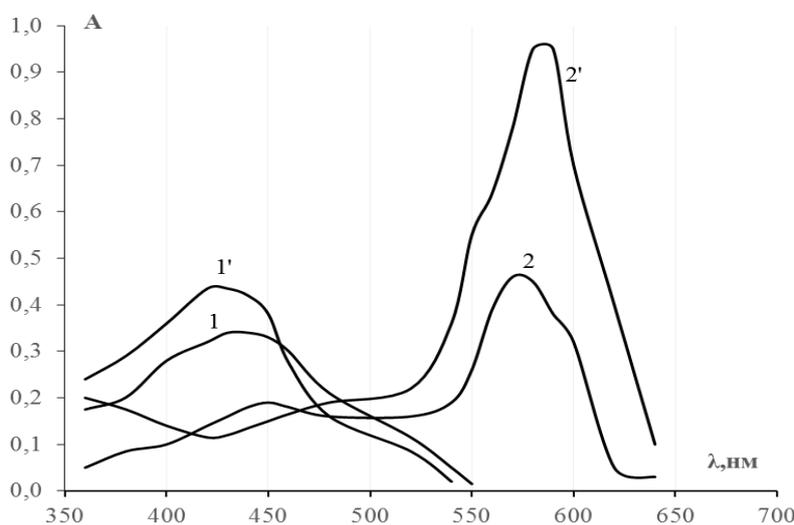


Рис. 1 – Спектри поглинання розчинів КЧ у відсутності (1, 2) та в присутності флокулянту  $C_{\text{FO 4990}}$  4990 (1', 2') при рН: 4 (1, 1') та 9 (2, 2').  $C_{\text{КЧ}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{FO 4990}} = 0,1$  г/дм<sup>3</sup>; СФ-26;  $l=2,0$  см

Отже, в результаті співдії аніонних форм індикатора з полімерним катіонним поліелектролітом формуються іонні асоціати (ІА), які можуть бути використані як аналітичні реагенти з новими властивостями, які обумовлюються одночасною присутністю в ІА первинної та четвертинної аміногруп, карбонільних та гідроксогруп. Така взаємодія супроводжується перерозподілом інтенсивності смуг поглинання в спектрах та їх зсувом, що може обумовити зниження чутливості аналітичних реакцій. В присутності полімеру проявляється два типи ефектів: зсув кислотно-основної рівноваги і агрегування барвника. Таким чином, можуть суттєво збільшитися сфери застосування нового індикатора, які були обмежені лише застосуванням кислотно-основних властивостей системи та вплинути на результати аналізу. Одним з варіантів можливого застосування нового

реагента – розробка простої і доступної фотометричної методики визначення кількісного вмісту флокулянту для екологічного контролю його в стічних і природних водах, а також у питній воді міського водопостачання.

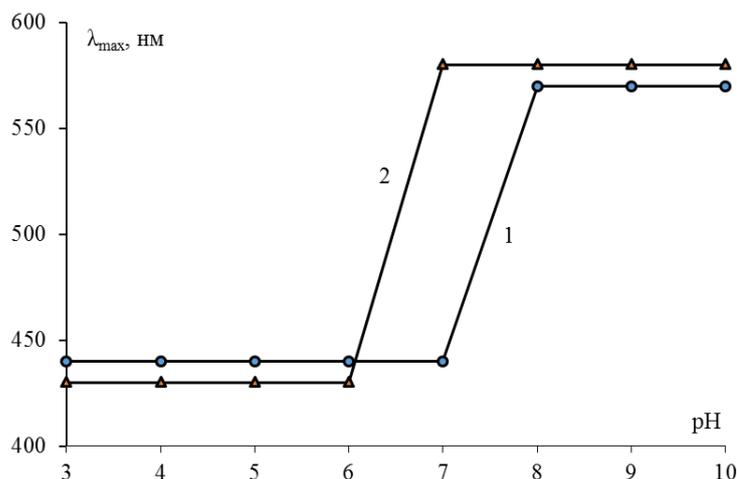


Рис. 2 – Залежність максимальної довжини хвилі поглинання розчинів КЧ (1) та КЧ-ФО 4990 (2) від рН.  $C_{\text{КЧ}} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ФО 4990}} = 0,1$  г/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{Ф-26}} = 1,2$ ;  $l = 2,0$  см

Можна припустити, що в утворенні іонні асоціати будуть брати участь не всі, а лише деякі («відкриті») функціональні групи полікатиону, в тому числі й кінцеві. В такому випадку ІА повинен мати надлишковий позитивний заряд. Це припущення буде сприяти зміні екстрагованості КЧ при введенні ФО 4990 неполярними екстрагентами (хлороформ, тетрахлорметан), тоді як нейтральні іонні асоціати з звичайними катіонами (наприклад, перехідними металами) екстрагуються краще за самі барвники (при тому же рН). Таким чином, цілком вірогідно, що в досліджуваних системах утворюється позитивно заряджений іонний асоціат, в якому аніони барвника зв'язані з доступними для взаємодії функціональними групами полімерного катиону. В такому випадку за рахунок зменшення «розгорнутості» макромолекул, ускладнено утворення іонних асоціатів і сприяє переходу до другого типу взаємодії (адсорбційному).

**ВПЛИВ ФЛОКУЛЯНТУ FO 4990 НА СПЕКТРАЛЬНІ  
ВЛАСТИВОСТІ БРОМТИМОЛОВОГО СИНЬОГО**

Ковальський О.С., Жук Л. П., Чернявська А.Ю.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара*

*49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72*

*qwerty1112.gg@gmail.com*

Застосування модифікуючої дії полімерних речовин для цілеспрямованої зміни властивостей органічних реагентів є важливим аспектом аналітичної хімії. Практична значимість катіонних флокулянтів ставить питання про коректні методики аналізу в технічних розчинах полійонів і їх визначення в очищених стічних водах на промислових підприємствах. До специфічності аналізу відносять досить великий розкид в молярних масах, молярно-масовий розподіл полійонів або останні є технічними фракціями, що ще більше ускладнює вирішення питання їх визначення та аналізу.

Катіонні флокулянти, до яких відносять і FO 4990, мають властивості поліелектролітів (ПЕ). Поліелектроліти як дифільні речовини у водних розчинах утворюють супрамолекулярні ансамблі з розділеними полярними і неполярними областями і, отже, є альтернативою ПАР як компонентів організованих середовищ. Поліелектроліти утворюють ансамблі молекул або іонів, які в обсязі розчинника відіграють роль нанорозмірної псевдофази, завдяки поєднанню високої організації і властивостей розчинника різної полярності, водні розчини поліелектролітів є унікальними середовищами для проведення різноманітних процесів і реакцій.

Спектрофотометрично вивчено вплив флокулянту FO 4990 (політриметиламонійетилакрилату) на хіміко-аналітичні характеристики трифенілметанового барвника бромтимолового синього (БТС). Показано, що при введенні у розчини барвника полімеру – політриметиламонійетилакрилату спостерігається зміна спектральних та

протолітичних властивостей в діапазоні рН від 5 до 11, що свідчить про взаємодію між барвником та поліелектролітом (рис. 1, 2).

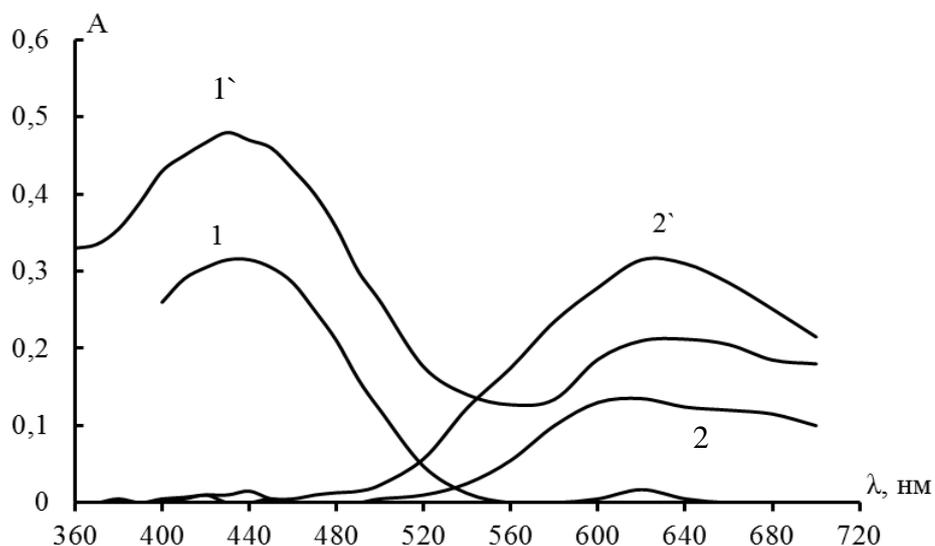


Рис. 1 – Спектри поглинання розчинів БТС у відсутності (1, 2) та в присутності ФО 4990 (1', 2') при рН: 6 (1, 1') та 10 (2, 2').  $C_{\text{БТС}} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ФО 4990}} = 0,04$  г/дм<sup>3</sup>; СФ-26;  $l = 2,0$  см

При додаванні до розчину БТС поліметиламонійетилакрилату спостерігається зростання оптичної густини в усьому вивченому інтервалі рН (рис. 3) при майже незмінних максимумах в спектрах поглинання. Така спектральна поведінка БТС свідчить про те що обидві аніонні форми барвника взаємодіють з флокулянтном. Більші ефекти в області існування однозарядного аніону барвника можуть бути пов'язані з більшою густиною заряду полікатиону за цих значень кислотності середовища і свідчити про утворення аддуктів за рахунок формування іонних асоціатів. Слід також зазначити появу в цій області аддуктів з двозарядною формою БТС.

Залежність оптичної густини від рН при 620 нм описує двостадійний характер взаємодії (рис. 3), який може бути пов'язаний з руйнуванням аддуктів полікатиона з однозарядною формою, яка переводиться в процесі зв'язування в двозарядну.

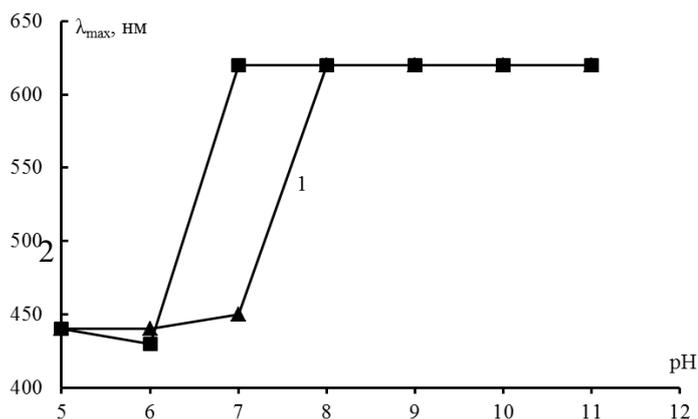


Рис. 2 – Залежність максимальної довжини хвилі поглинання розчинів БТС (1) та БТС-ФО 4990 (2) від рН.  $C_{\text{БТС}} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ФО 4990}} = 0,04$  г/дм<sup>3</sup>; СФ-26; l=2,0 см

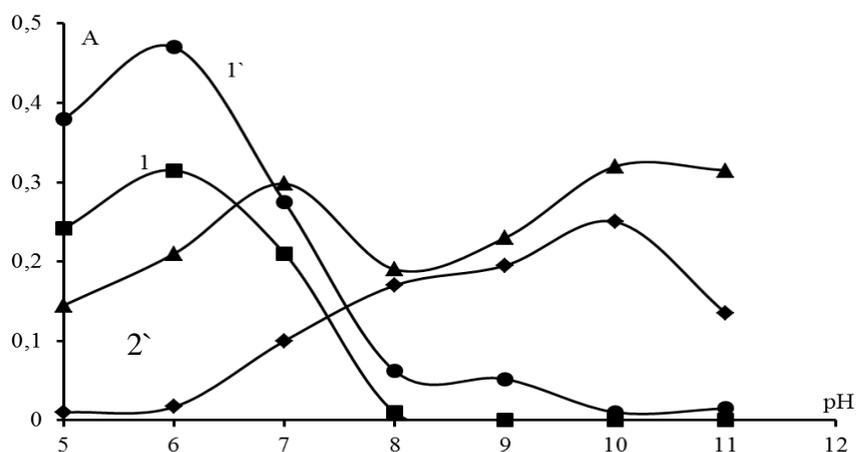


Рис. 3 – Залежність оптичної густини від рН при  $\lambda = 440$  нм (1, 1') та при  $\lambda = 620$  нм (2, 2'). Криві 1 і 2 – розчин БТС; криві 1' і 2' – розчин БТС-ФО 4990.  $C_{\text{БТС}} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{ФО 4990}} = 0,04$  г/дм<sup>3</sup>, СФ-26, l = 2 см

При взаємодії різних форм барвника з полімерним флокулянтотом утворюються іонні асоціати, які в області рН 6-7 одночасно знаходяться в розчині, мають більше активних функціональних центрів. Поява областей співіснування аддуктів різних йонних форм БТС з поліелектролітом в розчині може служити джерелом потенційно цікавої реакційної здатності утвореного нового аналітичного реагента. Завдяки набутим властивостям модифікований органічний реагент може знайти набагато більш широке застосування в аналітичній хімії.

## **ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХЛОРФЕНОЛОВОГО ЧЕРВОНОГО У ПРИСУТНОСТІ ФЛОКУЛЯНТУ ФО 4990**

*Бондаренко Л.С., Жук Л.П., Чернявська А.Ю.*

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара*

*49010, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 72*

*lilyaforward@gmail.com*

Флокулянти використовують для очищення вод та в деяких галузях технічного виробництва. Більшість флокулянтів є помірно токсичними, залишковий вміст цих речовин у питній воді не повинен перевищувати ГДК (в природних водах – на рівні 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, а в питній воді – на рівні 0,1 - 0,4 мг/дм<sup>3</sup>). Тому визначення кількісного вмісту флокулянтів у воді є актуальною задачею. Для визначення флокулянтів використовують різноманітні органічні реагенти, які утворюють з поліелектролітами йонні асоціати. Аналітичним сигналом є зміна спектральних характеристик реагенту.

Показана зміна спектральних характеристик кислотно-основного індикатора трифенілметанового ряду хлорфенолового червоного (ХФЧ) в присутності полімерного флокулянту ФО 4990 – катіонного поліелектроліту політриметиламонійетилакрилату, в діапазоні рН від 3 до 10 (рис. 1, 2). Найбільші відмінності в спектрах поглинання спостерігаються в області рН 4-5. При таких значеннях рН барвник в розчині існує у формі моноаніону  $\text{HR}^-$  з  $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм. В присутності флокулянту в цих умовах з'являється смуга двократноіонізованої форми з  $\lambda_{\text{max}} = 570$  нм. Не зважаючи на відсутність нових смуг в спектрах, тобто незмінність хромофорної системи, в усьому вивченому діапазоні рН спостерігається зростання оптичної густини (рис.2). Ці зміни, ймовірно, є всього, обумовлені зміною кислотно-основної рівноваги, яка викликана утворенням іонного асоціату барвника з полімером.

Утворення йонних асоціатів відбувається у більш кислому середовищі за утворення двозарядного аніону барвника (рис. 2). До того ж, на кривих залежності оптичної густини від рН спостерігаються в присутності поліелектроліту декілька зламів, які можна пов'язати з пошаровою агрегацією часток барвника на полімерному ланцюгу. Детальне вивчення описаних ефектів може сприяти зміні реакційної спроможності отримуваних адуктів, набуття нових властивостей, обумовлених будовою і комбінацією функціональних груп, як поліелектроліта, так і органічного реагента.

Взаємодія відбувається при рН, які відповідають значенням рН питної і мінеральних вод (рН більше 6,0). Цей факт дещо спрощує методику визначення флокулянту ФО 4990 у воді, оскільки усуває потребу встановлювати певне значення рН розчину для дослідження. Проте вимагає ретельного вивчення впливу солей, присутніх у таких об'єктах.

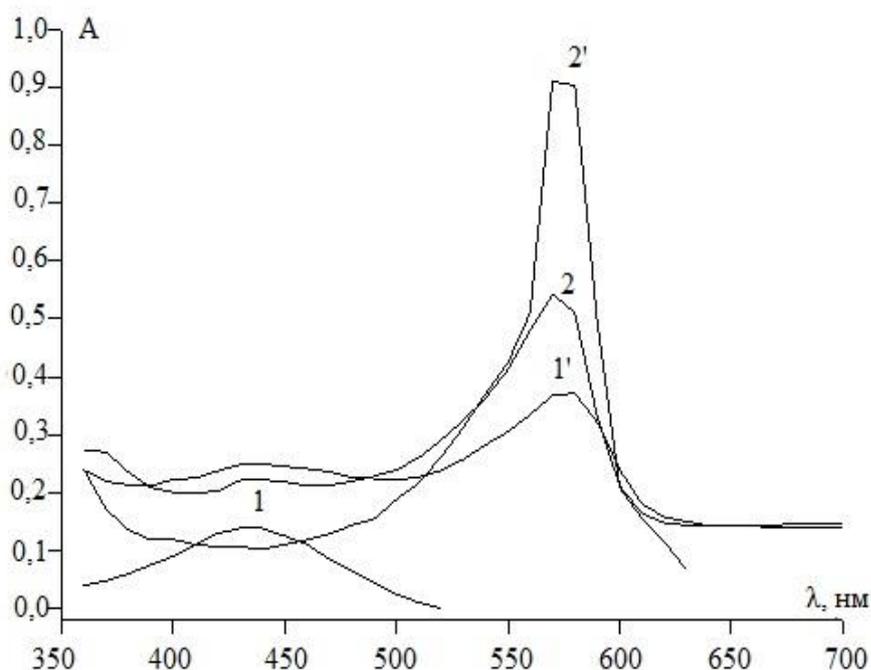


Рисунок 1 – Спектри поглинання розчинів ХФЧ за відсутності (1, 2) та при присутності флокулянту ФО 4990 (1', 2) при рН: 5 (1, 1') та 8 (2, 2').  
 $C_{\text{ХФЧ}} = 2 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $C_{\text{ФО 4990}} = 0,2$  г/л; СФ-26;  $l=2,0$  см

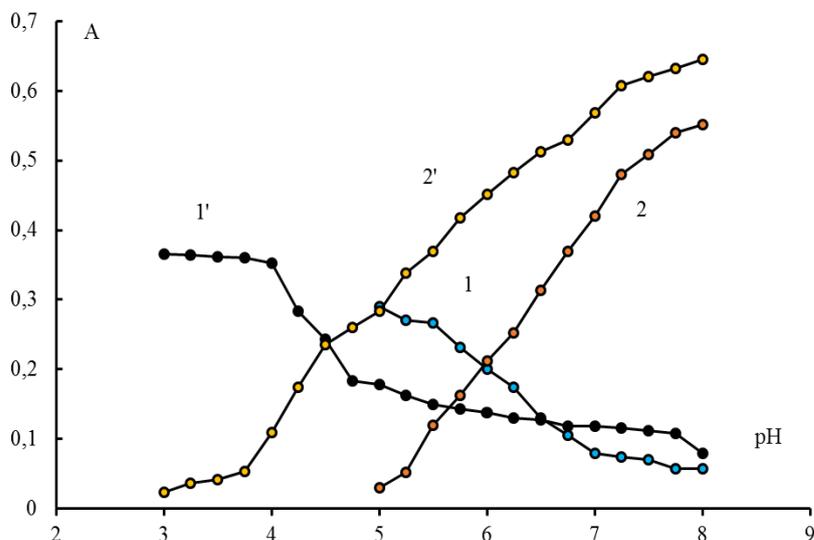


Рисунок 2 – Залежність оптичної густини розчинів ХФЧ (1) та ХФЧ - ФО 4990 (2) від рН при  $\lambda=430$  нм (1, 1') та  $\lambda = 570$  нм (2, 2').  
 $C_{\text{ХФЧ}} = 2 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $C_{\text{ФО 4990}} = 0,2$  г/л; СФ-26;  $l=2,0$  см

Знайдені значення рК барвника та рН<sub>1/2</sub> іонного асоціата. В присутності поліелектроліта рК барвника суттєво зміщується у більш кислу область рН: рК=6,68, рН<sub>1/2</sub> = 4,48.

Отримані результати можуть бути рекомендовані для розробки простої спектрофотометричної методики визначення флокулянту ФО 4990 у різних видах води.

## **МЕТОДИ ЕКСТРАКЦІЇ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ КАДМІЮ В АНАЛІЗІ ДОВКІЛЛЯ**

Кільчевська А. В., Смітюк Н. М.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72*

Концентрування і розділення іонів важких металів, які містяться у водних розчинах - важлива аналітична задача. Важкі метали відносяться до числа найбільш небезпечних компонентів, що забруднюють природне середовище і мають шкідливий вплив для мікроорганізмів, рослин, тварин і людини[1]. У повітря Cd потрапляє через спалювання побутових відходів, шляхом викидів промисловості, включаючи гірничодобувну, та теплоенергетичного комплексу. Частинки кадмію можуть переноситися в повітрі на великі відстані і, таким чином, ґрунт і вода можуть бути забруднені далеко від джерела надходження. Кадмій довгий час залишається в ґрунті і воді у вигляді нерозчинних сполук[2]. Головна проблема аналізу визначення кадмію є відсутність кольору у кадмійвмісних розчинів, що ускладнює візуальний контроль за процесами з одночасною участю сполук нікелю, заліза, цинку, олова, які утворюють забарвлені сполуки і заважають визначенню кадмію.

Одним з перших методів, який був застосований для кількісного визначення кадмію в рідкій фазі, був титриметричний. Використання цього методу засноване на попередньому виділенні важкорозчинних солей кадмію і на отриманні комплексних сполук, добре розчинних у воді або органічних розчинниках. Недоліком титриметричного методу є невисока точність визначення й руйнування структури зразка. Для гравіметричного методу ваговими формами для визначення кадмію є його неорганічні сполуки, внутрішньокмплесні сполуки з органічними реагентами, потрійні комплекси з неорганічними і органічними сполуками і виділений електролітичний метал. Для масової роботи найбільш придатні методи,

засновані на виділенні сполук кадмію різними неорганічними і органічними осаджувачами [3]. В даний час стали отримувати поширені методи електрохімічного аналізу, які застосовуються, в основному, для розчинів і підрозділяються, найчастіше, на: використання іонів селективних електродів, або хімічно модифікованих методів [4], полярографічні методи [5], диференціальної імпульсної полярографії та вольтамперометричне титрування [6]. У деяких випадках рекомендується застосування методу інверсійної вольтамперометрії, що дозволяє з достатнім ступенем точності виявити, ідентифікувати і кількісно визначити домішковий склад кадмію, свинцю, міді та цинку в воді. Однак, всі ці методи мають недоліки: вимагають спеціального обладнання, побудови калібрувальних графіків, настройки на певний тип іонів; часто  $\text{Cd}^{2+}$  заважають іони  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ . Для визначення кількості кадмію в твердій фазі використовують спектральні методи аналізу [7]. Оскільки в твердих середовищах і рідинах кадмію міститься дуже мало, то перед проведенням кількісного аналізу дуже часто потрібно збагачення розчину або вилучення кадмію з твердих середовищ рідкими екстрагентами. Для відділення від елементів, що заважають визначенню, використовують методи осадження, методи екстракції і хроматографії [8]. Для аналізу рідин найчастіше використовують сорбційно-каталітичні методи, в основу яких покладені реакції на носіях і каталізаторах з іонами металів, які вимагають ретельного підбору індикаторних реакцій і носіїв. До цих методів можна віднести сорбційні методи, засновані на попередньому виділенню кадмію певними сорбентами або органічними речовинами з подальшим визначенням більш концентрованих речовин в твердій фазі та екстракційні методи, що відрізняються високою вибірковістю [9]. При сорбційному концентруванні кадмію використовують активоване вугілля, синтетичні іони, модифіковані сорбенти з комплексоутворюючими групами, щепленими до неорганічної або полімерній матриці, а також полімерні

комплексоутворюючі органічні сорбенти. Екстракційне виділення кадмію використовується як ефективний спосіб розділення і концентрації, кадмій екстрагується органічними розчинниками у вигляді простих галогенідних комплексів, внутрішньоконкомплексних сполук або потрійних комплексів.

При визначенні кадмію в природних водах використовують його попереднє концентрування дитизоном, оксіхіноліном, діфенілкарбазоном, 1-(2-піридилазо) - нафтолом-2, капрікватом і дитіокарбамінатами. Одним з кращих реагентів є пірролідиндитіокарбамінат, що дозволяє провести екстракцію в метилізобутилкетоні і досягти 33-кратне концентрування кадмію [10]. Екологічно безпечною альтернативою класичній екстракції виступає метод міцелярної екстракції мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування обумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проб, можливістю вилучення гідрофобних і гідрофільних субстратів, добрим поєднанням з сучасними фізико-хімічними методами визначення [11]. Нещодавно розроблений метод мікроекстракції, який дозволяє вирішити перелічені проблеми. Мікроекстракція відповідає сучасним вимогам до пробопідготовки і перевершує класичну рідинну і твердофазну екстракцію. На сьогодні метод мікроекстракції активно розвивається. Запропоновано ряд нових технічних рішень, що спрощують процедуру рідкофазної і твердофазної екстракції і забезпечують добре поєднання пробопідготовки з сучасними методами визначення (газової і рідинної хроматографією, капілярним електрофорезом, атомною спектроскопією).

Основними перевагами екстракційного методу є висока вибірковість і чистота розподілу, можливість працювати як з великими, так і з найменшими концентраціями, відсутність забруднень продуктів, легкість

технологічного і апаратурного оформлення, можливість здійснення безперервного процесу, автоматизації та, нарешті, висока продуктивність. Ці особливості роблять екстракційний метод перспективним для застосування в різних галузях промисловості. В даний час для екстракції різних речовин все частіше застосовуються розшаровуючі системи з єдиним рідким компонентом - водою, які дозволяють уникнути основного недоліку рідинної екстракції - застосування токсичних, пожежонебезпечних органічних розчинників.

У якості складових таких систем використовують органічні основи, органічні та неорганічні кислоти. Утворення другої фази пояснюється реакціями солеутворення, які протікають в системі; при цьому утворюються хімічні сполуки обмежено розчинні у воді, що і призводить до розшарування.

#### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Смирнова С.В. Солюбилизація 4-(2-пиридилазо)резорцина в гидрофильно-гидрофобных ионных жидкостях и экстракция ионов тяжелых металлов из водных растворов / С.В. Смирнова, Т.О. Самарина, Д.В. Ильин, И.В. Плетнев // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. Химия. – 2015. – Т. 56. - № 5. – С. 286-291.
2. Sarkar B. Heavy Metals in the Environment– Basel, New York / B. Sarkar. - P. 726.
3. Effect of heavy metals on, and handling by, the kidney / O. Barbier, G. Jacquillet, M. Tauc at all. // Nephron Physiol. – 2005. – Vol. 99(4). – P. 105 – 110.
4. Piri Moghadam H. A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples / H. Piri Moghadam, F. Ahmadi, J. Pawliszyn // Trends in Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 85. – P. 133–143.

*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

5. Моисеенко Т.И. Водная токсикология: теоретические принципы и практическое предложение / Т.И. Моисеенко // Водные ресурсы. - 2008. - Т. 35. - № 5. - С. 554–565.
6. Бикташева Ф.Х. Загрязнение тяжелыми металлами поверхностной воды и донных отложений озера Асылыкуль Республики Башкортостан / Ф.Х. Бикташева, Г.Ф. Латыпова// Биологические науки. С. – 170.
7. Крылов В.А. Твердофазное и жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В.А. Крылов, П.В. Мосягин // Учебное пособие. –2016. – С. 6 – 7.
8. Рябов А.Ю. Определение алканов и алкилбензолов в водных образцах методами твердофазной микроэкстракции и газо-жидкостной хроматографией / А.Ю. Рябов, С.В. Кудряшов, А.Н. Очерedyкo, А.А. Великов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. - 2017. - Т. 328. - № 4. – С. 38–45.
9. Майстренко В.Н., Клюев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. - М. – БИНОМ. - 2004. – С. 323.
10. Казакова Н.А. Загрязнение почвы тяжелыми металлами / Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии // Н.А. Казакова. - 2009.
11. Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes / Ruchita Dixit, Wasiullah, Deepti Malaviya [ and others ] // Sustainability. – 2015. - № 7. – P. 2189-2212.

## **ОСОБЛИВОСТІ КОНЦЕНТРУВАННЯ ПЛЮМБУМУ ПЕРЕД ПОДАЛЬШИМ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИМ ВИЗНАЧЕННЯМ В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ**

Кугукова В. А., Смітюк Н. М.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
49010, м.Дніпро, пр. Гагаріна, 72*

Одна з основних екологічних проблем людства – якість питної води, яка напряму пов'язана з станом здоров'я населення, екологічною чистотою продуктів харчування, з рішенням проблем медичного та соціального характеру. Активна техногенна діяльність людини призводить до забруднення природних вод сполуками важких металів, в тому числі й Плюмбуму. Необхідно зважати, що Плюмбум відноситься до класу високонебезпечних речовин. Для живих організмів він є одним із сильних токсикантів. Неорганічні сполуки Плюмбуму порушують обмін речовин і виступають інгібіторами ферментів. Тривале споживання води навіть із низьким вмістом металу – одна із причин гострих і хронічних захворювань.

Плюмбум накопичується в кістках, замінюючи кальцій, зв'язує велику кількість молекул амінокислот, гемоглобіну, більшість ензимів. Отруєння Плюмбумом призводять до підвищення кров'яного тиску, порушень кровотворної функції та роботи мозку, нирок і шлунково-кишкового тракту [1]. Підвищення вмісту Плюмбуму в водах проходить, в основному, за рахунок промислових стічних вод та використання етилованих бензинів. У місцевостях з м'якою водою концентрація  $Pb^{2+}$  може досягати  $1\text{мг/дм}^3$ . Гранично ж допустима концентрація (ГДК) вмісту Плюмбуму в питній воді складає  $30\text{мкг/дм}^3$  [2].

Для кількісної оцінки вмісту Плюмбуму в воді використовується ряд аналітичних методів. Досить експресним і чутливим методом визначення  $Pb$  є атомно-абсорбційна спектроскопія в полуменевому чи електротермічному варіантах [3]. Однак пряме визначення Плюмбуму на рівні ГДК даним методом часто ускладнюється заважаючим впливом сторонніх йонів, що присутні в природних водах. Для послаблення цього впливу іноді можна скористатися застосуванням хімічних модифікаторів [4]. Ефективним підходом для усунення заважаючого впливу інших йонів металів і суттєвого підвищення чутливості методу аналізу є попереднє сорбційне [5] чи екстракційне [6] концентрування.

Розроблена методика екстракційного селективного вилучення та одночасного концентрування Плюмбуму з природних вод в виді різнолігандного комплексу з 18-краун-6 та трихлорацетат-йоном з послідуєчим атомно-абсорбційним визначенням. Відомо, що Плюмбум може утворювати різнолігандні комплекси з краун-ефірами та карбоксилат-йонами, які в різній мірі екстрагуються органічними

розчинниками. Найбільш ефективною з аналітичної точки зору виявилась система Плюмбум – 18-краун-6 – трихлорацетатна кислота, в якій спостерігається кількісне вилучення Плюмбуму в органічний розчинник в широкому інтервалі кислотності – від сильноокислих розчинів до нейтральних [7].

Дослідження останніх двох десятиліть показали, що іонні рідини (IP) є високоефективними екстракційними розчинами для іонів металів, органічних і біологічно важливих сполук. Привабливе незвичайне поєднання фізико-хімічних властивостей IP : низький тиск пара, висока термічна і хімічна стабільність, негорючість, низька (в порівнянні з традиційними розчинниками) токсичність. Варійовані підбором катіона і аніона щільність, в'язкість, полярність, змішуваність з водою і іншими розчинниками дозволяють вибрати IP з необхідними властивостями для конкретного аналітичного завдання.

Вивчено екстракцію іонів плюмбуму (II) в іонні рідини N-лауроїлсаркозинат тетраоктіламмонія (TOALS) та саліцилат триоктилметиламонію (TOMAS). Ці IP характеризуються доброю біорозкладністю і містять нетоксичні аніони. Вони легко доступні, відносно дешеві, синтез їх нескладний. Відмітною особливістю цих IP є те, що вони не змішуються з водою і у край мало розчинні в ній. Іонні рідини TOALS і TOMAS містять координаційно-активні аніони, N-лауроїлсаркозинат і саліцилат, що робить їх не просто інертними розчинниками, але ще і комплексообразуючими реагентами (екстрагентами). Плюмбум (II) екстрагується кількісно з нейтральних і слабколужних розчинів за відсутності додаткових реагентів [8].

Ще один спосіб екстракції іонів плюмбуму з водних розчинів включає контактування екстрагента і водного розчину, перемішування суміші, відстоювання і розділення органічної і водної фаз. При цьому контактування екстрагента і водного розчину здійснюють з використанням в якості екстрагента рослинних масел. Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб екстракції іонів плюмбуму з водних розчинів при рН 4-8 сумішшю олеїнової кислоти і триетаноламіна. Недоліком способу є відносна дорожнеча використовуваних екстрагентів [9].

Використання міцелярно-екстракційного концентрування плюмбуму у фазу неіонної поверхнево-активної речовини (НПАР) зумовлено розчинністю останнього у воді, низькою температурою помутніння, компактністю та високою в'язкістю утворених міцелярних фаз. Для формування міцелярних фаз при концентруванні плюмбуму переважно застосовують Тритон X-114. В якості лігандів досліджені пиридилазо- та тіазолілазосполуки, дитіокарбамати, дитизонати, 8-оксихінолілати, диетилдитіофосфати, основи Шифа та інші органічні сполуки. Найкращі межі виявлення досягаються застосуванням дитіокарбаматних і дитіофосфатних комплексів в поєднанні ААС і ІСП-МС.

Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування обумовлена досягненням високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проб, можливістю вилучення гідрофобних і гідрофільних субстратів, добрим поєднанням з сучасними фізико-хімічними методами визначення [10].

Список літератури:

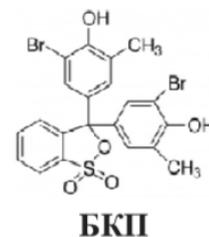
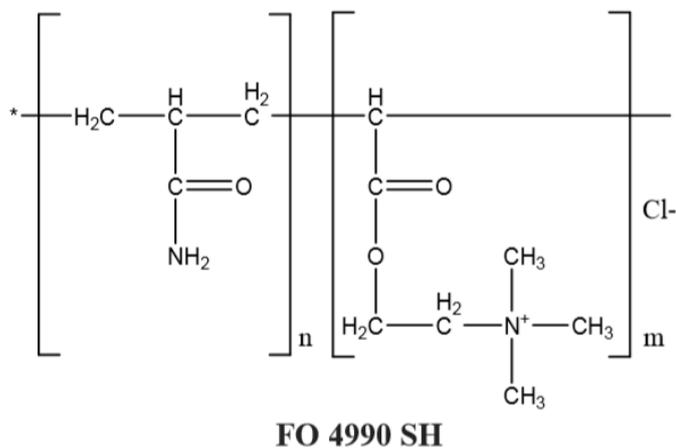
1. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов / К. Рейли // Пер. с англ. – М.: Агропромиздат, 1985. – 184 с.
2. Беспаятнов Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г. П. Беспаятнов, Ю. А. Кротов // Л.: Химия, 1985. – 528 с.
3. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во Протектор, 2000. – 848 с.
4. Іщенко В. Б. Електротермічне атомно- абсорбційне визначення Плюмбуму в природних водах з використанням органічних комплексоутворювачів в якості хімічних модифікаторів / В. Б. Іщенко, В. М. Іщенко, Т. К. Панчук // Науковий вісник НУБПУ. – К., 2010. – Вип. 150, с. 89 – 97.
5. Camel V. Solid phase extraction of trace elements // Spectrochim. Acta B. – 2003. – Vol. 58. – P. 1177 – 1233.
6. Madson de Godio Pereira, Marco Aure'lio Zezzi Arruda. Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques // Microchim. Acta. – 2003. – Vol. 141. – P. 115 – 131.
7. Кроніковський О. І. Екстракційне концентрування та атомно-абсорбційне визначення плюмбуму у воді в вигляді комплексу  $Pb_{18}C_6(CCl_3COO)_2$  / О. І. Кроніковський, В. М. Іщенко, Т. К. Панчук // Біоресурси і природокористування. – 2014. – Т.6. – № 3-4. – С.52-57
8. Смирнова С. В. Экстракция ионов свинца, кадмия, кобальта, меди и цинка из водных растворов в гидрофильно-гидрофобные ионные жидкости / С. В. Смирнова, В. Е. Баулин, И. И. Торочешникова, И. В. Плетнев // Вестн. Моск. Ун-та. – 2016. – Т.57. – № 1. – С.11-17.
9. Воропанова Л. А. Экстракция ионов тяжелых металлов растительными маслами / Л. А. Воропанова, В. П. Пухова // Вестн. Владикавк. научн. центра. – 2013. – Т.13. – № 4. – С. 51-59
10. Мозан А. А. Экстракционное концентрирование соединений свинца мицелярными фазами ПАВ / А. А. Мозан, А. И. Данчук, С. Ю. Доронин, Р. К. Чернова // Изв. Саратов. ун-та. – 2014. – Т.14. – № 3. – С.10-16.

## ЗАСТОСУВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ БРОМКРЕЗОЛОВОГО ПУРПУРНОГО З ПОЛІТРИМЕТИЛАМОНІЙЕТИЛАКРИЛАТОМ (FO 4990 SH) В АНАЛІЗІ ВОДИ

Н.І. Хейфець, А.Ю. Чернявська, Л.П. Жук, А.Б. Вишнікін  
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
м. Дніпро, просп. Гагаріна, 72  
e-mail: nadinka.negoda@gmail.com

Широке застосування флокулянтів у технологічних процесах, у тому числі у процесі водопідготовки, потребує розробку чутливих та селективних методик їх визначення на рівні ГДК (0,1 мг/л для побутових цілей) та нижче. Найбільш чутливі спектрофотометричні методики визначення катіонних флокулянтів з барвниками трифенілметанового ряду.

Досліджено поведінку сульфоталеїнового барвника – бромкрезолового пурпурного (БКП) з катіонним флокулянтом політриметиламонійетилакрилатом (КПАА, FO 4990 SH, густина заряду якого складає 95%):



Іонні форми барвника відмінні за електронними спектрами. В інтервалі рН 1,0-6,5 для БКП спостерігається іонізація сульфогрупи, барвник знаходиться у вигляді однозарядного аніону  $HR^{1-}$  ( $\lambda=430$  нм). При подальшому збільшенні рН розчину відбувається депротонізація

гідроксильної групи барвника з утворенням дворазово іонізованої форми  $R^{2-}$  ( $\lambda=590$  нм) (рис. 1).

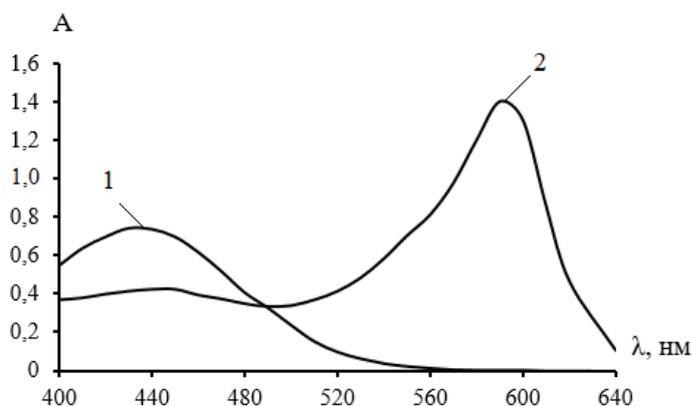


Рисунок 1 – Спектри поглинання розчинів БКП при рН 1,0 (1) та 7,0 (2).  $C_{\text{БКП}} = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $l=1,0$  см, СФ-26

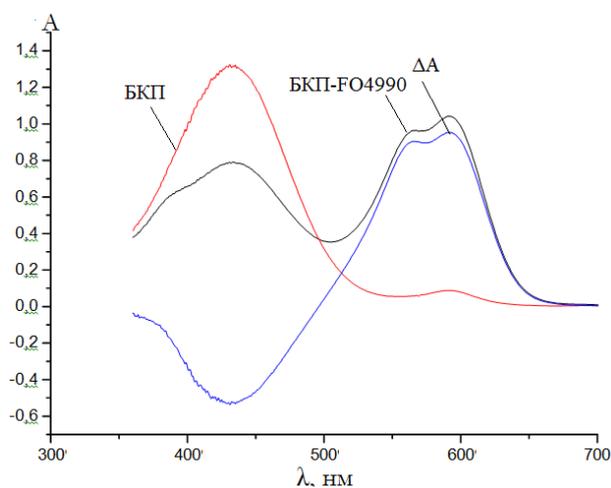


Рисунок 2 – Спектри поглинання БКП та ІА БКП - КПАА при рН 4,65,  $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{КПАА}} = 12$  мг/л,  $l = 5$  см, СФ-26

Показано, що в присутності КПАА при рН існування однозарядного аніона барвника, в спектрі поглинання з'являється короткохвильова смуга при 550 нм (рис. 2). Майже в усьому досліджуваному інтервалі в присутності поліелектроліту спостерігається гіперхромний ефект. Такі зміни в спектрах свідчать про взаємодію органічного реагента з поліелектролітом, яка відбивається в зрушенні кислотно-основної рівноваги та, імовірно, агрегацією барвника.

Визначено оптимальні умови утворення ІА БКП з FO4990: рН 5,0, доцільність застосування ацетатного буферного розчину для створення необхідного значення рН та достатній об'єм буферного розчину – 1 мл (при збільшенні об'єму буферного розчину, збільшується іонна сила

розчину асоціату, і компоненти буферного розчину заважають взаємодії БКП з макромолекулами флокулянту, що призводить до руйнування асоціатів БКП–FO та зменшує аналітичний сигнал, як і присутність значних вмістів неорганічних солей), час утворення ІА.

Методом молярних відношень та ізомолярних серій встановлені співвідношення БКП:FO 4990, які склали 1:2, 1:1.

Лінійна залежність оптичної густини розчинів БКП від концентрації FO 4990 зберігається в інтервалі концентрацій 0,2 – 28,0 мг/л та може бути використана як градуювальний графік для визначення вмісту флокулянту у водних розчинах (рис. 3). Рівняння градуювального графіку має вигляд:  $\Delta A = 0,0115 + 0,0149 \cdot C_{FO\ 4990}$ , коефіцієнт кореляції складає 0,9908.

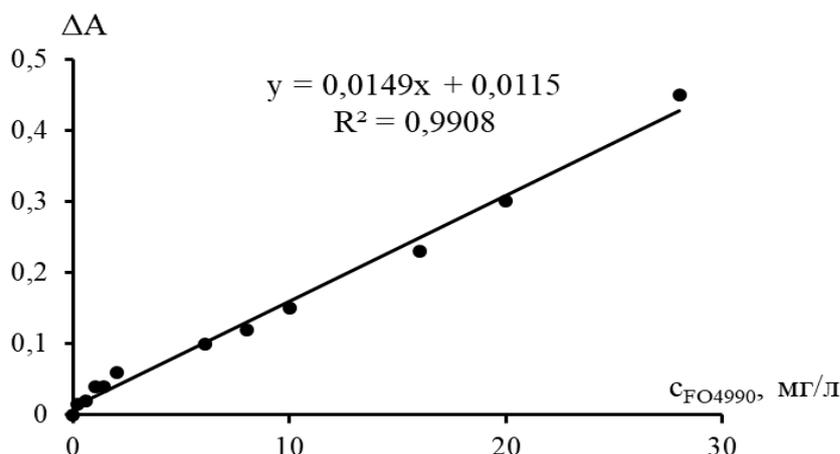


Рисунок 3 – Градуювальний графік для визначення  $C_{FO4990}$ . рН 5,0;  $C_{БКП} = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $l = 1,0$  см, СФ-26,  $\lambda = 590$  нм. Розчин порівняння – розчин БКП

Утворення іонного асоціату БКП-FO 4990 SH застосовано для фотометричного титрування модельних розчинів FO4990SH у присутності та відсутності неорганічних солей. Визначення концентрації флокулянтів методом фотометричного титрування ускладнюється зміною стехіометрії реакції залежно від концентрації полімеру та незадовільною формою кривої титрування, яка не має чіткої точки перегину внаслідок невеликої

стійкості ІА з барвником. Встановлено, що вплив неорганічних солей при їх невисокому вмісті можливо успішно компенсувати, використовуючи метод добавок.

Градувальний графік використано для визначення кількісного вмісту КПАА в модельних розчинах. Перевірку правильності методики проводили методом «введено-знайдено» (табл.).

Таблиця – Результати визначення вмісту FO4990 в модельних розчинах за графічним варіантом методу добавок

Введено FO4990, мг/л	Знайдено FO4990 $c_{\text{сер}} \pm \Delta c$ , мг/л	$S_r$	$\delta$ , %
0,2000	0,1950 $\pm$ 0,0124	0,0256	- 2,50
2,0000	1,9833 $\pm$ 0,1896	0,0385	- 0,84
25,0000	25,0166 $\pm$ 0,3990	0,0064	+ 0,07

Метод добавок використали для визначення кількісного вмісту катіонних флокулянтів у водопровідній воді, для цього введено концентрацію 0,2 мг/л FO4990, а знайдено 0,25 мг/л. Отримана величина відносної похибки склала 25 %, що може бути пов'язано з присутністю у воді перехідних і важких металів, значна сумарна концентрація яких потребує попереднього їх маскування або відокремлення.

Розроблена спектрофотометрична методика, ґрунтована на взаємодії бромкрезолового пурпурного з політриметиламонійетилакрилатом (FO 4990 SH), може бути рекомендована в аналізі вод з невеликим вмістом солей та іонів перехідних і важких металів.

## **СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СУМИ ФЛАВОНОЇДІВ У ЛИСТІ ГОРІХУ ВОЛОСЬКОГО**

Гінтер Є.В., Маторіна К.В.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара*

*49010, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72*

*ginter.liza@outlook.com*

Флавоноїди є дуже важливими біологічно-активними органічними речовинами, що містяться в об'єктах рослинного походження. Флавоноїди є водорозчинними сполуками, від яких залежить забарвлення квіток і плодів. Окремі флавоноїди мають Р-вітамінну активність, зменшують вплив токсичних речовин, мають протимікробний і антигістамінний ефект.

Флавонолі у поєднанні з аскорбіновою кислотою володіють протизапальним і протиалергічним ефектом відносно капілярної системи. Флавонолі сполуки знайшли застосування при лікуванні проявів алергії, інфаркту міокарда та цукрового діабету.

У листі горіха волоського містяться флавоноїди, найбільша кількість яких представлена кверцетином та рутином. Але на сьогоднішній день флавоноїди залишаються малодослідженими сполуками, саме тому розробка методів їх виділення і визначення є актуальною проблемою.

Кверцетин є флавоноїдом рослинного походження, який входить до групи вітамінів Р, міститься в рослинах переважно червоного та багряного кольору, погано розчиняється у воді, а його розчин в етанолі є дуже гірким.

Кверцетин має протинабрякову, спазмолітичну, антигістамінну та протизапальну дію; є антиоксидантом та діуретиком. Згідно літературних даних кверцетин характеризується радіопротекторними і протипухлинними властивостями, інгібує ензими та протизапальні медіатори, впливає на вивільнення гістаміну.

Кверцетин входить до складу лікарських препаратів, що застосовуються в лікуванні бронхіальної астми, захворювань серцево-судинної системи, опіків, обморожень та запалень, а також використовується при лікуванні катаракти, допомагає в лікуванні раку молочної залози, передміхурової залози, товстого кишечника, легень, мозку, лімфосаркоми та лімфогранулематозу. Він наявний у складі препаратів, що використовуються в профілактиці атеросклерозу і захворювань суглобів та в косметичних засобах, призначених сповільнювати старіння шкіри.

Добова норма кверцетину для здорової дорослої людини складає 25-50 мг. Вживання лікарських засобів з цим компонентом протипоказано гіперчутливим людям, вагітним та жінкам, які годують груддю, а також людям з хворими нирками. Побічним ефектом може бути головний біль,

припливи, диспептичні явища та алергічні висипання на шкірі. Дози більше 4 г на добу можуть викликати пошкодження нирок.

За допомогою спектрофотометрії вивчали екстракти листя горіху волоського. Сировину для експерименту відібрали у приватному секторі житлового масиву Лівобережний міста Дніпро у жовтні 2018 р., дослідження проводилися у березні-квітні 2019 р.

Екстракти готували з сухого листя, подрібненого до розміру 0,5 см, за допомогою таких розчинників: дистильована вода, 40% та 70% водно-етанольні розчини. Дистильована вода використана за кімнатної температури та доведена до кипіння (100 °С), для збільшення ступеню вилучення флавоноїдів також застосовували водяну баню.

До 0,1 г подрібненого сухого горіхового листя додавали 20 мл розчинника, розчини зі спиртовими екстрагентами витримували протягом 6 діб. Від отриманих розчинів відбирали аліквоту 2 мл екстракту, додавали 2 мл 3%  $\text{AlCl}_3$  та 0,4 мл 3%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і проводили вимірювання оптичної густини на спектрофотометрі СФ-46 в інтервалі довжин хвиль 380-520 нм.

Паралельно готували розчин порівняння, таким чином: відбирали аліквоту 2 мл екстракту, додавали 2 мл 70% розчину етанолу й 0,4 мл 3%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  та проводили вимірювання оптичної густини на спектрофотометрі СФ-46 в інтервалі довжин хвиль 380-520 нм.

На рис.1 наведені спектри поглинання екстрактів, отриманих з листя горіху волоського за допомогою дистильованої води, доведеної до кипіння. Вимірювання проводили відносно дистильованої води.

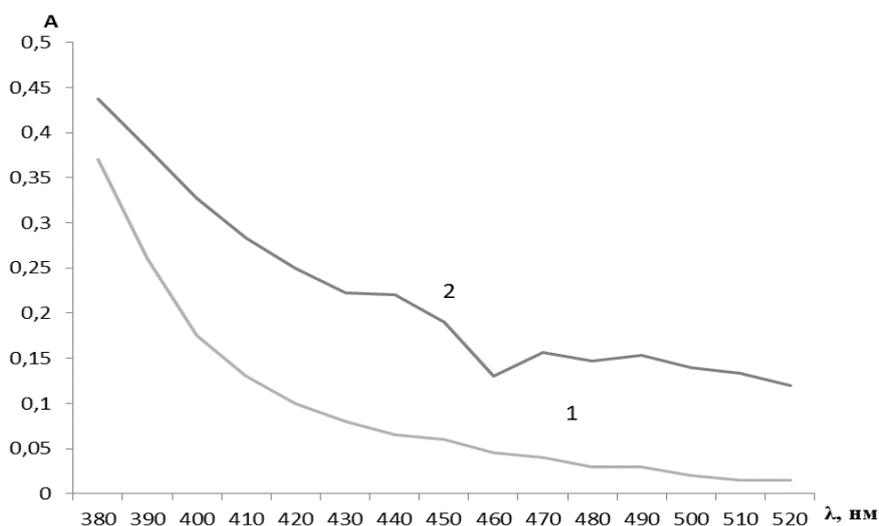


Рис. 1 – Спектри поглинання розчинів екстрактів з листя горіху волоського (екстрагент – дистильована вода, доведена до кипіння): 1 – розчин порівняння – екстракт з листя горіху волоського; 2 – комплекс суми флавоноїдів, отриманих з листя горіху волоського, з  $\text{AlCl}_3$  ( $\omega(\text{AlCl}_3) = 3\%$ ,  $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3\%$ ,  $m_n = 0,1$  г.,  $V_{\text{екстракту}} = 2$  мл.,  $l = 1$  см)

З рис. 1 видно, що утворюється комплекс між флавоноїдами, отриманими екстракцією з листя горіху волоського, та йонами  $Al^{3+}$  з максимумом смуги поглинання при  $\lambda_{max} = 440$  нм (рис.1, крива 2).

Спектрофотометричний метод використаний для визначення сумарної кількості флавоноїдів у перерахунку на кверцетин.

Вибір стандартної речовини для кількісного визначення флавоноїдів здійснювали з урахуванням близькості спектрів поглинання комплексів рутину та кверцетину з  $AlCl_3$  і спектрів поглинання комплексів флавоноїдів, вилучених з рослинної сировини ЛГВ.

Побудована градууювальна залежність інтенсивності смуги поглинання комплексу кверцетину з алюміній хлоридом (рис.2).

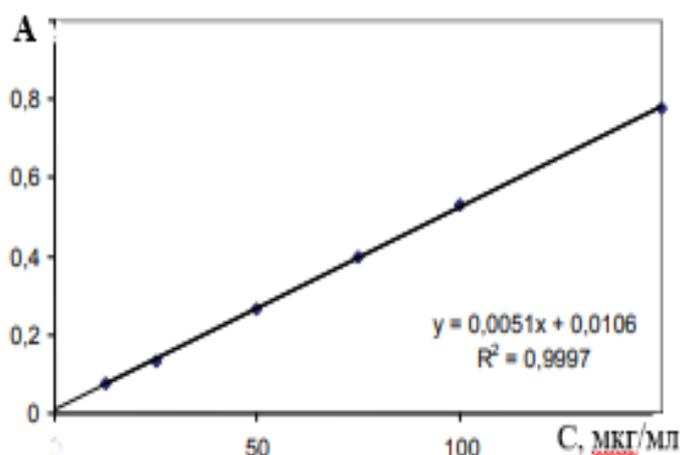


Рис.2 – Градууювальний графік для визначення кверцетину у вигляді комплексу алюміній хлориду з кверцетином ( $\lambda_{max}=440$  нм,  $l=1$  см).

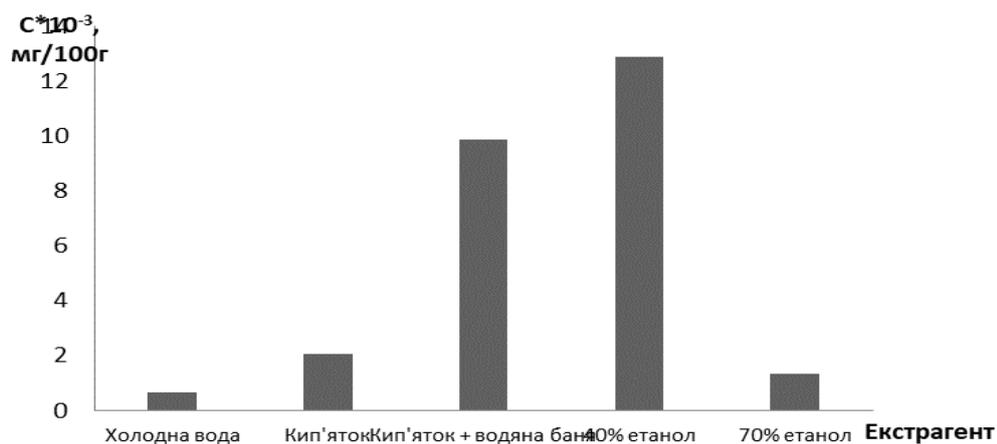


Рис. 2 – Діаграма відповідності вмісту суми флавоноїдів, вилучених з листя горіху волоського, перерахованої на кверцетин, залежно від обраного екстрагенту ( $\omega(AlCl_3) = 3\%$ ,  $\omega(CH_3COOH) = 3\%$ ,  $m_H = 0,1$  г.,  $V_{екстракту} = 2$  мл.,  $\lambda_{max} = 440$  нм  $l = 1$  см)

Кількісне визначення суми флавоноїдів у листі горіху волоського проводили методом порівняння зі стандартом кверцетину. На основі отриманих даних побудовано діаграму, яка ілюструє відповідність вмісту суми флавоноїдів, вилучених з листя горіху волоського, перерахованої на кверцетин, залежно від обраного екстрагенту (рис. 2).

За діаграмою було встановлено, що найбільшу екстрагуючу здатність по відношенню до суми флавоноїдів листя горіху волоського виявляє 40% водно-етанольний розчин. За отриманими експериментальними даними було розраховано вміст суми флавоноїдів, вилучених з рослинної сировини- листя горіху волоського, у перерахунку на кверцетин у мг/100 г рослинної сировини (табл. 1).

Табл. 1 – Результати кількісного спектрофотометричного визначення вмісту суми флавоноїдів у перерахунку на кверцетин в екстрактах листя горіху волоського з  $AlCl_3$

Екстрагент	Умови	Зайдено, $C \cdot 10^{-3}$ , мг/100 г
Холодна дистильована вода	$t_{\text{Води}}^{\circ} = 20^{\circ}C, l = 5 \text{ см.}$	0,657
Кип'яток	$l = 5 \text{ см.}$	2,037
Кип'яток + водяна баня	$t_{\text{водяної бані}} = 15 \text{ хв.}, l = 1 \text{ см.}$	9,860
40% водно-етанольний розчин	$t_{\text{витримування}} = 6 \text{ діб}, l = 1 \text{ см.}$	12,884
70% водно-етанольний розчин	$t_{\text{витримування}} = 6 \text{ діб}, l = 1 \text{ см.}$	1,314

Примітка:  $\omega(AlCl_3) = 3\%$ ,  $\omega(CH_3COOH) = 3\%$ ,  $\omega(C_2H_5OH) = 70\%$ ,  $m_H = 0,1 \text{ г.}$ ,  $V_{\text{екстракту}} = 2 \text{ мл}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ нм.}$

Таким чином, спектрофотометричним методом визначена сума вилучених флавоноїдів у перерахунку на кверцетин, що містяться у рослинній сировині – листі горіху волоського. Найбільший ступінь вилучення суми флавоноїдів досягнуто при використанні у якості екстрагенту 40% водно-етанольного розчину.

Отримані результати можна використовувати для розробки методики вилучення біологічно-активних речовин з рослинної сировини, встановлення цінності рослинної сировини за вмістом цих речовин, зокрема суми флавоноїдів.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФОРУ У ВИГЛЯДІ ІОННОГО АСОЦІАТУ 12-МОЛІБДОФОСФАТУ З АСТРАФЛОКСИНОМ**

Г.О. Белькова, М. Хеджазі, А.Б. Вишнікін

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,*

*м. Дніпро, просп. Гагаріна, 72*

*e-mail: berdella2106@gmail.com*

Фосфор є одним з головних біогенних елементів, визначення низьких концентрацій якого в промислових і біологічних об'єктах є актуальною задачею. Зазвичай цей елемент визначають методом спектрофотометрії з використанням реакції утворення різних типів молібденових гетерополікомплексів.

Для спектрофотометричного визначення фосфат-іонів використовували високочутливу і селективну реакцію окисленої (жовтої) форми 12-молібдофосфату з поліметиновим барвником астрафлоксином. Колір іонного асоціату розвивається відразу після змішування реагентів і залишається постійним протягом декількох годин. Молярний коефіцієнт поглинання при 574 нм становить  $1,54 \times 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Внаслідок високої чутливості методу до слідів фосфату і силікату весь скляний посуд, а також реактиви, що використовуються для визначення, повинні бути очищені від слідів цих сполук.

Фосфор і силіцій, так само як германій та арсен, утворюють надзвичайно схожі за оптичними властивостями ГПК (і в жовтій, і у синій формах), в результаті їх важко визначати при спільній присутності. Щоб уникнути взаємного заважаючого впливу доводиться вдаватися до різноманітних аналітичних прийомів.

Соляна кислота, яка використовується в методиці визначення фосфору, також містить домішки фосфору(V) і силіцію(IV), що призводить до завищених результатів експерименту. Нижче в таблиці наведені

*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

результати аналізу домішок фосфору(V) в концентрованій хлоридній кислоті.

Знайдено P, моль/л	$c_{\text{сер}} \pm \Delta c$ , моль/л	$S_r$
$3.039 \cdot 10^{-6}$	$(2.2 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	0.31
$1.675 \cdot 10^{-6}$		
$1.454 \cdot 10^{-6}$		
$2.805 \cdot 10^{-6}$		
$2.091 \cdot 10^{-6}$		

Для маскування силіцію(IV) в аналізованому розчині було запропоновано використання фториду натрію, з яким силіцій(IV) утворює леткий тетрафторид кремнію в розчинах, що містять сильні кислоти. Надлишкову кількість фторид-іонів маскували борною кислотою.

Визначено оптимальні кількості фториду натрію та борної кислоти для максимального маскування іонів силіцію(IV) при проведенні аналізу. Перевірку правильності методики було проведено методом «введено-знайдено»

Введено P, моль/л	Знайдено P, моль/л	$c(P)_{\text{сер}} \pm \Delta c$ , моль/л	$S_r$
$1 \cdot 10^{-6}$	$1.319 \cdot 10^{-6}$	$(1.41 \pm 0.05) \times 10^{-6}$	0.036
	$1.408 \cdot 10^{-6}$		
	$1.461 \cdot 10^{-6}$		
	$1.453 \cdot 10^{-6}$		
	$1.400 \cdot 10^{-6}$		
	$1.406 \cdot 10^{-6}$		

**ХІМІКО–АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АСОЦІАТУ  
АЛІЗАРИНОВОГО ЧЕРВОНОГО S З ВІТАМІНОМ PP**

Гончаров Т.А., Маторіна К.В.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара*

*49010, м. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72*

*0959398707taras@gmail.com*

В даний час лікарські препарати і харчові добавки, до складу яких входять нікотина кислота та нікотинамід, займають провідне місце у медичній практиці, харчовій промисловості та сільському господарстві. Вміст вітаміна PP у продуктах харчування і фармацевтичних препаратах суворо регламентується, так як для живого організму шкідливими є як його недостача, так і надлишок.

Нікотина кислота (вітамін PP) міститься у багатьох продуктах, в тому числі у продуктах тваринного походження (вміст, мг/100г продукту): яловича печінка (9,27); свинина (2,72); риба (3,98); молоко (0,12); яйця (0,18); нирки(5,87); біле м'ясо курки(10,63). Також у рослинних джерелах: морква (1,01); картопля (1,37); помідори (0,07); боби (0,66); арахіс (13,18); фініки (2,24); дріжджі (28,23); кукурудзяна мука (1,42) і проростки пшениці. Багаті вітаміном PP трави і рослинна сировина: щавель (0,67); плоди шипшини (4,84); червона конюшина (0,42); листя малини (1,03); ромашка; м'ята перцева (0,91); женьшень (1,1); хвоць; хміль (0,8); очанка (0,73); насіння фенхеля (2,26); кропива (1,31); коров'як (0,23); петрушка (1,67) та кульбаба (1,20).

Актуальність досліджень обумовлена тим, що аналітичний контроль якості та кількісного вмісту вітаміна PP (PP) у харчових добавках, лікарських препаратах і сільськогосподарської продукції підтверджує зростаюче число фактів їх фальсифікації. У зв'язку з цим необхідні пошук і розробка нових експресних методик визначення нікотинакислоти та нікотинамиду.

Спектрофотометричним методом досліджено розчини алізаринового червоного (AS) та системи PP-AS у водних розчинах в інтервалі рН 2,0–9,0 (рис.1). Отримані спектри поглинання розчинів AS та асоціатів PP-AS, в якості розчину порівняння використано дистильовану воду. Вимірювання проведені за допомогою «СФ–26».

У водному розчині при рН 2,5 AS знаходиться у формі  $H_2Ind$  з максимумом поглинання при  $\lambda_{max} = 430$  нм. У кислому середовищі додавання PP (рис.1, крива 1) спричиняє гіпохромний ефект у порівнянні з водним розчином AS (рис.1, крива 2)  $\Delta A = 29,2\%$ .

При рН 9,0 у водних розчинах AS існує у вигляді форми  $Ind^{2-}$ , при цьому додавання нікотинакислоти (рис.1, крива 3) спричиняє незначний гіперхромний ефект  $\Delta A = 5\%$  (рис.1, крива 4). На кривій 3

з'являється плече при  $\lambda = 525$  нм, що відповідає утворенню асоціату між AS та вітаміном PP.

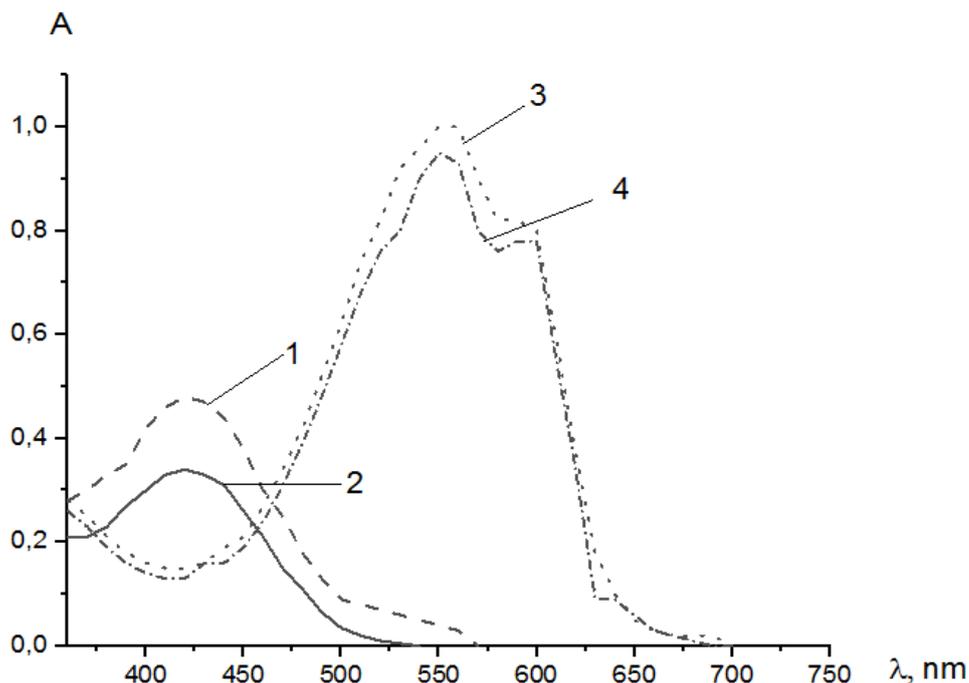


Рис.1 – Спектри поглинання розчинів: AS–PP (1,3) і AS (2,4) при рН 2,5 (1, 2) та 9,0 (3, 4) ( $C(AS) = C(PP) = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $l = 1$  см)

Хіміко-аналітичні характеристики AS та системи AS–PP наведені у таблиці 1.

Таблиця 1 – Хіміко-аналітичні характеристики AS та AS–PP

Система	рН	$\lambda_{\max}$ , нм	$\Delta \lambda$ , нм	$\Delta A$ , %	$\epsilon$
AS	2,5	420	5	29,3	4800
AS–PP	2,5	425			3400
AS	9,0	550	25	5,0	8000
AS–PP	9,0	525			7800

Таким чином, встановлені хіміко–аналітичні характеристики системи PP з AS, які можуть бути використані для розробки спектрофотометричної методики визначення нікотинової кислоти у субстанціях та лікарських препаратах. Також отриманий асоціат AS–PP може бути використаний у якості електродно–активної речовини потенціометричного сенсору, оборотного до вітаміну PP.

## **СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АСОЦІАТУ АЛІЗАРИНОВОГО ЧЕРВОНОГО S З ВІТАМІНОМ В<sub>6</sub>**

Висоцький О.Д., Маторіна К. В.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,*

*49010, м. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72*

*e-mail: ovusockij2@gmail.com*

Вітамін В<sub>6</sub> є одним із найбільш важливих водорозчинних вітамінів групи В, тривіальна назва – піридоксин. Вітамін В<sub>6</sub> допомагає тілу виробляти антитіла, передавати сигнал до мозку, підтримувати в нормі нервову систему, виробляти гемоглобін та підтримувати рівень цукру у крові. Дефіцит вітаміну В<sub>6</sub> у дорослих може привести до проблем зі здоров'ям, що впливають на нерви, шкіру, слизові оболонки і кровообіг. У дітей дефіцит вітаміну В<sub>6</sub> може вплинути на центральну нервову систему. Актуальність роботи в широкій біологічній ролі піридоксину; це важливо для розвитку сенсорних технологій для розробки методик його визначення.

Відомо багато методів для визначення вітаміну В<sub>6</sub>. На даний момент існують високоселективні інструментальні методи, як УФ-спектрофотометрія, флуориметрія, хемілюмінесценція, високоефективна рідинна хроматографія зі спектрофотометричним визначенням, вольтамперометрія, потенціометрія, капілярний електрофорез, турбидиметрія та інжекції потоку з електрохімічним або оптичним визначенням.

Спектрофотометричним методом досліджені розчини алізаринового червоного S (АЧ) та системи АЧ - В<sub>6</sub> у видимій області.

Для дослідження поведінки утворення асоціату брали кислі (рН 3,5; 4,5) та слабокислі (рН 6,0; 6,7) буферні розчини. Кислі буферні розчини були використані для встановлення утворення асоціату з піридоксином у Н<sub>2</sub>Ind - формі АЧ, а слабокислі – для встановлення утворення асоціату АЧ - В<sub>6</sub>, при цьому АЧ знаходиться у формі HInd<sup>-</sup>. Спектри розчинів АЧ при різних рН наведені на рис.1, а спектри розчинів системи алізарин-піридоксину – на рис.2.

З рисунку 1 видно, що спектри (криві 1 і 2) відповідають формі АЧ Н<sub>2</sub>Ind, який має максимум на  $\lambda_{\max} = 420$  нм, а спектри (криві 3 і 4) – формі HInd<sup>-</sup>, який має максимум на  $\lambda_{\max} = 450$  нм. Тобто, у середовищі, рН якого близький до нейтрального (рН 5,5-6,5), АЧ переходить з форми Н<sub>2</sub>Ind у форму HInd<sup>-</sup>, який супроводжується батохромним зсувом на 30 нм та гіперхромним ефектом на 70,83% для рН 6,65.

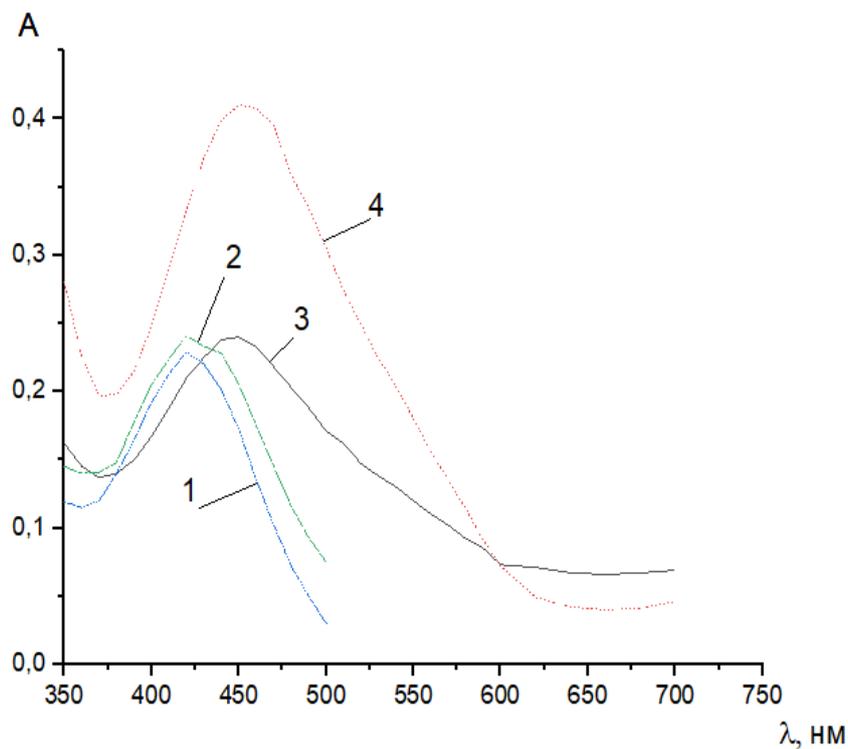


Рис.1 – Спектри поглинання розчинів АЧ при значеннях рН: 1 – 3,52; 2 – 4,48; 3 – 6,07; 4 – 6,65 ( $C_{\text{АЧ}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $l = 0,5$  см).

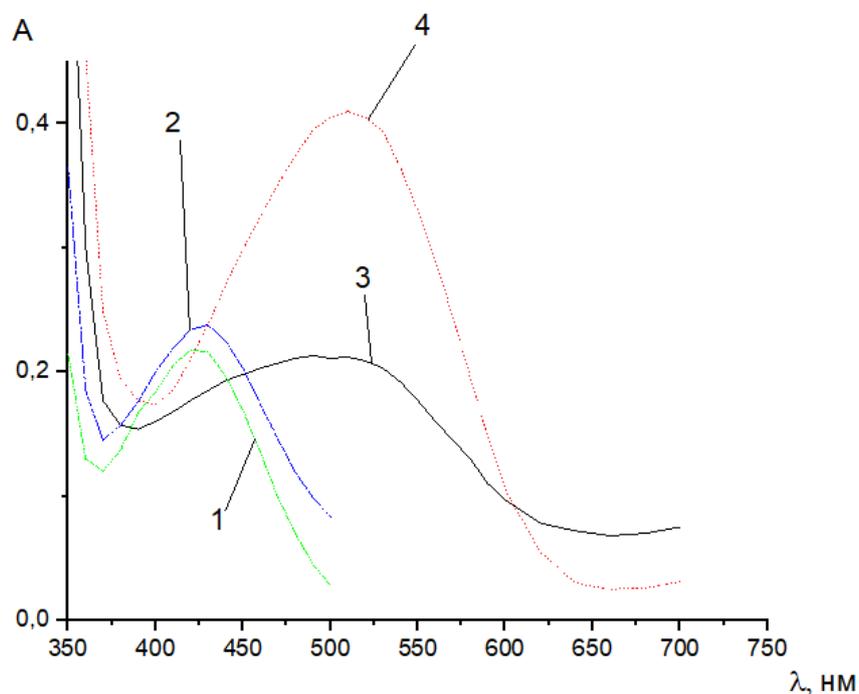


Рис.2 Спектри поглинання розчинів системи алізарин-піридоксин при значеннях рН: 1 – 3,5; 2 – 4,5; 3 – 6,1; 4 – 6,7 ( $C_{\text{АЧ}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{В6}} = 2$  мг/мл,  $l = 0,5$  см).

Таким чином,  $B_6$  не утворює комплексу з АЧ у стані  $H_2Ind$  (рис.2, крива 1), так як максимум поглинання залишився незмінним. Піридоксин утворює комплекс з АЧ у вигляді  $HInd^-$ . Це видно за спектрами (рис.2, криві 3 і 4), які відносно спектру (рис.1, крива 1) мають значний батохромний зсув на 90 нм ( $\lambda_{max} = 510$  нм). При цьому відносно спектру (рис.1, крива 1) у спектрі (рис.2, крива 3) спостерігається незначний гіпохромний ефект максимуму поглинання на 2,3%, а у спектрі (рис.2, крива 4) – гіперхромний ефект на 88%.

У спектрі (рис.2, крива 2) відносно спектру (рис.1, крива 1) спостерігається незначний батохромний ефект на 10 нм, в цьому випадку АЧ знаходиться у стані  $HInd^-$ , а в інтервалі рН 3,7 – 5,2 відбувається перехід  $H_2Ind \leftrightarrow HInd^- + H^+$

Для порівняння спектроскопічних характеристик асоціату алізарин-піридоксин та розчином АЧ побудовані відповідні спектри (рис.3):

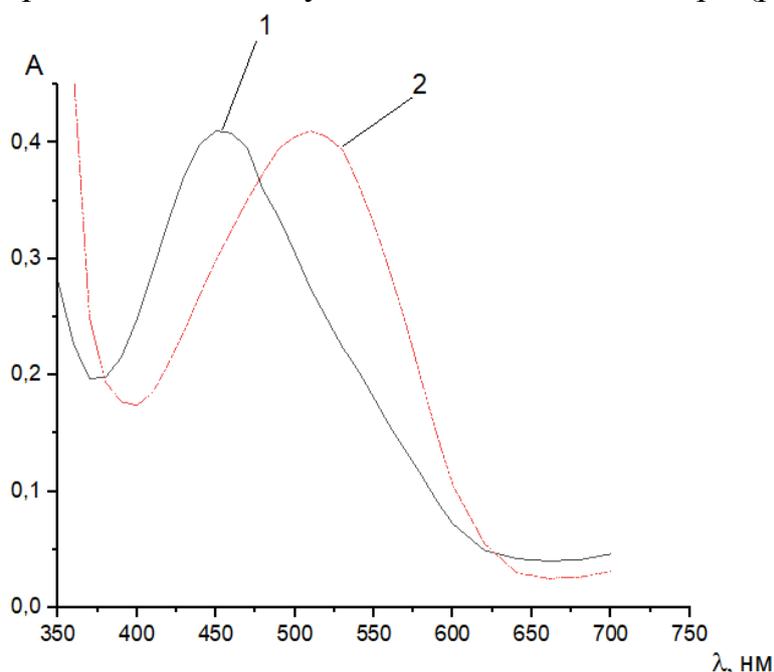


Рис. 3 Спектри поглинання розчинів АЧ та системи алізарин-піридоксин при рН 6,65; 1 – АЧ, 2 – алізарин-піридоксин ( $C_{AЧ} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{B_6} = 2$  мг/мл,  $l = 0,5$  см).

Таким чином, для нейтрального середовища характерний батохромний ефект для розчинів АЧ, обумовлений переходом  $H_2Ind \leftrightarrow HInd^- + H^+$  для барвника. Максимальна інтенсивність поглинання АЧ та асоціату алізарин-піридоксин спостерігається при рН 6,65. При цьому рН також відбувається максимальний батохромний зсув на 60 нм максимумів сміг поглинання АЧ та асоціату, оптична густина не змінюється.

За дослідженнями впливу кислотності середовища на спектральні характеристики АЧ та його асоціату АЧ-В<sub>6</sub> встановлено, що в інтервалі рН 3,5 – 6,0 утворюється плато - оптична густина систем не змінюється.

Встановлена залежність зсуву максимумів поглинання системи АЧ- В<sub>6</sub> від рН (рис.4).

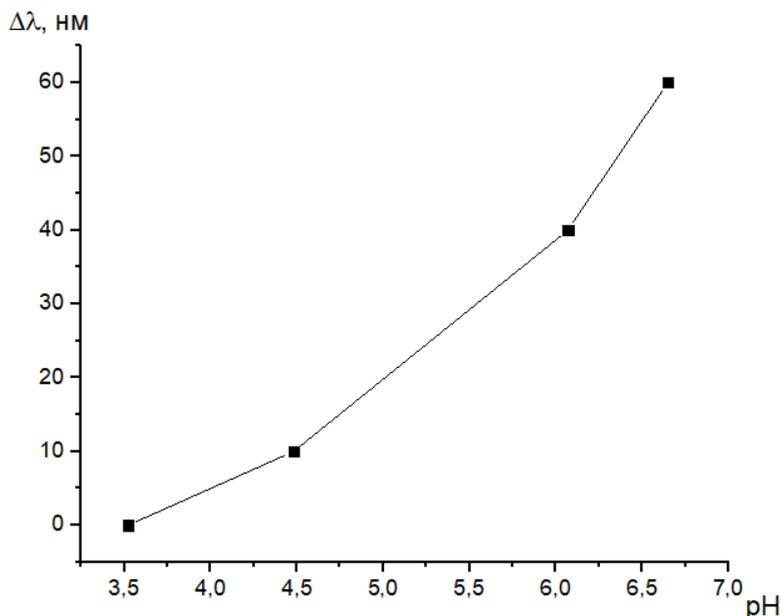


Рис. 4 - Залежність різниці максимумів смуг поглинання розчинів АЧ та системи алізарин-піридоксин від рН ( $C_{\text{АЧ}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{В}_6} = 2$  мг/мл,  $l = 0,5$  см).

Хіміко-аналітичні характеристики АЧ та системи АЧ-В<sub>6</sub> узагальнені у таблиці 1.

Таблиця 1 – Хіміко-аналітичні характеристики АЧ та асоціату АЧ-В<sub>6</sub>

Система	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\Delta A$ , %	$\Delta\lambda$	$\epsilon$ (510 нм)
АЧ	450	–	–	5480
АЧ-В <sub>6</sub>	510	49,64	60	8200

Таким чином, АЧ утворює асоціат з піридоксином лише у стані  $\text{HInd}^-$  при попередній нейтралізації  $\text{HCl}$  у розчині піридоксин гідрохлориду за допомогою  $\text{NaOH}$ . Максимальні інтенсивності поглинання АЧ і асоціату спостерігаються при рН 6,65, різниця максимумів поглинання барвника та асоціату становить 60 нм, що дає змогу використовувати ці дані у подальшому використанні АЧ в якості барвника для визначення піридоксину в розчинах спектрофотометричним шляхом.

**СЕКЦІЯ**  
**ОРГАНІЧНА ТА ФАРМАЦЕВТИЧНА**  
**ХІМІЯ**

**Керівник:** Тарабара Ігор Миколайович, зав. каф. органічної хімії ДНУ,  
к.х.н., доцент

**Секретар:** Гапонов Олександр Олексійович, с.н.с.

## **ВИКОРИСТАННЯ РЕАКТОРУ БЕЗПЕРЕРВНОЇ ДІЇ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА АФІ**

*Литвинчук А.С., Вернидуб М.П.*

*Публічне акціонерне товариство «Фармак», м. Київ, Україна*

*Лабораторія синтезу АФІ*

Реактори проточної дії активно використовуються у промисловості, зокрема фармацевтичній. Вони є сучасним обладнанням для проведення реакцій органічного синтезу. Впровадження цієї технології дозволяє безпечно працювати з високоактивними та малостійкими реагентами, розширює перелік речовин, які можна отримувати в промисловому масштабі.

Впровадження технології проточної хімії для синтезу АФІ на ПАТ «Фармак». Виявлення переваг та недоліків методу. Для відпрацювання методики синтезу субстанцій використовували реактор лабораторний проточний. Вивчили будову та запровадили принципи роботи з реактором. Розробили технології синтезу двох АФІ з використанням реактору безперервної дії. На першому етапі досліджень було проведено ряд дослідів для створення та оптимізації методик синтезу субстанцій на проточному реакторі. Оцінено недоліки та переваги такого підходу. Було напрацьовано кілька експериментальних серій двох АФІ. Отримані зразки проаналізовані відповідно до нормативних документів. Дослідження показали, що використання технології сприяє легкому переходу від лабораторних розробок до промислового виробництва та масштабування процесу. Розраховано економічну доцільність організації промислового виробництва. На сьогодні проточні реактори не використовуються фармацевтичними підприємствами України. Отже застосування такої технології дасть компанії інноваційні конкурентні переваги. Наразі ми впровадили технологію проточної хімії на ПАТ «Фармак», на прикладі двох субстанцій, та маємо достатньо знань та досвіду для синтезу нових АФІ.

## СИНТЕЗ ПОТЕНЦІЙНИХ ІНТЕРКАЛЯТОРІВ НА БАЗІ

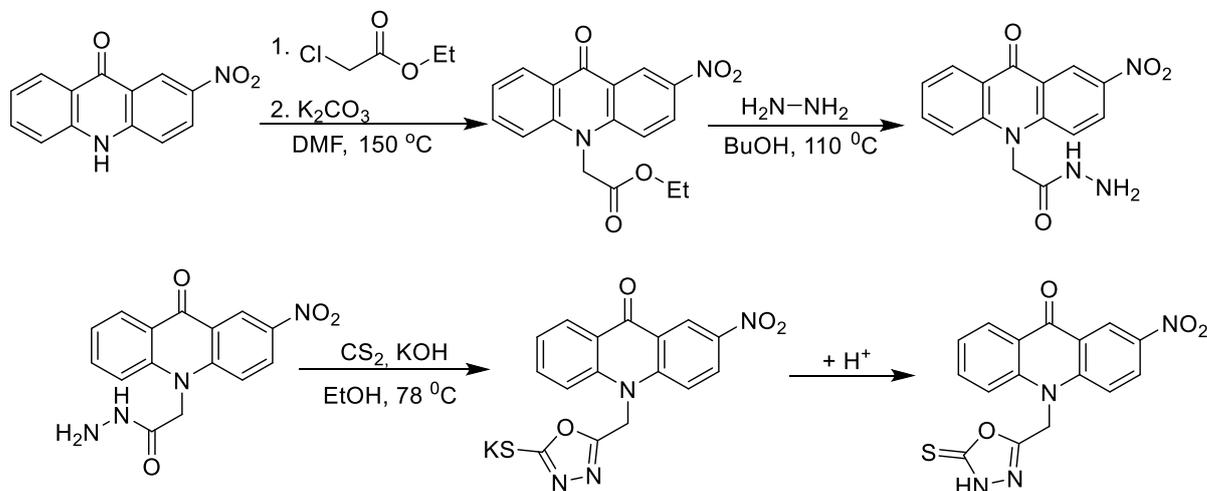
### 10-((1,3,4-ОКСАДІАЗОЛ-2-ІЛ)МЕТИЛ)-2-НІТРОАКРИДИН-9(10H)-ОНІВ

Карпенко Ю.В., Омельянчик Л.О., Панасенко Т.В., Маслов Д.В.,  
Віршовкіна М.В., Башмаков Г.В.

Запорізький національний університет, вул. Жуковського, 66, Запоріжжя  
karpenko.y.v@gmail.com

Акридон входить до складу багатьох алкалоїдів, зазвичай вони мають сильну протипухлинну, противірусну та антибактеріальну активність. Біологічний аспект подібного роду гетероциклічних систем представляє певний інтерес, оскільки  $\pi$ -електронодефіцитні гетероцикли, в тому числі і акридин-9(10H)-он, мають своєрідну мутагенну дію на ДНК, що зумовлює пошук в цьому ряду протипухлинних препаратів нового типу. Унікальна структура планарного кільця дозволяє похідним акридин-9(10H)-ону діяти як інтеркалятори ДНК і пригнічувати топоізомеразу або теломеразу. Акридин-9(10H)-он має низькі електрохімічні властивості, тому його не можна використовувати як електрохімічний зонд для дослідження процесів інтеркаляції.

Тому введення у друге положення акридин-9(10H)-ону нітро-групи та поєднання з 1,3,4-оксадіазольним фрагментом може привести до одержання сполук з високим електрохімічним потенціалом та високим квантовим виходом флуоресценції, що є стабільним проти фотодеградації, окиснення і нагрівання. Актуальність дослідження похідних 1,3,4-оксадіазолів з акридин-9(10H)-оновим фрагментом обумовлена синтезом потенційних низькомолекулярних індукторів інтерферону та протипухлинних агентів, пошуком молекулярних дескрипторів їх структури, важливих для встановлення закономірностей «структура – біологічна активність».



## НОВИЙ МЕТОД СЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗУ ГІДАНТОЇНІВ ТА ТІОГІДАНТОЇНІВ

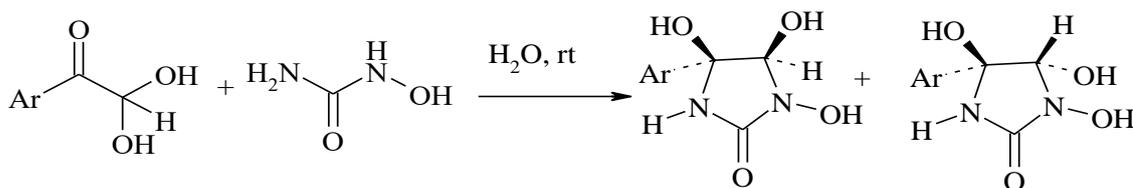
Гаража О.С., Аніщенко А.О.

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,

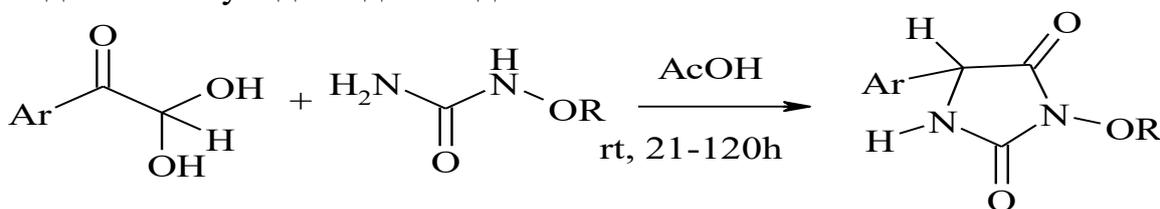
49010, м. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72

e-mail: garaжаoksana@ukr.net

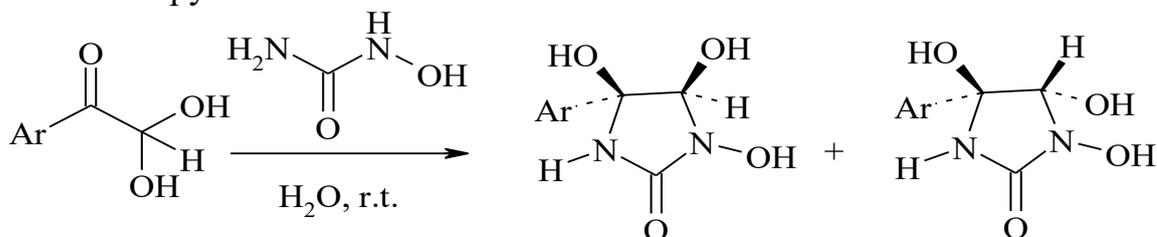
Показано, що взаємодія арилглюксалів з N-гідроксисечовиною в водному середовищі при кімнатній температурі приводить до отримання суміші 3-гідрокси-5-арилімідозолідин-2,4-діонів.



В той самий час, реакція несиметричних сечовин з арилглюксалами в середовищі оцтової кислоти при кімнатній температурі є селективним методом синтезу відповідних гідантоїнів.



В продовження цих досліджень показано, що 4-нітрофенілглюксаль реагує з N-гідроксисечовиною з утворенням суміші ізомерних 3,4,5-тригідрокси-5-(4-нітрофеніл)імідозолідин-2-онів. Особливістю реакції є те, що домінуючим в суміші є саме ізомер з цисоїдною орієнтацією гіроксильних груп.



## **ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ ЕПОКСИНОРБОРНЕНОБЕНЗОХІНОНУ З АМІНОКИСЛОТАМИ**

Пирогова А.Г., Сеферова М.Ф.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара*

*49010, Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 72*

*pirogovaa1603@gmail.com*

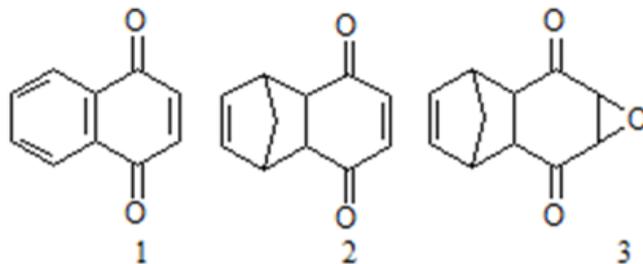
Уперше хінони були використані для синтезу хінонових барвників і надалі знайшли застосування в якості компонентів моментальної кольорової фотографії, аналітичних реагентів, пестицидів [1; 2]. З іншого боку, хінони, до структури яких входить епоксидне кільце, були виділені з ряду природних об'єктів і становлять інтерес як сполуки з широким спектром біологічної активності – фунгіцидної, антибіотичної, антиревматичної, цитостатичної та ін. [3].

Наявність в структурі саме оксиранового фрагменту робить епоксихінони реакційноздатними до нуклеофільних реагентів. Відомі літературні дані, що епоксиди нафтохінону (1) та його аліциклического аналога норборненобензохінону (2) достатньо активні в реакціях з різноманітними амінами, тіокарбамідом та меркаптанами [4,5].

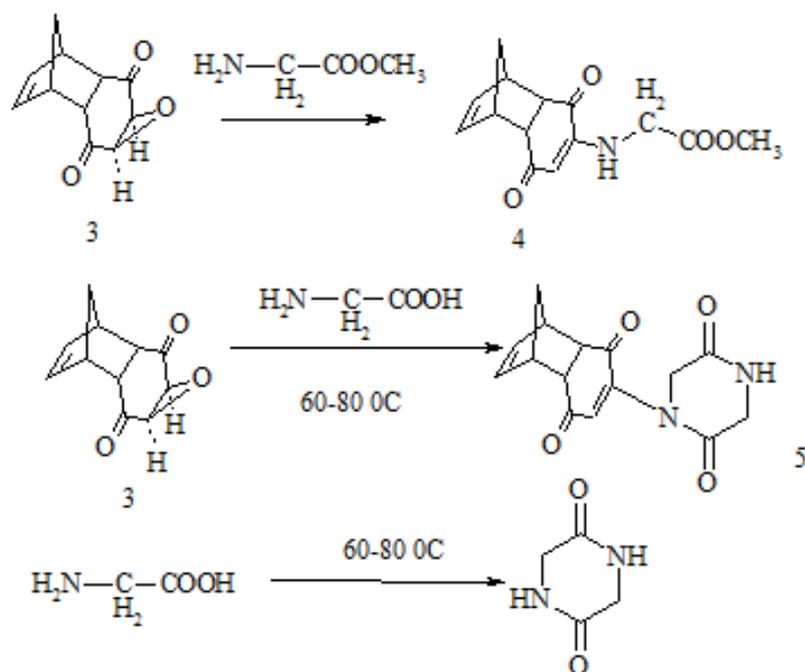
У даній роботі ми дослідили взаємодію епоксидів на основі названих хінонів (1, 2) з амінокислотами – гліцином, аланіном, антраніловою кислотою та їх естерами.

Для отримання норборненобензохінону застосували реакцію Дільса-Альдера [6,7], оскільки саме цей спосіб простий у виконанні і вимагає використання доступних вихідних речовин – 1,4-бензохінону та 1,3-циклопентадієну. Епоксидування сполук (1,2) проводили в спиртовому розчині за допомогою пероксиду водню в присутності карбонату натрію за методикою, близькою до праці [8]. Реакція проходила специфічно з атакою гідропероксид-аніона за електронодефіцитним хіноїдним

подвійним звязком. Отримали відповідні оксирани (3,4) з високими виходами, фізичні константи й спектральні характеристики яких відповідають літературним даним.



Одержані епоксиди (3) дослідили в реакціях з гліцином та гліцинестером, що проводили у еквімолярних кількостях реагуючих сполук у водному розчині за 20 °С і нагріванням 60-80 °С. Виділеним продуктам на основі спектрального аналізу приписано структури N-вінілгліцилестеру (4) і N-вінілдикетопіперазину (5).



Під час взаємодії епоксиду (3) з гліцином за низкої температури реакція не відбувається, а за нагріванням до 60-80 °С проходить самоацилювання амінокислоти з утворенням дикетопіперазину. Унаслідок нуклеофільної атаки останнього одержуємо N-вінілдикетопіперазин (5). У випадку реакції з гліцинестером був виділений N-вінілгліцилестер (4). Будову

названих сполук було встановлено за допомогою методів ІЧ-,  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопії.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Fr. Demande 2021444 Cl G05c. Epoxyquinones as Tanning Agent for Gelatin, Especially in Photography. / M. S. Youngquist // Eastman Kodak Co. – 24.07. 1970. – 7 p.
2. Фудзита С. Хімія хінондисульфонілімідів та хінонмоносультфонілімідів. // Юки. Госей. Кагани. Кекайси. – 1985. – Т. 43, № 2. – С. 153–157.
3. Marco-Contelles J. Naturally occurring cyclohexane epoxides: sources, biological activities, and synthesis/ J. Marco-Contelles, M.T Molina., S. Anjum // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104, № 6. – P. 2857-2899.
4. Сеферова М.Ф. Продукты окисления аддуктов циклопентадиена и 1,4-бензохинона и их аминолиз // Вісник ДНУ. Хімія. – 2007. – № 10/2. – С. 107-113.
5. Мартяк Р. Арилнафтохінони. 3. Синтез та реакції 2-арил-2,3-дигідро-2,3-епокси-6,7-диметил-1,4-нафтохінонів/ Р. Мартяк, М.Обушак, В.Матійчук // Chem. Biochem. – 2010. – Vol. 25. – P. 142–151
6. O'Brien D. F. The configuration of the 2,3-epoxides of some Diels-Alder adducts of benzoquinones / D. F. O'Brien, J. W. Gates // J. Org. Chem. – 1965. – V. 30, № 8. – P. 2593–2601.
7. Jates P. The 1:1 and 2:1 adduct of cyclopentadiene with p-benzoquinone / P. Jates, K. F. Switlar // Can. J. Org. Chem. – 1990. – Vol. 68, № 10. – P. 1894–1900.
8. Valderrama J.A. Epoxidation of quinones with urea hydrogenperoxide/ J.A. Valderrama., M.F. González, C. Torres // Heterocycles. – 2003. – Vol. 60, № 10. – P. 2343-2348.

**СЕКЦІЯ**  
**ХІМІЯ ТА ХІМТЕХНОЛОГІЯ**  
**ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ТА**  
**ПРИРОДНИХ СПОЛУК**

**Керівник:** Варлан Константин Єлисейович, зав. каф. високомолекулярних сполук ДНУ, к.х.н., доц.

**Секретар:** Косіцина Олена Сергіївна, к.х.н., доц.

## **СКЛОПЛАСТИКИ НА ОСНОВІ АРОМАТИЧНОГО ПОЛІЕФІРУ**

Чигвінцева О.П., Краснощок О.О.

*Дніпровський державний аграрно-економічний університет,  
49600, м. Дніпро, вул. Сергія Єфремова, 25*

Серед волокнистих наповнювачів полімерних матеріалів особливе місце належить скляним волокнам (СВ). Надзвичайні властивості СВ дозволяють створювати на їх основі доволі міцні, хімічно- і температуростійкі полімерні композиційні матеріали. Найбільш широкого розповсюдження отримали СВ, до яких належить високомодульне берилійкальцій-силікатне волокно марки М, властивості якого наведені у таблиці 1 [1].

Таблиця 1. Властивості скляного волокна

Склад, масові %						Густина, кг/м <sup>3</sup>	Нормальна напруга, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Відносна деформація при розтягу, %	ТКЛР*, × 10 <sup>-6</sup> , К <sup>-1</sup>
SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	BeO	Li <sub>2</sub> O	CeO <sub>2</sub>					
65	13	9	8	2	3	2700	3200	114	3	3,2

\*ТКЛР – температурний коефіцієнт лінійного розширення

З метою створення нових полімерних композитів як полімерне в'язуче використовувався ароматичний поліефір поліарилат (ПАР) ДВ-102. Склопластики (СП) з вмістом волокнистого наповнювача 5-35 мас. % готувались шляхом змішування компонентів у обертальному електромагнітному полі з використання феромагнітних частинок, а перероблялись у виробі шляхом компресійного пресування. Дослідження впливу вмісту СВ на основні експлуатаційні характеристики ПАР здійснювалось у відповідності з ДЕСТ для пластмас.

Вивчення вмісту волокнистого наповнювача на питому теплоємність вихідного полімеру показало, що збільшення вмісту СВ від 5 до 35 мас. % в інтервалі температур 323-498 К призводить до її зниження на 13-23 %. Дані теплофізичних досліджень показали, що коефіцієнт теплопровідності СП незначно змінювався зберігаючи середні значення в межах 0,29-0,49 Вт/м · К. Враховуючи низьку теплопровідність СВ (0,035-0,09 Вт/м·К) [2], можливо припустити, що його адитивний вклад у підвищення даного показника був несуттєвий. Тому зростання коефіцієнта теплопровідності СП, армованих 5 і 15 мас. % СВ, було обумовлене протіканням на межі розподілу полімер – наповнювач певних фізико-хімічних процесів: ймовірно, при даному вмісті СВ відбувалось підвищення ступеня упорядкованості структури в'язучого, що, як відомо [3], супроводжується зростанням теплопровідності.

Тим не менш, слід зауважити, що вказаний теплофізичний показник СП на 12-27% вищий, ніж у ПАР, а максимальні значення теплопровідності мали зразки з вмістом СВ 15 мас. %. Для композитів з вмістом СВ 25 і 35 мас. % теплопровідність зменшувалась, що могло бути обумовлене появою пустот на межі розподілу фаз полімер – наповнювач за рахунок недостатнього просочування СВ полімерним в'язучим. Армування полієфіру СВ дозволило понизити ТКЛР у 2,9-5,5 разів (табл. 2).

Армування ароматичного полієфіру СВ дозволило також суттєво покращити міцнісні показники композитів. Розроблені СП мали більш високі межі міцності, модуль пружності та роботу руйнування при стисненні у порівнянні з ПАР (табл. 3).

Таким чином, результати проведених досліджень свідчать про те, що армування складного ароматичного полієфіру ПАР скловолокнистим наповнювачем дозволяє отримати нові полімерні композити з покращеним комплексом теплофізичних і фізико-механічних властивостей.

Таблиця 2. Температурний коефіцієнт лінійного розширення поліарилату і склопластиків на його основі,  $\alpha \cdot 10^{-6}, K^{-1}$

Вміст скловолокна, мас. %	Температурний інтервал, К			
	298-323	323-373	373-423	423-463
–	78,5	73,8	73,1	72,4
5	64,5	56,5	25,9	15,7
15	57,1	49,1	24,8	19,3
25	55,2	38,6	23,3	18,0
35	53,3	34,2	20,6	13,1

Таблиця 3. Міцнісні характеристики поліарилату і склопластиків

Вміст скловолокна, мас. %	Межа міцності, МПа	Модуль пружності, МПа	Робота руйнування, кДж
–	168	750	2760
5	217	900	2888
15	235	1200	3115
25	245	2000	4020
35	260	2100	4636

### Література

- [1] Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М. : Химия, 1981. – С. 232.
- [2] Химический энциклопедический словарь / Под ред.. И.Л. Клунянца. М. : “Советская энциклопедия”, 1983, – С. 543.
- [3] Теплофизические свойства полимерных материалов / А.Н. Пивень, Н.А. Гречаная, И.И. Чернобыльский. К.: Вища школа. – 1976. – 180 с.

**ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ОКСИГЕН  
ВМІСНИХПРИСАДОК ЗГОРЯННЯ МОТОРНИХ ПАЛИВ**

Рібун В.С., Пенгрин М.М., Курта С.А.

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя  
Стефаника», м. Івано-Франківськ Україна*

У зв'язку з вичерпністю природних копалин та заборону використання етильованого бензину в останні роки у багатьох країнах світу збільшується використання оксигенвмісних сполук як домішок у комерційному високооктановому бензині. Серед сполук, що містять оксиген, досить широко використовуються спирти (метиловий, етиловий третбутиловий) та ефіри (метилтретбутиловий ефір МТБЕ, етилтретбутиловий ефір ЕТБЕ тощо), які мають високі октанові числа. Використання цих добавок призводить до збільшення октанового числа та поліпшення кисневого коефіцієнта і відповідно ефективності згорання палива. Всі типи палива з оксигенгенеруючими добавками зменшують викиди монооксиду вуглецю (СО) та незгорілих частинок палива (С) в атмосферу. Наприклад, додавання 10-15% МТБЕ знижує вміст СО у вихлопних газах на 20%. Перспективним є також використання спиртово-бензинових сумішей як моторного палива. В останній період світове виробництво етанолу досягло рівня 90 млн м<sup>3</sup> на рік [1]. Основними виробниками залишаються США, Бразилія та Індія. Слід зазначити, що понад 80 % виробленого етанолу використовується як компонент моторних палив (fuel ethanol), решта розподіляється приблизно порівну для виготовлення міцних алкогольних напоїв та для приготування розчинників, синтезу етилових етерів та естерів, як сировина для органічного синтезу [2].

У багатьох країнах світу вже застосовуються бензини з 10-15% різних паливних домішок. Зокрема, суміш бензину з етанолом (10-12 % ) успішно використовується у США, Канаді та Бразилії, де її виробництво здійснюється на основі національної програми. У США 80% виробленого етанолу використовується як паливо. У Франції застосовується пальне з вмістом у ньому 5 % етанолу. Останніми роками виробництво біоетанолу в світі неухильно зростає. З 2000 року по 2014 рік показник зріс у 5 разів — до 8,6 млрд дол.(1 дол. = 10 л). Лідери цього ринку: США (кукурудза), Бразилія (цукрова тростина), Німеччина та Франція (цукровий буряк та зернові). Вони мають намір наростити виробництво біоетанолу ще на 70%. При додаванні 10% біоетанолу до бензину викиди аерозольних частинок зменшуються на 50%, а викиди оксиду вуглецю — на 30%. Тому в Євросоюзі діє директива 2009/28/ЕС, яка вимагає до 2020 року наростити частку біоетанолу в автомобільному пальному до 10%. Україна, підписавши Угоду про Асоціацію з Євросоюзом, бере на себе аналогічні зобов'язання. В той час як у ЄС зараз цей показник поступово наближається до 5% в Україні він не перевищує 1%[5,6]. Деякі провідні

країни мають намір наростити виробництво біоетанолу до 2020 року ще на 70%. При додаванні 10% абсолютизованого біоетанолу до бензину викиди аерозольних частинок зменшуються на 50%, а викиди оксиду вуглецю — на 30%[7]. В той же час собівартість вирощування зерна ріпаку за останні роки коливається у межах 30-40 EURO/т. В одночас, при ринковій вартості насіння 200-350 EURO/т, собівартість виробництва з нього біодизельного пального становить 400-800 EURO/т (близько 0,4-0,8 EURO/л), що більше ніж у 1,5-2 рази нижче, ніж існуючі ціни на дизельне паливо (1,1-1,3 EURO/л) з нафти [8]. Враховуючи вищесказане, широке застосування знайшли так звані активатори згоряння моторних палив – загальна назва спиртів, простих складних ефірів та у якості високооктанових та високоцетанових присадок до моторних палив, прийнята в хімотології. Їх, як і біоетанол та біодизель виробляють з альтернативної, в тому числі, природної сировини. Оксигенвмісні сполуки володіють як антидетонаційними, оксиген генеруючими, миючими так і іншими корисними властивостями. Їх застосування більш екологічне, оскільки знижує емісію моно- та діоксиду вуглецю, утворення твердих вуглеводнів, сажі та зменшує витрату моторних палив. Застосування активаторів згоряння моторних палив в хімотології дозволяє також знизити нерівномірність розподілу детонаційної стійкості бензинів по фракціях, зменшити схильність до карбонізації палива і значно поліпшити режим та коефіцієнт корисної дії автомобільного двигуна. Ці присадки мають високе октанове або цетанове число, ідеальне змішування, низьку леткість, мінімальне нагароутворення та понижену фотохімічну активність. Вони все більше набувають стратегічного значення в хімотології, так як відносяться до самовідновлювальних енергоресурсів з сировини рослинного походження для одержання етилового спирту та переетерифікованих природних олив з використанням їх в складі оксигенгенеруючих присадок і добавок в бензині і дизельному паливі.

Проте для приготування біодизелю та спиртових палив необхідно використовувати тільки абсолютизований (99,95%) етиловий спирт, тому дослідження методів та реагентів синтезу біоетанолу і біодизелю являється актуальною проблемою. В роботі обґрунтовано наукові, екологічні та практичних засади комплексної хімотології до вирішення завдань технології дерарафінізації бензину і дизельного палива з одночасним підвищенням октанового числа бензину та цетанового числа дизельного палива. Проведено успішні випробування нових зразків оксигенгенеруючих присадок- активаторів горіння, в тому числі удосконалення технології абсолютизації біоетанолу до 99,9%. Запропоновано нову технологію переетерифікації абсолютизованим етанолом природних олив рослинного походження зі збільшенням виходу біодизелю на 10-15%[9]. Запропонований нами, удосконалений спосіб абсолютизації спирту, а також збільшення виходу біодизелю при переетерифікації рослинної олії

на 10-15% дасть можливість отримати економічний ефект від впровадження нашого проекту 0,2-0,4 EURO/л біодизелю, або 200-400 EURO/т. Рентабельність виробництва біоетанолу і біодизелю по запропонованій нами технології складе 40-50%, а окупність проекту складе 1-2 роки. Крім того буде отриманий і екологічний ефект від впровадження цього проекту, так як кількість отруйних викидів в атмосферу з автомобільного двигуна, що працюватиме на сумішах бензину з біоетанолом або на біодизелі зменшиться на 50-60%. Октанове число бензину збільшиться до 95-98 одиниць, а цетанове число дизелю до 60-65 [10-11].

Літературні джерела

1. Брей В.В., Шуцький І.В. БІОЕТАНОЛ В УКРАЇНІ. Вісн. НАН України, 2016, № 6 с.71-75.
2. <http://www.eniscuola.net/en/mediateca/etanol-and-biodiesel-production/>.
3. Щокін А.Р., Колесник Ю.В., Новак А.Г., Циганков С.П. Перспективи виробництва і застосування біопалива в Україні// Електронний журнал енергосервісної компанії «Екологіческиесистемы», №5, май 2003 р.с.21.
4. Гнатів А., Оксентюк Б.А., ОГЛЯД РИНКУ СПИРТУ В УКРАЇНІ.// [elartu.tntu.edu.ua/Conf\\_2016\\_Gnativ\\_A-Review\\_of\\_market\\_of\\_alcohol\\_4-5.pdf](http://elartu.tntu.edu.ua/Conf_2016_Gnativ_A-Review_of_market_of_alcohol_4-5.pdf)
5. Дерегуляція АПК допоможе Україні зробити прорив у виробництві біоетанолу — Павленко. <http://agravery.com/uk/posts/show/deregulacia-apk-dopomoze-ukraini-zrobiti-proriv-u-virobnictvi-bioetanolu-pavlenko>
6. Українська асоціація виробників альтернативних транспортних палив. <http://ukrfuel.org/pro-nas/>
7. Янович Л.П., Коляденко С.В. ВИКОРИСТАННЯ БІОСИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БІОПАЛИВА // Збірник наукових праць ВНАУ., №1 (48) 2011. с221-227 . [econjournal.vsau.org/files/pdfa/293.pdf](http://econjournal.vsau.org/files/pdfa/293.pdf).
8. Kurta S.A., Ribun V.S., Fedorchenko S.V. DEWAXING OF MOTOR FUELS IS THE COMPLEX METHOD OF INCREASING THE OCTANE AND CETANE NUMBERS OF GASOLINE AND DIESEL // DeutscherWissenschaftsherold • GermanScienceHerald, N 3/2017-23, p. 76-92. <http://dnb.de .Germany>.
9. Kurta S., Ribun V. The propertie sofdieselfuel with additives based on vegetableoils //Open Access PeerJournal, ScienceReview, vol.7 — December 2017 p.4-8.
10. В.С.Рібун, С.В.Федорченко, С.А.Курта. Властивості моторного палива з активаторами згорання // Вісник Прикар.нац.ун-ту ім. В.Стефаника , серія Хімія. Випуск XIX(2015), с.93-99.
11. Рібун В.С., Курта С.А., Федорченко С.В. Депарафінізація моторних палив, як один зі способів підвищення октанового числа бензину та метанового числа дизелю // IV наукова практична конференція з міжнародною участю 18-21 травня 2017, Чернівці, вид. БДМУ, с.142.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ ПЕРЕРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ ВИРОБІВ З ПОЛІОЛЕФІНІВ**

Черкашина Г.М., Рассоха О.М., Сухоставська М.С.

*Національний технічний університет*

*«Харківський політехнічний інститут»*

*61002 м. Харків, вул. Кирпичова 2, rassan2000@ukr.net*

Перспективність розвитку виробництв з переробки полімерних матеріалів полягає у високому ступені автоматизації, безвідхідність і висока екологічність виробництв, розширення галузей застосування та номенклатури виробів з полімерних матеріалів.

Метою даної роботи є дослідження впливу технологічних режимів переробки на властивості виробів з поліолефінів.

Механічні властивості виробів з полімерів, що кристалізуються, пов'язані з шаровою структурою, що утворюється при їх формуванні. Як критерій, що характеризує експлуатаційні властивості виробів з полімерів, які кристалізуються приймається відношення площі окремих структурних шарів і зон до площі поперечного перерізу деталі. Відповідно з таким підходом можна виділити три групи виробів, що розрізняються відношенням площі поперечного перерізу центрального шару до площі перетину виробу, а всередині кожної групи – по три підгрупи виробів, що характеризуються різною величиною відношення площі поперечного перерізу зони сноповидних утворень до площі перетину виробу. Такий розподіл дає можливість прогнозувати працездатність виробів на основі аналізу їх діаграм "напруга-деформація". Правильно обраний технологічний режим переробки, нарівні з конструкцією форми і литниковою системою, дає можливість виготовляти вироби з практично ізотропними властивостями і мінімальними внутрішніми напруженнями. В сучасних литєвих машинах регулюють такі параметри, що визначають властивості виробів: температуру матеріального циліндру; температуру форми; тиск пластикації; об'єм, швидкість і час впорскування; час

витримки під тиском; зусилля замикання форми; осьове переміщення шнеку при впорскуванні матеріалу; тривалість циклу. Для досліджень обрано такі параметри, як температура лиття, температура литтєвої форми і тиск лиття. Вплив технологічних параметрів лиття під тиском на шарову структуру виробів виявляється в зміні характеру структурних утворень, розмірів шарів і зон, а в результаті – у впливі на властивості виробів. Параметри лиття під тиском визначають експлуатаційні властивості виробів. Збільшення температури лиття знижує твердість, що пов'язано зі збільшенням ступеню загартування і утворенням розрізаних надмолекулярних структур, підвищує подовження при розриві, знижує усадку, може призводити до збільшення питомої ударної в'язкості внаслідок зниження орієнтації й анізотропії при високих температурах. Збільшення тиску лиття підвищує міцність при розриві і щільність виробу.

Зниження часу уприскування підвищує подовження при розриві і знижує міцність при розриві. Підвищення температури форми може привести до деякого збільшення усадки і деякого зниження щільності виробу. Зниження тиску підживлення викликає зміну розмірів виробу. Зміна дози вприску впливає на розміри і величину внутрішніх напружень виробів. На механічні властивості виробів крім параметрів процесу впливає також конструкція литтєвої форми, особливо форма литника, режим охолодження. Температура лиття має найбільший вплив на механічні властивості литтєвих виробів. Підвищення температури лиття призводить до зниження межі міцності на розрив в напрямку орієнтації. Це пов'язано зі зменшенням ступеню орієнтації матеріалу при зростанні температури. У полімерів, які кристалізуються також спостерігається деяка зміна межі міцності на розрив зі збільшенням температури лиття. Структура матеріалу визначає точність регулювання температури лиття. Для кожного матеріалу діапазон температур підбирали експериментально.

За результатами експерименту визначали область оптимального співвідношення між заданою температурою і часом циклу. Область перехідна, де практично не змінюються властивості матеріалу, нарешті, небезпечна область, в якій відбувається значне зниження механічних властивостей при заданому співвідношенні температури і часу циклу. Підвищення температури розплаву і тиску лиття, зниження температури форми призводять до збільшення маси виробу і зниження усадки в напрямку течії розплаву. Виникнення внутрішньої напруги внаслідок неоднорідності охолодження матеріалу у формі призводить до різної в часі усадки у зразку (виробі). Для поліетилену різних типів діапазон температур переробки підбирали експериментально. За результатами експерименту визначали область оптимального співвідношення між заданою температурою і часом циклу, перехідну область, де практично не змінюються властивості полімерного матеріалу і небезпечну область, в якій відбувається значне зниження механічних властивостей при заданому співвідношенні температури і часу циклу.

Таким чином, проведені дослідження впливу режимів переробки поліетилену високого тиску (ПЕВТ) і поліетилену низького тиску (ПЕНТ) на фізико-механічні властивості, дослідження впливу режимів переробки ПЕВТ і ПЕНТ на експлуатаційні властивості зразків з них. Проведені дослідження впливу кратності переробки на основні фізико-механічні властивості зразків з поліетилену (ПЕ). Дослідження показали, що для виготовлення виробів з ПЕ, які мають високі експлуатаційні властивості, можна використовувати вторинні ПЕ з обмеженою кратністю переробки – не більше трикратної переробки. Досліджено зміна властивостей зразків з ПЕВТ та ПЕНТ у часі. Дослідження зміни властивостей у часі зразків, виготовлених з різних марок ПЕ, з різними реологічними, молекулярними і властивостями міцності показали, що властивості зразків змінилися незначно, у ПЕВТ знизилась більше, ніж у ПЕНТ.

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВОЇ ОБРОБКИ АРМУЮЧОГО НАПОВНЮВАЧА НА АДГЕЗІЙНУ МІЦНІСТЬ СИСТЕМИ «ТЕРМОПЛАСТ-ВОЛОКНО»**

*Біла А.Г., Баштаник П.І., Кузьменко М.Я.  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
м Дніпро, пр. Гагаріна, 8*

Термопласти широко використовуються у різних галузях господарства (машино-, приладо-, автомобілебудуванні та ін.) для виготовлення виробів конструкційного призначення. Введення наповнювачів у термопласти часто не тільки знижує собівартість виробів із таких уже композиційних матеріалів, але і сприяє одночасному підвищенню їх фізико-механічних характеристик.

Сучасний рівень розвитку промисловості потребує постійного пошуку полімерних матеріалів, властивості яких могли б задовольняти вимоги, що ставляться до експлуатаційних характеристик готових виробів (висока теплопровідність, міцність, жорсткість). Адгезія - це явище зчеплення поверхонь різнорідних твердих або рідких тіл. Вона обумовлена міжмолекулярною взаємодією у поверхневому шарі і характеризується питомою роботою, необхідною для розділення поверхонь. Адгезія має місце у процесах склеювання, зварювання, нанесення покриттів. Адгезія матриці до наповнювача у композиційних матеріалах є також одним з найважливіших факторів, що впливають на їх міцність та інші властивості.

У роботі вивчалася адгезійна міцність на межі поділу фаз нових композитів на основі поліпропілену марки 21060 та базальтових волокон (БВ) - джуту 0 330 (ТУ У 00292729001-96). Досліджено вплив поверхневої обробки армуючого наповнювача на здатність змочування його розплавом поліпропілену та адгезійну міцність у системі «термопласт-волокно». Адгезійну міцність досліджували прямим методом, а крайовий кут змочування базальтових волокон розплавом поліпропілену визначався методом краплі.

Адгезійна міцність у системі «поліпропілен-базальтове волокно» без апретування волокон модифікатором становила 16,2 МПа. Збільшення тривалості адгезійного контакту та підвищення температури розплаву поліпропілену призводило до зниження його в'язкості та більш повного просочування волокна. Результати дослідження адгезійної міцності у системі «поліпропілен-базальтове волокно» від температури та тривалості адгезійної взаємодії наведено у табл. 1. Аналізуючи дані табл. 1, можна зробити висновок, що максимальна адгезійна міцність у системі «поліпропілен-базальтове волокно» спостерігається при температурі розплаву 210 °С (при тривалості адгезійної взаємодії 15 хв.). Зниження

температури розплаву поліпропілену до 190 °С сприяє зростанню в'язкості полімерної матриці, в результаті чого адгезійна міцність у системі знижується.

Таблиця 1 – Адгезійна міцність (МПа) у системі ПП-БВ в залежності від температури (Т) та тривалості адгезійної взаємодії (τ)

Т, °С	τ, хв.			
	5	10	15	20
190	12,2	14,4	15,8	14,2
200	12,9	15,3	16,0	15,0
210	15,6	16,0	16,2	15,3
220	14,9	15,0	15,5	14,5

Раніше у якості апретів для армуючих волокон використовували кремнійорганічні сполуки (сілани) [1]. Нами для покращення адгезійної взаємодії у системі «термопласт - волокно» запропоновано використовувати титани. У табл. 2 наведено результати вивчення впливу апретування базальтових волокон тетрабутоксититаном (ТБТ) на адгезійну міцність та крайовий кут змочування у системі «термопласт –базальтове волокно». Підготовку базальтового волокна перед апретуванням здійснювали згідно методу, опублікованого у роботі [2], шляхом попередньої короткочасної обробки розчином лугу. Така обробка дозволяє не тільки здійснити видалення замаслювача з поверхні волокна, але і активувати поверхневі шари волокон за рахунок їх реакції з розчином лугу за схемою:



або:



(де El = Fe, Al, Mg, Mn, та ін.)

Утворені на поверхні волокна групи = El-ONa або  $\equiv\text{SiONa}$  відносяться до сильнополярних і можуть підсилювати когезійну взаємодію на межі поділу фаз у системі «полімерна матриця - волокно».

Групи  $\equiv\text{SiOH}$  або = El-OH є потенційними реагентами для реакції переестерифікації бутоксигруп біля атома титану у апреті, що призводить до формування хімічного зв'язку між апретом та наповнювачем за схемою:



*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

Крім того, обробка поверхні волокна розчином луку сприяє також появі на його поверхні мікронерівностей, що збільшує питому поверхню фізичного контакту між полімерною матрицею і волокном і, відповідно, силу фізичних взаємодій між ними.

Апретування базальтового волокна здійснювали 5% за масою розчином ТБТ у бутиловому спирті. Вміст адсорбованих на волокні сполук змінювали від 0,25 до 2,00 мас.%.

Таблиця 2 – Влив вмісту апрету ТБТ, на адгезійну міцність та крайовий кут змочування у системі, «термопласт –БВ»

Властивості	Вміст апрету ТБТ на БВ, мас.%						
	0,00	0,25	0,50	1,00	1,25	1,50	2,00
Адгезійна міцність, МПа	16,2	18,0	18,6	19,8	20,9	22,2	22,3
Крайовий кут змочування, град	71	69	67	64	62	60	59

Аналізуючи дані табл. 2, можна констатувати, що із підвищенням вмісту ТБТ на БВ у кількості до 1,5 мас.%. спостерігається зниження крайового кута змочування базальтових волокон розплавом поліпропілену, що є необхідною умовою створення міцного адгезійного контакту у системі «поліпропілен – базальтове волокно». Відповідно, при цій концентрації апрету досягається максимальна адгезійна міцність.

Фізико–механічні властивості отриманих експериментальних зразків базальтопластиків оцінювали згідно з діючими стандартами для пластмас. У табл. 3 наведені властивості базальтопластиків на основі поліпропілену в залежності від кількості апрету на базальтовому волокні.

Аналізуючи дані табл. 3, можна зробити висновок, що використання апрету ТБТ доцільно для модифікації базальтових волокон, бо це призводить до істотного зростання фізико-механічних властивостей нового виду базальтопластиків на основі поліпропілену. Найвищі механічні та теплофізичні властивості базальтопластиків (міцність при розтязі, ударна в'язкість, теплостійкість за Мартенсом) досягаються при нанесенні на базальтове волокно апрету у межах 0,75-1,00 мас.%. Подальше збільшення кількості апрету на базальтових волокнах не доцільно, оскільки призводить до падіння фізико-механічних характеристик базальтопластиків.

Таблиця 3 - Властивості базальтопластиків на основі поліпропілену в залежності від кількості аперету ТБТ на базальтових волокнах

Властивості композитів	Кількість аперету ТБТ на БВ, мас.%				
	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
Показник текучості розплаву, г/10хв	2,0	1,56	1,34	1,23	1,12
Міцність при розтязі, МПа	40,7	43,6	49,8	52,0	50,1
Відносне видовження при розриві, %	92	104	112	138	128
Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м <sup>2</sup>	44,9	50,1	55,2	59,3	56,4
Теплостійкість за Віка, °С	160	162	165	169	167

Одержані базальтопластики з підвищеним рівнем адгезійної взаємодії на межі поділу фаз «термопласт-волокно», а отже з покращеним комплексом фізико-механічних властивостей, з урахування налагодженої в Україні сировинної бази як для виробництва поліпропілену, так і базальтового волокна, мають всі підстави бути конкурентоспроможними на ринку високоміцних і з малою питомою вагою полімерних матеріалів для таких галузей промисловості: авіа-, ракето-, автомобілебудування.

Література.

1. Тростянская Е.Б. Термопласты конструкционного назначения. – М.: Химия, 1975. – 240 с.
2. Черваков Д.О., Баштаник П.І. і ін. Дослідження впливу поверхневої модифікації базальтових волокон // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. - № 5. – С. 166-169.

## **РОЗРАХУНОК РЕКТИФІКАЦІЙНОЇ ЧАСТИНИ УСТАНОВКИ МОНОМЕРИЗАЦІЇ ДІЦИКЛОПЕНТАДІЄНУ**

Сулима Я. В.; Поджарський М. А.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
вул. Казакова, 22*

Фероцен – це металоорганічне з'єднання, в молекулі якого атом заліза з'єднаний відразу з усіма атомами вуглецю. Синонімічна назва – діциклопентадієнілзалізо (II). Так як фероцен є сендвічевою хімічною сполукою, що складається з заліза і водню, він безпечний для оточуючого середовища. Фероцен застосовують у якості антидетонаційної присадки, яка здатна ефективно підвищити октанове число бензину. У ракетній техніці – як термореглятор, який стабілізує режим горіння паливної суміші. Актуальним стає питання розробки нових методів синтезу фероцену. З цією метою нами запропонований спосіб виробництва на основі циклопентадієну (ЦПД), який є продуктом рідкофазної мономеризації діциклопентадієну (ДЦПД).

При температурі вище 150°C ДЦПД піддається реакції ретро-Дільса-Альдера. Реакція є оборотною, і при кімнатній температурі циклопентадієн димеризується протягом декількох годин з повторним утворенням діциклопентадієну. Тому отриманий мономер повинен зберігатися при температурі -25 °C не більше 6 годин. Основним апаратом у виробництві ЦПД є комплексна установка, яка складається з куба-реактора і ректифікаційної колони. У кубі-реакторі відбувається безпосередньо сама реакція, в результаті якої утворюється низькокиплячий компонент ЦПД і висококиплячий – ДЦПД.

В якості теплоносія і розчинника в куб-реактор ми додавали додекан. Також для зменшення радикальної полімеризації ЦПД ми використовували інгібітор - іонол (2,6 ді-трет-бутил-4-метілфенол) в кількості не менше 0,1% мас. на вихідний розчин. Застосування додекану та іонолу дозволяє знизити втрати ДЦПД. Пари, що утворюються в кубі-реакторі, потрапляють в насадкову ректифікаційну колону, де ЦПД очищається від домішок ДЦПД і додекану.

Метою даної роботи було розрахувати висоту і діаметр робочої частини ректифікаційної колони, а також енергетичні ресурси роботи установки.

Число одиниць перенесення розраховуємо графічним методом. В ході дослідження були побудовані рівноважна крива пар-рідина для ДЦПД і робоча лінія процесу мономеризації. Дані для побудови рівноважної кривої взяті з літератури. Робочу лінію процесу розраховуємо по формулі:

$$y = \frac{R}{R+1} x + \frac{x_0}{R+1} \quad (1)$$

де  $y$  – молярна частка низькокиплячого компонента в парі, %;  $x$  – молярна частка низькокиплячого компонента в рідині, %;  $R$  – флегмове число;  $x_0$  – вміст низькокиплячого компонента (ЦПД) в дистилаті, %.

AB – робоча лінія; OC – рівноважна крива.

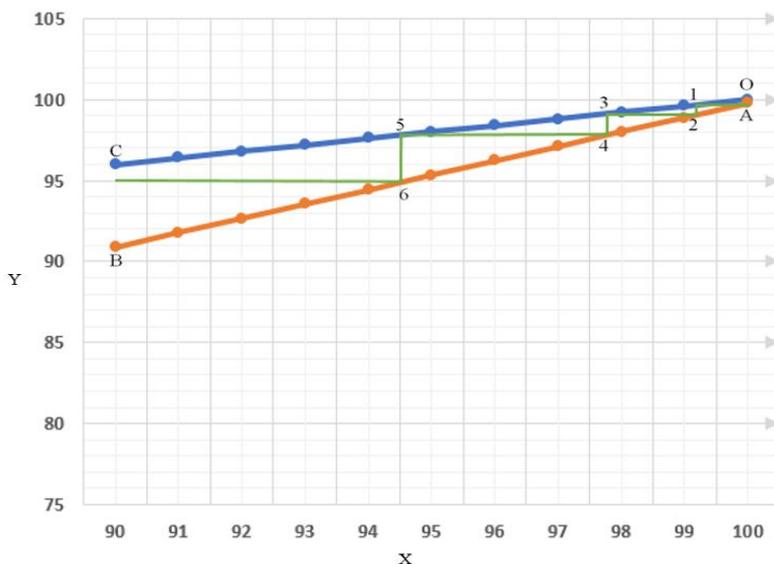


Рисунок 1 – Графічне визначення чисел переносу

Використовуючи літературні та експериментальні дані був розрахований коефіцієнт масопередачі, який дозволив визначити висоту одиниці перенесення. При цьому були розглянуті різні види насадок (спірально-призматична, регулярно асиметрична, сідла Берла, кільця Пале), що відрізнялися за розміром та питомою поверхнею, і їх вплив на згаданий раніше коефіцієнт. Проведено розрахунок допоміжного обладнання.

Для продуктивності установки 150,4 кг/добу отримані наступні результати:

1. Висота колони може варіюватися в широких межах від 300 до 550 мм в залежності від виду та розміру насадки.
2. Оптимальною є висота 400 мм при спірально призматичній насадці розміром  $2 \times 2 \times 0,2$  мм та питомою поверхнею  $3500 \text{ м}^2/\text{м}^3$ .
3. Діаметр колони становить 60 мм.
4. Потужність необхідна для нагрівання реакційної суміші 1,3 кВт.
5. Витрати води на охолодження 22,5 кг/добу.

Дане дослідження представляє практичну цінність оскільки в ньому проведено розрахунки основних параметрів комплексної установки для мономеризації ДЦПД і досліджені закономірності даного процесу. Результати, отримані в ході дослідження, будуть використані при проектуванні реального виробництва.

## **ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ФІЛЬТРАЦІЇ ТА СУШКИ ФЕРОЦЕНУ**

Субота В.В.; Поджарский М.А.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
вул. Казакова, 22*

Для розвитку оборонного комплексу України необхідно створення сучасних виробництв компонентів твердого ракетного палива. Одним з них є регулятори горіння, зокрема на основі фероцену та його похідних. Фероцен – представник металоорганічних сполук, який наразі використовують в моторних паливах у якості антидетонатора.

Фероцен утворюється в результаті взаємодії циклопентадієніл калію з хлористим залізом в середовищі діметилсульфоксиду. Реакційне середовище являє собою суспензію, яка містить фероцен в якості твердої фази. Для того, щоб виділити готовий продукт, необхідно спочатку відфільтрувати фероцен, а потім його висушити.

Мета даної роботи полягала в визначення технологічних параметрів процесів фільтрації та сушіння фероцену.

Суспензію фероцену фільтрували при температурі навколишнього середовища 25°C. Використавши літературні та експериментальні данні встановлено, що вміст вологи відфільтрованого фероцену становить в середньому 24%

З використанням літературних даних, а саме використавши рівняння тривалості фільтрування з утворенням осаду, була розрахована тривалість фільтрації 50 кг фероцену, яка становить 40-45 хвилин.

Отриманий осад сушили при температурі 60°C, контролюючи зміну маси. Для дослідження процесу сушки матеріалу необхідно прослідкувати кінетику процесу сушки. Були отримані експериментальні данні, які дали змогу побудувати і проаналізувати дві криві: сушки (рис. 1) та швидкості сушки (рис. 2). Тривалість процесу розраховували для періодів постійної і падаючої швидкості.

Для розрахунку тривалості процесу сушки потрібно було розрахувати швидкість сушки, яку визначали з кривої швидкості сушки. Вона побудована шляхом графічного диференціювання з кривої сушки. Для цього крива сушки розбивали на ряд відрізків, через точки ділення проводили дотичні. Швидкість сушки це тангенс кута нахилу дотичної.

За графіком знайдена швидкість сушки, для першого періоду склала 0,0223 кг вологи в хвилину, для другого періоду становить 0,0117 кг/хв.

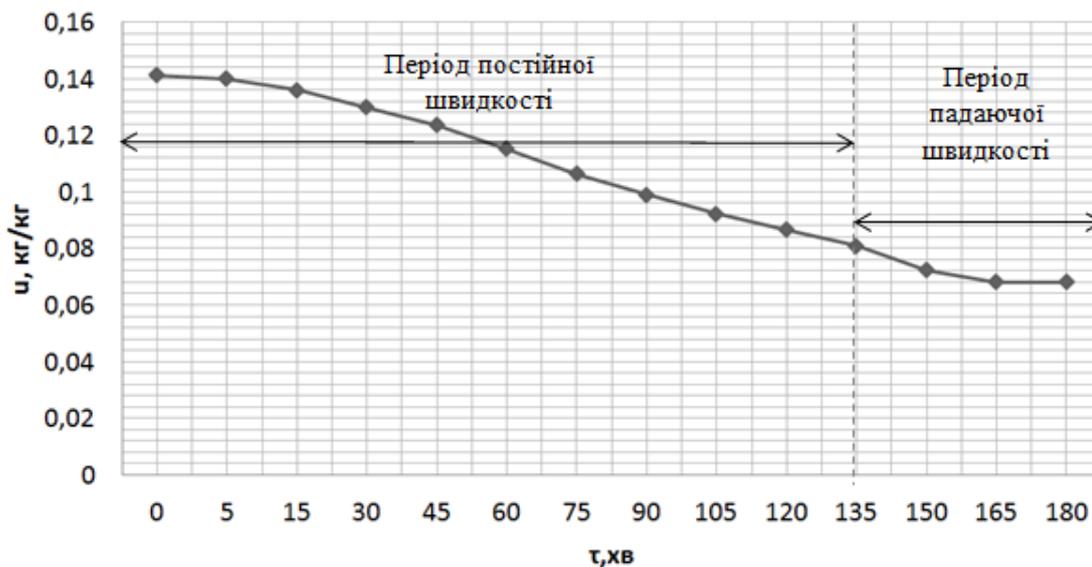


Рисунок 1 – Крива сушки, залежність вмісту вологи від часу.

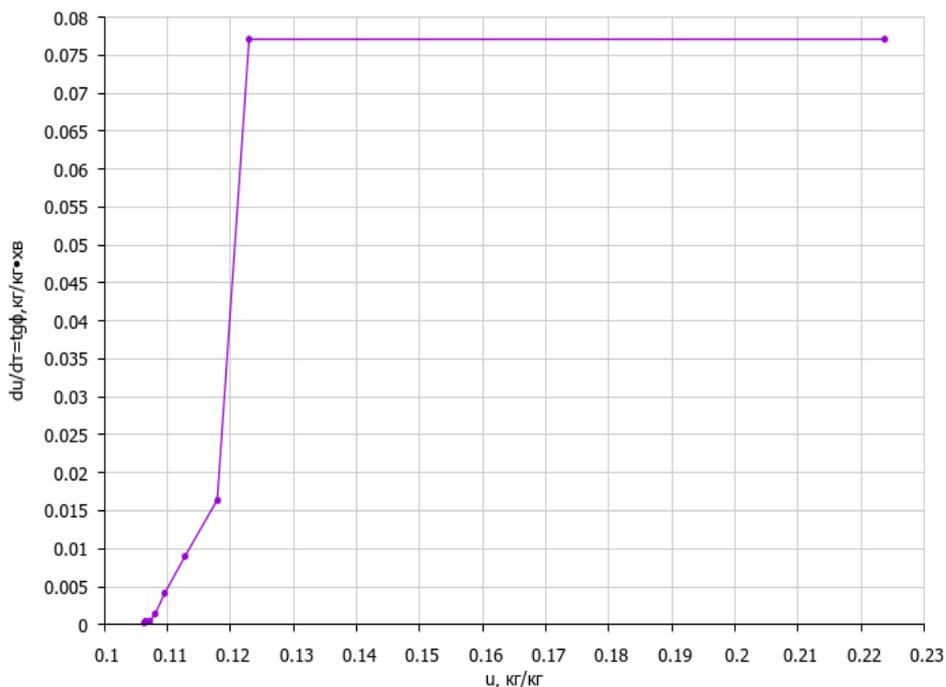


Рисунок 2- Крива швидкості сушки.

По результатам дослідження зроблені такі висновки:

1. Встановлено, що тривалість сушіння 50 кг фероцену з вологістю 24% становить: перша стадія - 4,46 годин, друга стадія - 0,16 годин. Загальна тривалість сушіння - 4,64 годин.
  2. Загальне тепло яке потрібно, щоб нагріти апарат при сушці до 60°C – 79168 кДж.
  3. Необхідна теплова потужність - 9,5кВт.
- Отримані результати будуть використані при проектуванні виробництва фероцену.

**ПРО МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ТОНКОПЛІВКОВОГО  
СКРЕБКОВОГО ВИПАРНИКА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ  
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ У ВИРОБНИЦТВІ ФЕРОЦЕНУ**

К.В.Царенко, М.А.Поджарський

*Дніпровський національний університет ім. О.Гончара м. Дніпро,  
проспект Гагаріна, 72*

Для розвитку ракетно-космічної галузі України необхідно створення виробництв компонентів твердого ракетного палива, зокрема, регуляторів горіння на основі фероцену.

Найбільш перспективний спосіб отримання фероцена в середовищі диметилсульфоксиду (ДМСО) – біполярного апротонного розчинника. Даний спосіб запобігає утворенню циклопентадієнових смол в реакційній суміші і підвищує якість цільового продукту.

Однією з проблем даної технології є регенерація відпрацьованого ДМСО з метою його повернення в технологічний процес – очищення від домішок води та хлористого калію.

Метою даного дослідження було визначення можливості застосування для цього новітнього технологічного апарату – тонкоплівкового випарника.

Тонкоплівкові випарники дозволяють проводити процес безперервно, на відміну від роторних випарників, в яких сировина заливається в колбу один раз. Основна частина тонкоплівкового апарату – випарна камера з сорочкою і скребками. Сировина подається безперервно в випарник і за допомогою скребок розмазується по внутрішнім стінкам камери. Температура стінок камери підтримується за допомогою термостата, який подає рідину заданої температури в сорочку колонки.

Пари легкокиплячих компонентів відводяться з верху камери в систему конденсації, а важка фаза – з низу.

Згідно заданого технологічного процесу в апараті має відбуватися випарювання води з реакційної суміші. Основна складність полягає в тому, що при цьому в осад випадає побічний продукт синтезу фероцену – хлористий калій. На поверхні теплопередачі утворюється шар осаду, який блокує подальший перенос тепла в киплячий розчин. Тонкоплівкові випарники містять в собі обертовий вал зв скребками, які безперервно очищують поверхню теплообміну, очищаючи її від забруднень. Тому вибраний нами апарат є найбільш підходящим для цього процесу.

Технологічний процес передбачає також фільтрування суспензії хлориду калію в ДМСО. Нами запропоновано проводити це в тому ж апараті, що й випарювання води. Така організація дозволить скоротити тривалість технологічних операцій і підвищити продуктивність обладнання.

Провідні світові виробники хіміко-технологічного обладнання виробляють скребкові тонкоплівкові випарники двох типів: вертикальні і горизонтальні. У випарниках у вертикальному виконанні або у випарниках з падаючою плівкою, плівка продукту рухається вниз по нагрітій поверхні. Час нагріву в таких вертикальних випарниках залежить від швидкості потоку і в'язкості, і коливається між кількома секундами і однією хвилиною. Залежно від скребкової системи, продуктивність обмежена кількістю продукту в нижній частині випарника. Щоб збільшити час перебування продукту на нагрітій поверхні випарника, збільшити можливу продуктивність, використовують горизонтальні випарники, в яких гравітація має менший вплив на потік продукту. Тому для регенерації ДМСО доцільно віддати перевагу горизонтальним, в яких продукт розподіляється по поверхні так, що утворюється турбулентний кільце на всій поверхні випарника. Порушення цілісності плівки, яке спостерігається у вертикальних випарниках в результаті сильного зменшення об'ємної швидкості вихідної суміші, в горизонтальних неможливо.

Завдяки збільшеному часу знаходження речовини в випарнику, горизонтальні тонкоплівкові випарники можуть застосовуватися для проведення процесу в тонкій турбулентній плівці у вакуумі, що дозволяє знизити температуру необхідну для проведення процесу.

Для даного апарату було підібрано, матеріал який повністю задовольняє, умови проведення процесу. Це нержавіюча сталь 08X22H6T або за європейського стандартом – SS-304L.

Основні розміри апарату визначаються величиною поверхні теплообміну. Її можна розрахувати з рівняння теплового потоку, який передається через стінку апарату в умовах роботи з скребкової мішалки.

Був проведений розрахунок апарату для умов нашого технологічного процесу. Встановлено, що при кількості скребків на валу 30, частоті обертання валу  $0,6 \text{ c}^{-1}$ , продуктивності апарату по реакційній суміші 60 кг/год, температурі  $60^\circ\text{C}$  величина поверхні теплопередачі становить  $0,26 \text{ м}^2$ . Також було розраховано товщину стінки обічайки. Для умов проведення даного процесу та з врахуванням коефіцієнту міцності зварного шва, в результаті отримали 2,64 мм. Така товщина стінки повністю задовольняє умови процесу, адже витримає тиск, який створюється в апараті.

За результатами нашого дослідження можна зробити висновок, що горизонтальний тонкоплівковий скребковий випарник як найкраще придатний для використання в технологічному процесі регенерації ДМСО. Але він повинен бути дороблений таким чином, щоб у ньому можна було також проводити й фільтрування суспензії хлориду калію в ДМСО.

**СИНТЕЗ НОВИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ ВИКОПНОЇ ТА  
ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ РОЗШИРЕННЯ  
КОМПОНЕНТНОЇ БАЗИ ЗАХИСНИХ ПОКРИТЬ**

Варлан К. Є., Завгородня К. О.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
пр. Гагаріна, 72, м. Дніпро, Україна, 49010*

Суттєвою технічною та економічною проблемою сучасної світової промисловості є втрати від корозії, які оцінюють у 10-20 % видобутку сталі. Основним методом захисту металоконструкцій, споруд та техніки від корозії у сучасних умовах вважають використання синтетичних захисних покриттів (ЗП) на основі лакофарбових матеріалів (ЛФМ) – багатокомпонентних систем. З огляду на постійно зростаючі вимоги до експлуатаційних характеристик технічних об'єктів підвищуються вимоги до властивостей захисних покриттів, які залежать певною мірою від природи інгредієнтів ЛФМ. Тому є зрозумілою актуальність досліджень, спрямованих на пошук нових компонентів захисних покриттів та створення на їх основі систем з поліпшеними властивостями.

Основа ЛФМ складають плівкоутворювальні системи – суміш синтетичних та штучних високомолекулярних сполук, розчинників та інших домішок цільового призначення (пластифікаторів, модифікаторів, поверхнево-активних речовин тощо). Вони є переважно продуктами на основі синтетичної сировини, отримуваної з викопних вуглеводнів, запаси яких обмежені й невідновні. До того ж їх виробництво стикається з певними регуляторними обмеженнями, спрямованими на захист довкілля і здоров'я людини. Тому вирішення задач створення нових компонентів ЛФМ потребує нових підходів, що підпадає під стратегію т. зв. «зеленої хімії», зокрема використання безпечних вихідних речовин та продуктів, відновлюваної сировини тощо. Але на сьогодні є вагомим економічним обмеження заміни вуглеводневої сировини відновлюваною. Тому доцільним шляхом створення нових інгредієнтів та ЛФМ на їх основі

*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

вважається комбіноване використання сполук, отриманих за традиційними хімічними технологіями, разом з продуктами переробки рослинної сировини. Так, серед ефективних ЗП широке розповсюдження мають системи на основі модифікованих фенольних смол (МФ) і рослинних олій та продуктів їх переробки. Зокрема це композиції, що отримують суміщенням ФС, епоксидіанових смол та рослинних олій, переважно тунгової олії (ТО). З огляду на вищезначене, проведені дослідження, спрямовані на синтез нових сполук на основі похідних фенолів, а також продуктів переробки рослинної сировини як можливих інгредієнтів ЗП з поліпшеними властивостями.

Для отримання нових фенольних смол у якості плівкоутворювальних речовин розглянуто два можливих шляхи: синтез та подальша конденсація з формальдегідом малеїнованих бісфенолів; хімічна модифікація відомих фенольних смол, зокрема *n*-третбутилфенолформальдегідної смоли (БФС) малеїновим ангідридом (МА) та епіхлоргідрином.

Раніше повідомлялося про синтез смол на основі малеїнованих резорцину та дифенілолпропану – прозорих смолоподібних речовин, розчинних у полярних розчинниках, з температурою краплепадіння, в залежності від умов синтезу, 55-100 °С. Припущення щодо хімізму синтезу та будови отриманих продуктів пізніше були підтверджені даними ІЧ-спектроскопії:

Сполука	Значення смуг поглинання, см <sup>-1</sup>
МА	<b>1854; 1782;</b> 1636; 1585; <b>1242; 1059;</b> 896; 839; 696
Резорцин	3207; 3064; 3053; 3036; 1620; 1608; 1458; 1381; 1312; 1297; 1285; 1225; 1168; 1152; 1085; 998; 963; 945; 930; 844; 773; 684
Резорцинмалеїнат	3172; <b>3057; 1704; 1604;</b> 1566; 1488; 1458; 1430; 1378; 1262; 1219; 1167; 1147; 961; 917; 861; 842; 772; 739; 679; 633; 608, 593; 543

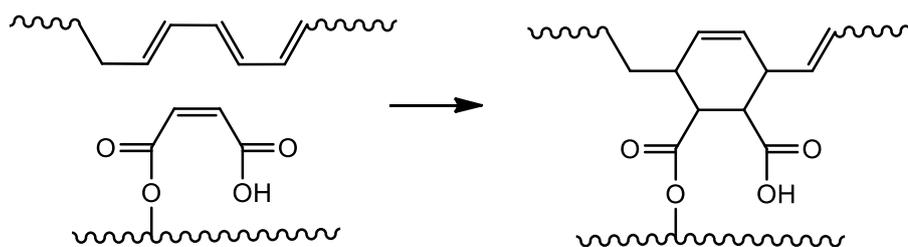
**XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.**

Резорцинмалеїнатформальдегідна смола	3247; <b>3058; 2959; 2936; 2872; 1702; 1616</b> ; 1508; 1443; 1411; 1378; 1212; 1162; 1083; 1020; 975; 842; 627; 591
Дифенілолпропан	3346; 3030; 2965; 2870; 1883; 1611; 1594; 1509; 1446; 1383; 1362; 1295; 1237; 1177; 1149; 1064; 1013; 827; 758; 552
Дифенілолпропан-малеїнат	3181; <b>3057; 1703; 1605</b> ; 1488; 1459; 1429; 1376; 1295; 1219; 1166; 1145; 960; 862; 842; 771; 739; 679; 633; 611; 543
Дифенілолпропан-малеїнатформальдегідна смола	3256; <b>3049; 2964; 2936; 2868; 1704; 1609</b> ; 1501; 1423; 1361; 1224; 1176; 1147; 1115; 1040; 1013; 882; 819; 553

Розрахунки параметрів розчинності Гільдебранда  $\delta$  за методом Аскадського продуктів, синтезованих шляхом модифікації БФС, показали, що вони придатні для використання у якості компонентів ЛФМ на основі рослинних олій, що було підтверджено експериментально. Значення смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих сполук наведені нижче:

Сполука	Значення смуг поглинання, $\text{cm}^{-1}$
БФС	3107; 2955; 2904; 2868; 1612; 1571; 1513; <b>1431</b> ; 1391; 1361; 1270; 1242; 1180; 1131; 1013; 934; 888; 827; 780; <b>728; 661</b> ; 601
Малеїнована БФС	3057; 2959; 2904; 2868; <b>1705</b> ; 1567; 1512; 1459; <b>1431</b> ; 1392; 1361; 1264; 1244; 1218; 1180; 1130; 990; 923; <b>863</b> ; 826; 785; <b>633</b> ; 604; <b>551</b>
Гліцидована БФС	3376; 2954; 2902; 2967; <b>1608</b> ; 1505; 1459; 1393; 1362; 1295; 1268; 1241; 1184; 1134; 1108; <b>1039</b> ; 945; 881; 825; 742; <b>677</b> ; 552

Метою синтезу малеїнованих смол було з'ясування можливості отримання покриттів з поліпшеними властивостями на основі систем, що містять рослинні олії, зокрема ТО, структурування в яких відбуватиметься за участю реакції Дільса-Альдера:



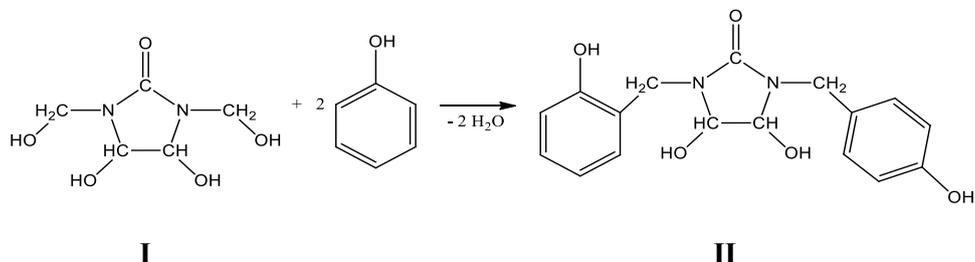
Регульоване гліцидування БФС здійснювали з метою отримання замітника суміші фенольних і епоксидних смол в ЛФМ на основі епоксифенольних плівкоутворювальних компонентів.

Дослідження модельних рецептур захисних плівкоутворювальних систем для сталевих поверхонь з використанням синтезованих МФ показали їх перспективність.

Прикладом синтезу плівкоутворювальних олігомерів на основі продуктів переробки відновлюваної та викопної сировини є конденсація МА з діетаноламидами кислот рослинних олій. Технологія виготовлення останніх розроблена під керівництвом проф. Червакова О.В. і може бути реалізована в умовах вітчизняного виробництва. Дослідження показали, що синтезовані олігоамідоестери у суміші з епоксидованою соєвою олією мають прийнятні плівкоутворювальні властивості, а захисне покриття, отримане нанесенням цієї суміші на поверхню вуглецевої сталі, стійке до сольового розчину та органічних розчинників. Виявлена власна здатність синтезованих конденсатів до структурування у тонкому шарі під дією кисню повітря. Отримані результати вказують на можливість створення на основі таких продуктів ЛФМ з високим вмістом сухого залишку, а також безрозчинних систем.

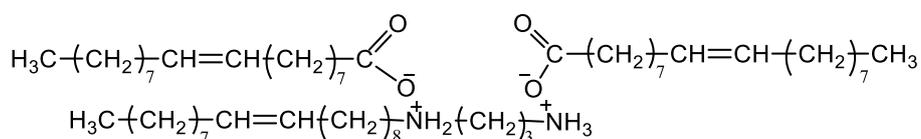
Практичне значення для полімерних композиційних матеріалів, у тому числі покриттів, мають продукти співконденсації альдегідів, амідів та фенолів. Раніше повідомлялося про дослідження 4,5-дигідрокси-1,3-імідазолідин-2-ону та 1,3-ди(гідроксиметил)-4,5-дигідрокси-1,3-

імідазолідин-2-ону (**I**) у якості вихідних сполук для отримання зв'язувальних та плівкоутворювальних компонентів композиційних матеріалів спеціального призначення. Для отримання похідних з поліпшеною сумісністю проведена конденсація **I** з фенолом за схемою



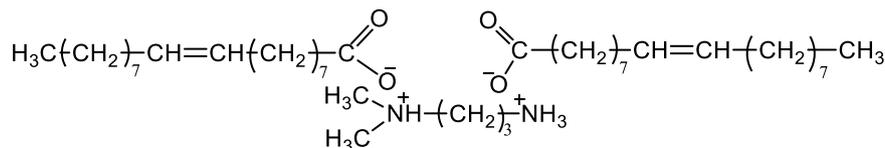
За характеристиками та реакційною здатністю сполука **II** подібна до новолачних фенольних смол. Продукт **I** здатний до структурування за підвищеної температури з утворенням однорідної склоподібної маси. Через власні значення параметрів розчинності Гільдебранда  $\delta$  сполуки **I** і **II** мають сумісність лише з нижчими спиртами та їх водними сумішами. Подальше гліцидування **II** з утворенням реакційноздатної епоксидвмісної сполуки надало їй здатності до суміщення з рослинними висихаючими і епоксидованими оліями та полярними органічними розчинниками. Випробування епоксидованого (**II**) у складі модельного захисного покриття показало, що це похідне може розглядатися як перспективний компонент полімерних композицій.

Серед домішок цільового призначення в композиціях ЛФМ важливе значення мають поверхнево-активні речовини (ПАР). Зокрема, для покращення технологічних характеристик та підвищення якості покриття використовують олієрозчинну ПАР Катіонат-7 – N-октадеценіл- N,N'-триметилендіамоній діолеат (**III**)

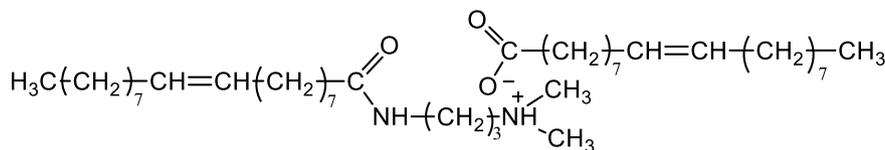


**III**

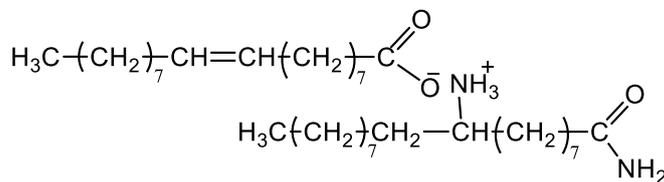
З огляду на дефіцитність імпортованого III досліджена можливість заміни його продуктами, синтезованими з використанням жирних кислот рослинного походження, їх похідних та амінів:



**IV**



**V**



**VI**

Продукти **IV-VI** показали високу розчинність в оліях та вуглеводневих розчинника, а також здатність утворювати стабільні зворотні емульсії. Випробування дослідних рецептур на основі базової – засобу софеїзації R- 101 показали, що заміна Катіонату-7 на синтезовані продукти не погіршує властивості ЛФМ та захисних покриттів.

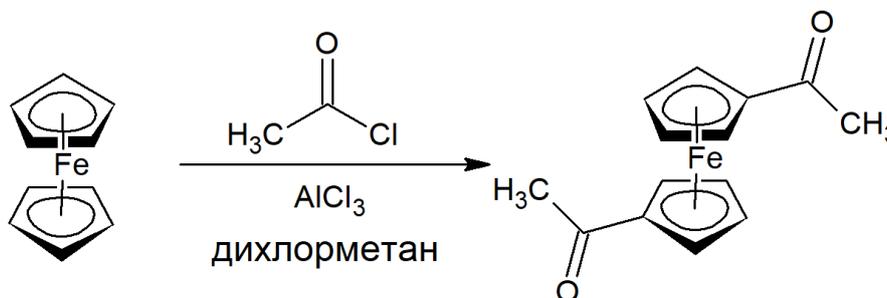
## **АНАЛІЗ ПРОДУКТІВ АЦИЛЮВАННЯ ФЕРОЦЕНУ МЕТОДОМ ГХМС**

Нестерова О.Ю., Тимошенко К.І.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
49010, м. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72*

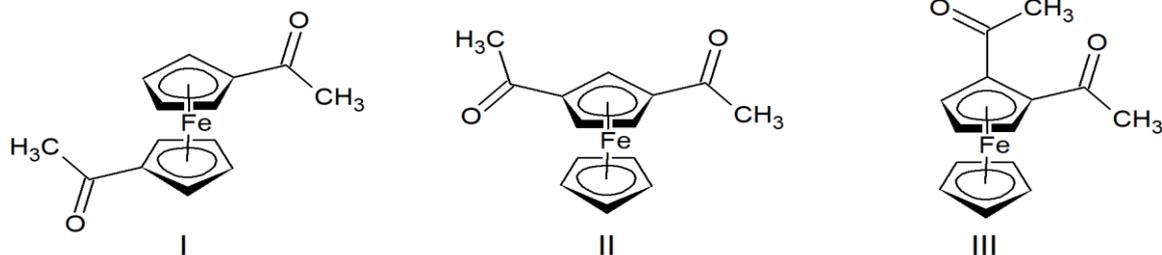
Газова хроматографія - Мас-спектрометрія (далі – ГХМС) – один з найефективніших методів ідентифікації речовин в простих і складних сумішах, що став незамінним інструментом як для аналізу об'єктів навколишнього середовища, так і для суто наукових досліджень.

З використанням ГХМС нами було проаналізовано продукти ацилювання фероцену в умовах реакції Фріделя-Крафтса (Рис.1).



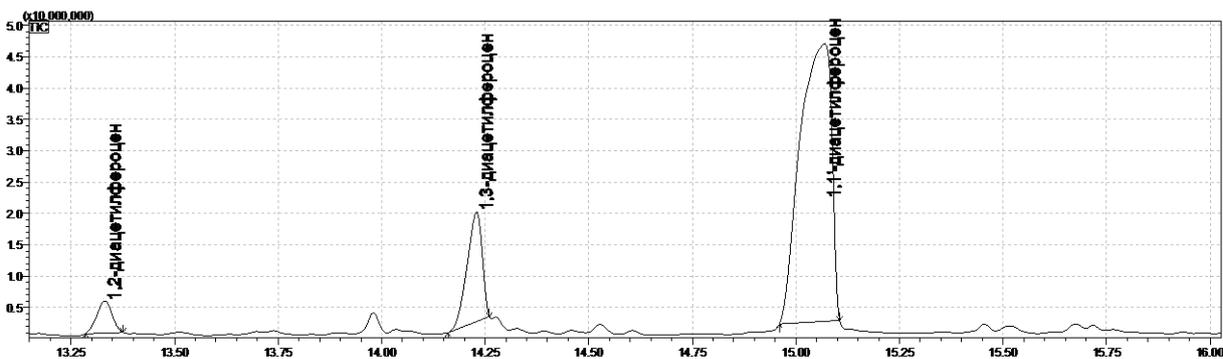
*Рис.1 Схема реакції ацилювання фероцену*

Відомо, що в даних умовах за молярного співвідношення ацилюючий агент:фероцен  $\approx$  3:1 основним продуктом є 1,1'-діацетилфероцен (I) [1]. Також у попередніх дослідженнях зафіксовано утворення 1,3-ізомеру (II), який був виділений за допомогою колоночної хроматографії. У той же час, показано, що в умовах 10-кратного надлишку ацилюючого агенту за кімнатної температури утворюється значна кількість 1,2-діацетилпохідного (III) [2]. Ізомери діацетилфероцену наведені на Рисунку 2.



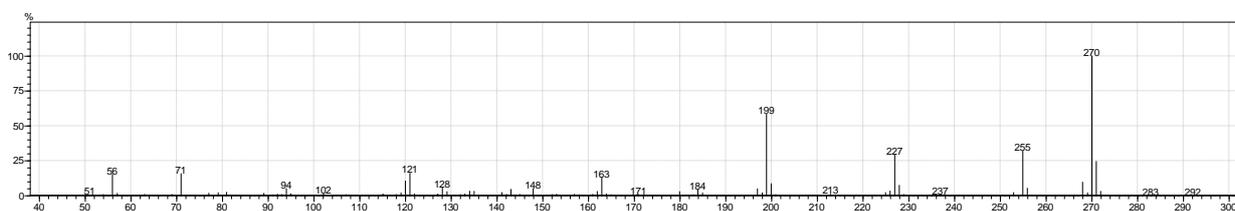
*Рис.2 Ізомери дیاцетилфероцену*

Нами було виявлено, що за температури +40°C при молярному співвідношенні реагуючих речовин 3:1 в умовах додавання розчину фероцену до ацилюючого агенту утворюються 3 ізомери дیاцетилфероцену. На Рисунку 3 наведено фрагмент хроматограми проби реакційної суміші. Позначено 3 чітких піка ізомерних дїацетилпохідних.



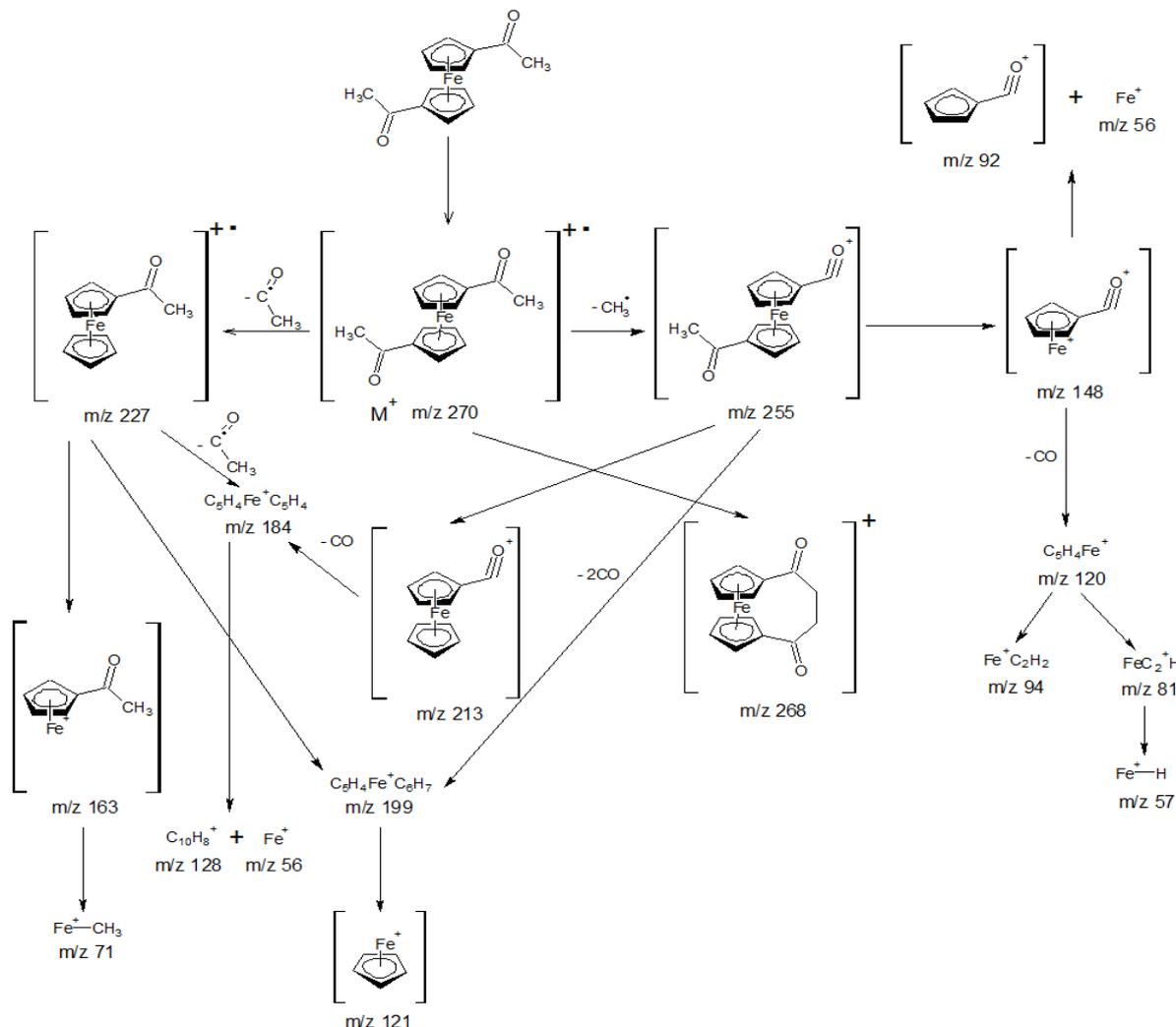
*Рис.3 Хроматограма*

Також приділено увагу інтерпретації мас-спектрів речовин. Рисунок 4 містить спектр ізомерів.



*Рис.4 Мас-спектр дїацетилпохідних*

Мас-спектри ізомерів ідентичні. Це дозволяє припустити, що основні шляхи фрагментації молекулярних йонів ізомерів II і III аналогічні описаній в літературних джерелах мас-фрагментації 1,1'-діацетилфероцену (Рис.5)[3].



*Рис.5 Мас-фрагментація 1,1'-діацетилфероцену*

Оскільки колонка хроматографу неполярна, час утримання ізомерів збільшується зі зменшенням їх полярності. Тому, виходячи із структури останніх, можна припустити наступний порядок виходу: III – II – I.

### Література

- [1] Rosenblum M., Woodward R.B. // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – Vol.80 – p.5943
- [2] Nesmeyanov A.N. The synthesis of 1,2-diacetyl- and 1,2-diethylferrocenes / A.N. Nesmeyanov, E.V. Leonova, N.S. Kochetkova and A.I. Malkova // J. Organomet. Chem. – 1975.- Vol. 96 – p.271-274
- [3] Sheley C.F. Mass spectrometry of 1,1'-diacetylferrocene and 1,1'-dipropionylferrocene: evidence for intraannular interaction between alkanoyl substituents / C.F. Sheley, D. L. Fishel // J. Org. M. Spectr. – 1972. - Vol. 6 - p.1131-1137

## ВЛИЯНИЕ ПОРЯДКА СМЕШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА ХОД РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНА

Гулик В.Д., Нестерова Е.Ю.

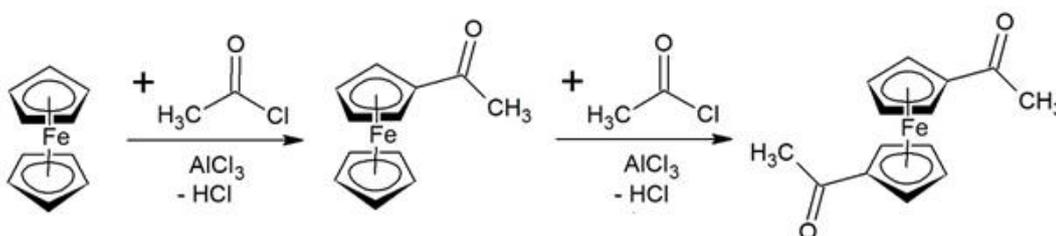
Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара,

49010, г. Днепр, пр-т Гагарина, 72

e-mail: dima7132@yandex.ru

Первое ацилирование было проведено при взаимодействии ферроцена с ацетилхлоридом в присутствии хлористого алюминия. Эта реакция дала толчок для изучения ароматических свойств данной системы [1-3].

Реакция протекает по схеме:



Целью нашей работы являлось определение влияния порядка смешения реагентов на выход продуктов ацилирования ферроцена: моноацетилферроцена (МАФ) и диацетилферроцена (ДАФ).

Изучался процесс ацилирования при прибавлении раствора ферроцена в ацилирующую смесь (прямой порядок смешения) и ацилирующей смеси в раствор ферроцена (обратный порядок смешения). Реакции ацилирования проводились при температурах 20 °, 30°, 40 °С.

Контроль за ходом процесса осуществлялся с помощью газовой хроматомасс-спектрометрии. Из реакционной смеси отбирали пробу 0,1 мл и помещали в пластиковую ампулу, в которую добавлялось 0,5 мл 0,1N раствора КОН для нейтрализации и 1 мл диэтилового эфира. Смесь встряхивали и от полученного органического экстракта отбирали шприцем 0,1 мл эфирного раствора, помещали аликвоту в чистую пластиковую ампулу и разбавляли 1 мл эфира. Полученный эфирный раствор закалывали в хроматомасс-спектрометр.

Ход процесса ацилирования ферроцена при прямом и обратном смешении реагентов представлен на рисунках 1-3. Штрих-пунктиром изображены концентрационные кривые, полученные при добавлении ацилирующей смеси в раствор ферроцена, сплошными линиями – концентрационные кривые, полученные при добавлении раствора ферроцена в ацилирующую смесь. В обоих случаях ацилирующая смесь бралась в недостатке и полностью расходовалась в ходе реакции.

Как видно из рисунка 1, при добавлении ацилирующей смеси к раствору ферроцена, последний практически полностью реагирует за время прибавления. Остается не более 3% непрореагировавшего ферроцена, концентрация которого практически не меняется, и этот процесс не зависит от температуры.

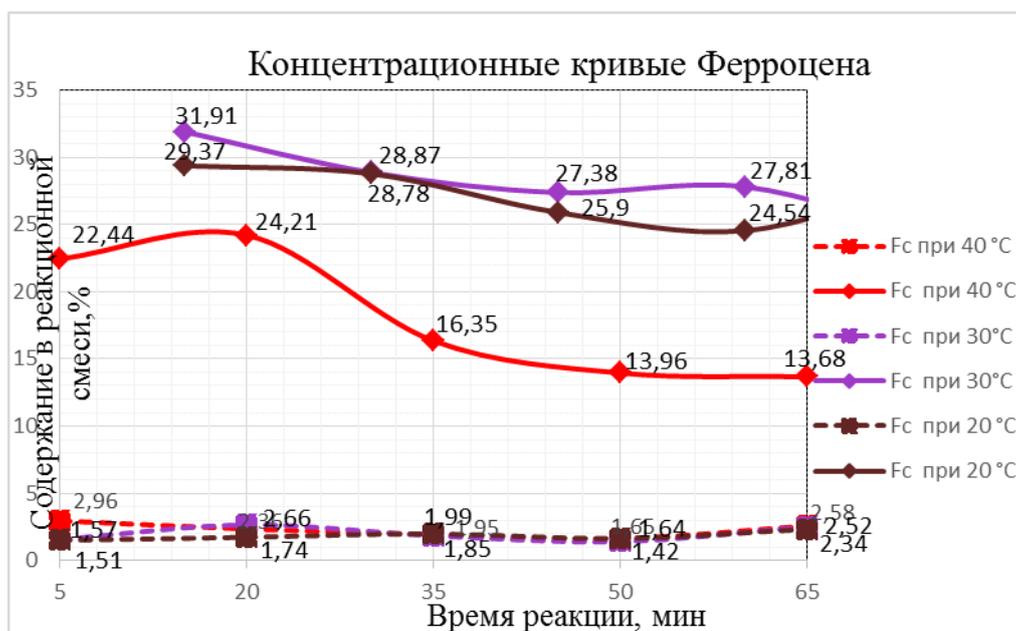


Рис.1- Изменение концентрации ферроцена в ходе реакции ацилирования в зависимости от порядка смешения компонентов: пунктирная линия – ацилирующая смесь добавляется в раствор ферроцена; сплошная линия-раствор ферроцена в ацилирующую смесь

В случае прибавления ферроцена в ацилирующую смесь (рис.1) наблюдается плавное понижение концентрации ферроцена с течением времени, однако к концу наблюдения остаточные концентрации в 6-9 раз

превышают те, что наблюдались в случае обратного порядка смешения реагентов.

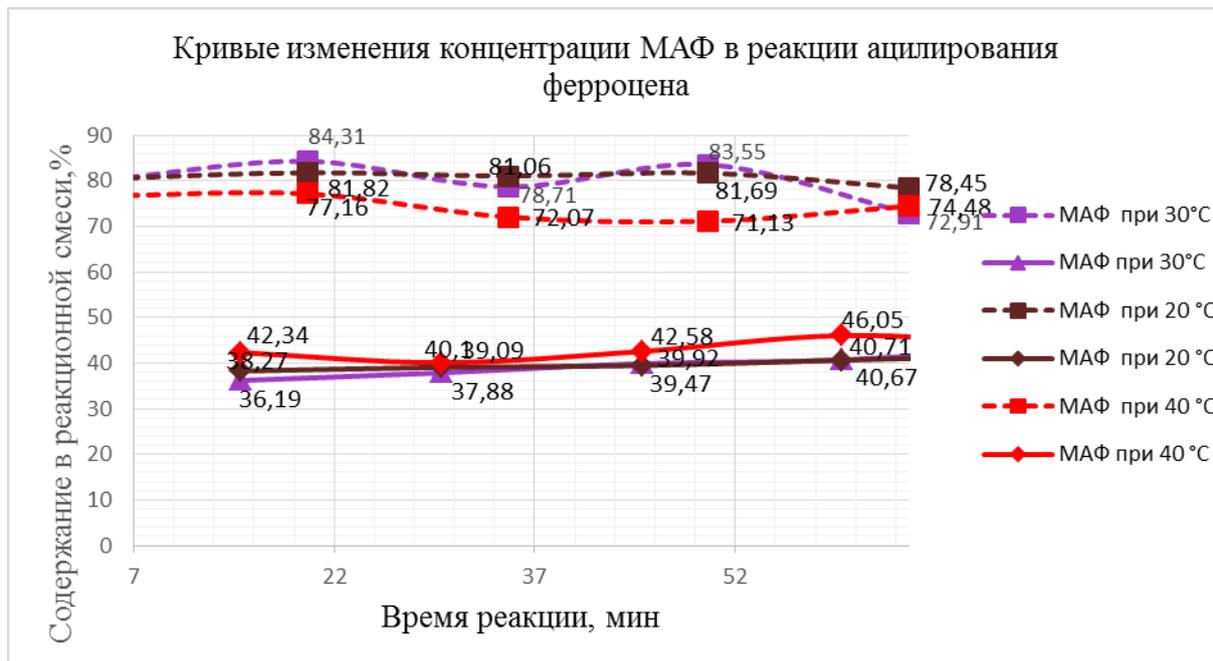
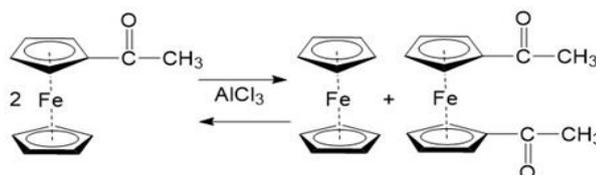


Рис.2- Изменение концентрации МАФ в ходе реакции ацилирования ферроцена в зависимости от порядка смешения компонентов: пунктирная линия – ацилирующая смесь добавляется в раствор ферроцена; сплошная линия-раствор ферроцена в ацилирующую смесь

Образование МАФ (см.рис.2) с высоким выходом 77-84% протекает в случае добавления ацилирующей смеси в раствор ферроцена и немного уменьшается с увеличением температуры реакции. Так содержание МАФ за одно и то же время реакции, при температуре 40<sup>0</sup> С составляет 77-74%, а при температуре 20<sup>0</sup> С существенно выше 81- 78%. Этот факт можно объяснить протекающей параллельно в условиях катализа AlCl<sub>3</sub> реакцией диспропорционирования с образованием ферроцена и ДАФ.



При обратном порядке смешения реагентов содержание МАФ в реакционной смеси резко падает (рис.2, сплошные линии) и несколько повышается с увеличением температуры и времени реакции.

Как видно из данных, представленных на рисунке 3, изменение концентрации ДАФ, образующегося в ходе реакции ацилирования, зависит как от температуры, так и порядка смешения реагентов.

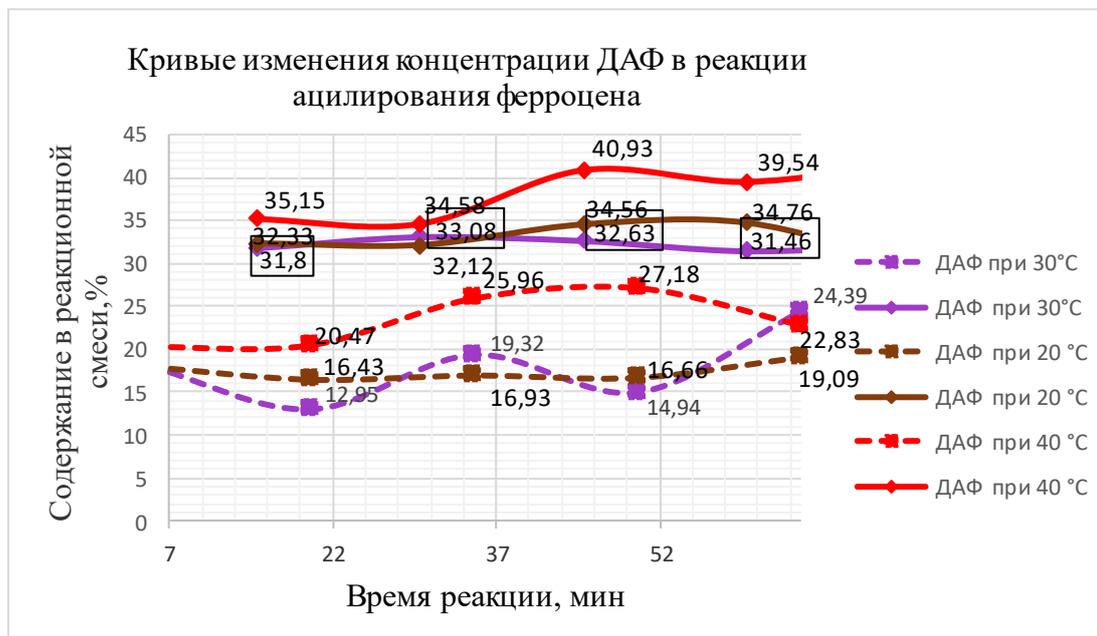


Рис.3- Изменение концентрации ДАФ в ходе реакции ацилирования ферроцена в зависимости от порядка смешения компонентов: пунктирная линия – ацилирующая смесь добавляется в раствор ферроцена; сплошная линия-раствор ферроцена в ацилирующую смесь

При добавлении ацилирующей смеси в раствор ферроцена продукта ДАФ образуется меньше, чем при обратном порядке. С увеличением температуры выход ДАФ увеличивается независимо от порядка смешения компонентов.

Таким образом, порядок смешения компонентов в реакции ацилирования ферроцена позволяет регулировать полноту превращения исходного вещества в продукты и является более важным, чем температура проведения процесса в интервале 20-40°C.

#### Література

- 1.Vogel Martin. Derivatives of Ferrocene. III. The Preparation of Some Acylferrocenes and Alkylferrocenes [Текст] / Vogel Martin, Marvin Rausch, Harold Rosenberg. // J. Org. Chem. – 1957. – V. 22. - № 9. – P. 1016–1018
- 2.Rosenblurn M. A new aromatic system [Текст] / M. Rosenblurn, Woodward R.B, Whiting M. C. // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – V. 74. – P. 3458-3459.
- 3.Mirjana D. Vukićević. Acylation of ferrocene: a new approach [Текст] / Mirjana D. Vukićević, Zoran R. Ratković // Tetrahedron. – 2002. – V. 58. – P. 9001-9006.

## **МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКІСТНОГО СКЛАДУ ПРОБИ У МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ**

Нестерова О.Ю., Деркаченко Д. О.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
49010, м. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72*

### **Метод зовнішнього стандарту**

Метод полягає в приготуванні стандартного розчину сполуки, яку потрібно проаналізувати. Відомий обсяг цього розчину вводиться в прилад. Вимірюється інтенсивність сигналу, тобто встановлюється залежність між кількістю введеної сполуки і інтенсивністю її сигналу. Потім, не змінюючи ніяких умов експерименту, в прилад вводиться такий самий обсяг аналізованої проби, і знову вимірюється інтенсивність сигналу аналізованої сполуки. В діапазоні лінійності залежності кількість зразка - інтенсивність реєстрованого сигналу розрахувати кількість аналізованої речовини в пробі можна, використовуючи найпростішу формулу:

$$M = kS.$$

де: M-кількість сполуки, що визначається, в об'ємі, введеному в прилад, S-інтенсивність сигналу визначаємої сполуки, k - фактор відгуку, що дорівнює відношенню кількості сполуки, введеної в прилад зі стандартного розчину до інтенсивності її сигналу ( $M_{СТ} / S_{СТ}$ ).

Для електронного удару залежність «кількість зразка - інтенсивність реєстрованого сигналу» зберігає лінійність в широкому діапазоні (до 6 порядків). У разі інших методів іонізації діапазон лінійності вже в зв'язку з протіканням в джерелі іонів побічних процесів. Тому для проведення кількісного аналізу потрібно побудувати калібрувальний графік.

Для цього в прилад вводяться однакові об'єми стандартних розчинів, що містять різні відомі кількості аналізованої сполуки. На підставі інтенсивностей отриманих сигналів будується графік. За ідеальних умов проведення аналізу, це повинна бути пряма, продовження якої повинно проходити через початок координат.

### **Метод внутрішнього стандарту**

В цьому випадку інтенсивності сигналів аналізованих сполук порівнюються з сигналом стандартної речовини, яка додається безпосередньо в зразок, що вводиться в прилад. Такий стандарт може використовуватися для одночасного визначення багатьох сполук, присутніх в уже згадуваному зразку. В якості внутрішнього стандарту може використовуватися будь-яка речовина, важливо тільки, щоб вона

була чиста, не реагувала з розчинником і іншими компонентами суміші і була відсутня спочатку в уже згадуваному зразку.

Аналіз починається з послідовного введення в прилад серії стандартних розчинів, з точно відомим вмістом внутрішнього стандарту і сполук, які планується аналізувати надалі. Кількість внутрішнього стандарту в цих розчинах, як правило, одна й та сама, хоча це і не обов'язково. Зазвичай концентраційний діапазон становить 2-3 порядки. У цьому діапазоні залежність реєстрованого відгуку від концентрації лінійна, тобто фактор відгуку, розрахований за формулою, повинен бути постійним.

$$RF = \frac{S_{is} \times M_x}{S_x \times M_{is}}$$

де **RF** - фактор відгуку (response factor), **M** - кількість сполуки, в даному стандартному розчині, **S** - інтенсивність сигналу з'єднання; індекс **is** відноситься до внутрішнього стандарту, а індекс **x**: - до визначаємої сполуки.

Величина фактора відгуку може змінюватися в широкому діапазоні в залежності від природи визначаємої сполуки і внутрішнього стандарту.

Після проведення стандартизації переходять до аналізу зразків. В зразок додається точна наважка внутрішнього стандарту. Концентрація внутрішнього стандарту повинна приблизно відповідати величині, використаної для визначення факторів відгуку. Розрахунок кількості аналізованого речовини в пробі здійснюється за формулою:

$$M = RF \times \frac{S \times M_{is}}{S_{is}}$$

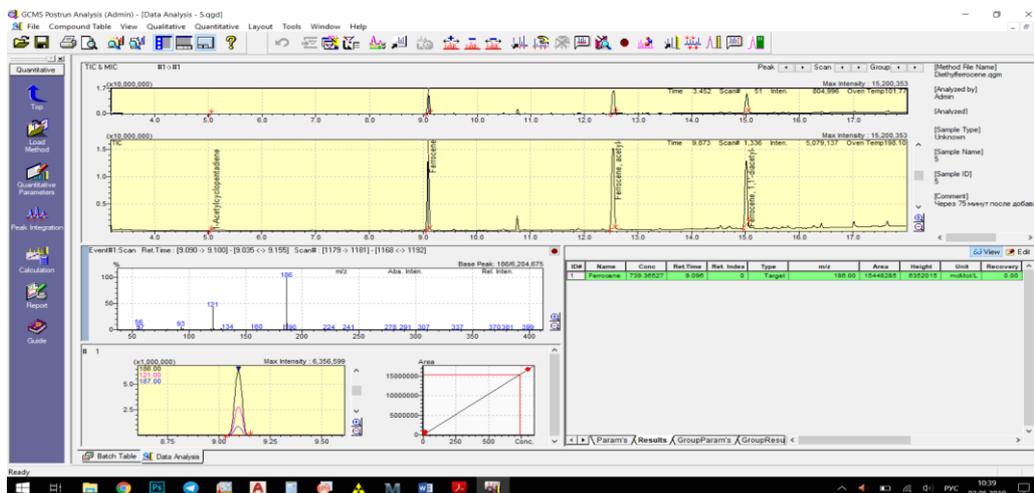
де **M** - кількість аналізованого з'єднання в пробі, **S** - площа піку аналізованого з'єднання, **RF** - фактор відгуку, **M<sub>is</sub>** - кількість введеного внутрішнього стандарту, **S<sub>is</sub>** - площа піку внутрішнього стандарту.

Для вимірювання площі піків можна використовувати мас-хроматограму, мас-фрагментограму або хроматограму за повним іонним струмом. Додавання внутрішнього стандарту може відбуватися у будь-який момент. Це залежить від його природи: якщо схожість його і досліджуваної речовини велика, то додавати можна на початку досліду. Якщо ж різниця у природі речовин велика – додають перед самим вводом проби у прилад.

Для наших досліджень було обрано метод зовнішнього стандарту. Для побудови градууювального графіку було приготовлено 5 розчинів

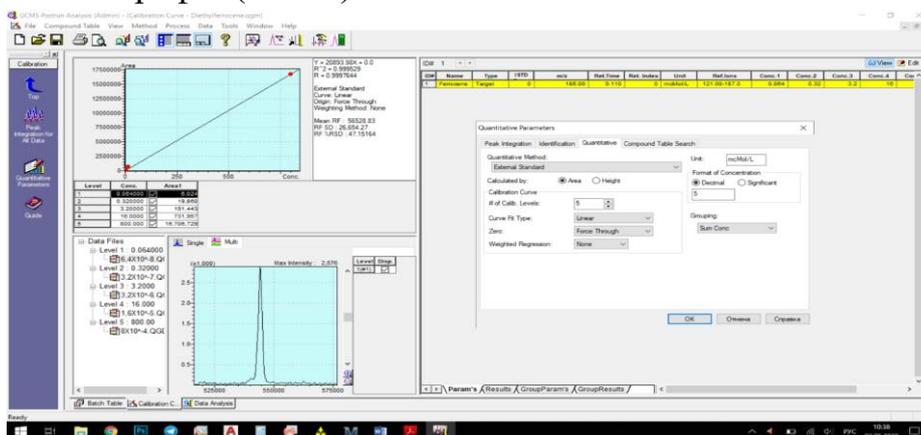
діацетилфероцену в діетиловому ефірі з концентраціями речовини відповідно: 1:  $6,4 \cdot 10^{-8}$ ; 4:  $1,6 \cdot 10^{-5}$ ; 2:  $3,2 \cdot 10^{-7}$ ; 5:  $8 \cdot 10^{-4}$ ; 3:  $3,2 \cdot 10^{-6}$ ;

З кожного розчину було відібрано 1 мкл та проаналізовано в хроматографі (Рис 1.):



*Рис 1. Приклад електронної хроматограми*

Хроматографічний аналіз було проведено на хроматографі SHIMADZU. Для побудови електронної хроматограми було використано програму GCMS Postrun Analysis. Після завершення аналізу усіх проб, у цій же програмі було проведено кількісний аналіз за допомогою інтегрування піків графіку та на основі отриманих даних побудовано градувальний графік (Рис 2.).



*Рис 2. Електронний градувальний графік для розчину діацетилфероцену*

### Література:

[1] А. Т. Лебедев «Масс-спектрометрия в органической химии» - 2003г. – гл. 9.4. – с. 345-348.

## **СЕКЦІЯ**

# **ФІЗИЧНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

**Керівник:** **Стець Надія Вікторівна**, зав. каф. фізичної та неорганічної хімії ДНУ, к.х.н., доц.

**Секретар:** **Плясовська Катерина Андріївна**, доцент каф. фізичної та неорганічної хімії ДНУ, к.х.н., доц.

**МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЮБИЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПАР В РАСТВОРАХ КОСМЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА, ИЗБРАННЫХ ПО ДАННЫМ СОЦИАЛЬНОГО ОПРОСА**

Пилипенко М.А., Никифорова Е.М

*Харьковский национальный университет им.В.Н Каразина*

*м. Харків, майдан Свободи, 4*

*mariapilipenko1805@gmail.com*

В быту мы практически ежедневно встречаемся с продуктами химической промышленности. Основной составной частью СМС являются органические поверхностно-активные вещества.

ПАВ имеют большой спектр применения: эмульгаторы и диспергаторы, стабилизаторы пен, чистящие и моющие добавки. Наиболее распространенными ПАВ в моющих средствах являются лаурил- и лауратсульфаты, но в большом количестве они не безопасны. Поэтому лучше использовать безсульфатные косметические моющие средства, которые не имеют в своем составе синтетических ПАВ, а имеют только натуральные вещества. В данной работе были проведены исследования косметических моющих средств, которые были выбраны по результатам социального опроса. Измеренные: область ККМ, размер частиц ПАВ в составе СМС, оценена их моющая способность. Таким образом в работе рассмотрены актуальные вопросы химии поверхностно-активных веществ [1].

*Целью* работы было исследование и сравнение качества некоторых косметических моющих средств на основе их физико-химических свойств.

*Объектами* исследования были выбраны косметические моющие средства: шампуни для волос «Зелёная аптека», «GARNIER Fructis», «Ив Роше», «Ева натура» и «Чистая линия».

*Предметом* исследования является определение: области ККМ, размера частиц и рН в зависимости от концентрации моющего средства.

*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

*Задачи работы:* оценить качество средств. Она оценена по критической концентрации мицеллообразования (ККМ), определенной методами кондуктометрии, поверхностного натяжения и вискозиметрии. Исследована солюбилизационная способность и устойчивость пен. Также определено значение pH растворов исследованных веществ. Для количественной оценки были определены размеры частиц веществ в составе СМС. В таблице приведены результаты некоторых исследований.

Метод исследования	ККМ, моль/л		
	GARNIER Fructis	Зелёная аптека	Ив Роше
Вискозиметрия	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	-
поверхностное натяжение	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
кондуктометрия	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$

Оценка моющей способности СМС позволяет выбирать эффективные и одновременно экономические средства, которые являются наименее вредные для человека и окружающей среды. Исследование поверхностной активности веществ позволяет разрабатывать новые моющие средства и улучшать их моющие свойства.

[1] Абрамзон А.А. Поверхностно- активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учебн. пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд / под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988.- 200 с.; ил.

[2] Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела: пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 598 с.

## **КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ СОРБЦІЇ ФЕРУМУ НА КЛИНОПТИЛОЛІТІ**

Фізер М.М., Мільович С.С., Гомонай В.І.

*Ужгородський національний університет*

*вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000*

Однією з проблем промислового та індивідуального водокористування є наявність у воді надлишкових кількостей Феруму. Хоча Ферум і є важливим мікроелементом для організму людини, високий вміст сполук Феруму у водах значно погіршує їх органолептичні характеристики, та може призводити до захворювань при споживанні такої води.

Серед способів вилучення Феруму з вод, можна виділити використання іонообмінників. Перевагою іонного обміну, у порівнянні з реагентними способами знезалізнення - є більш повне вилучення Феруму. Проблемою синтетичних іонообмінників є їх висока вартість, тому дослідження природних аналогів є актуальним питанням.

Клиноптилоліт Сокирницького родовища (Закарпатська область, Україна) володіє хорошими сорбційними та іонообмінними властивостями, високою термостабільністю та кислотостійкістю. Раніше проведені дослідження [1] показують можливість пониження концентрації Феруму у воді за допомогою клиноптилоліту. Метою даної роботи було провести квантово-хімічні розрахунки процесу іонообмінної сорбції Феруму на клиноптилоліті.

Для моделювання було обрано фрагмент більшої порожнини, із локалізацією Алюмінію у положенні T1, так як було показано, що саме це положення є енергетично більш вигідним у клиноптилолітах та гайлендитах [2]. Обмінні катіони Кальцію або Натрію розміщували

поблизу тетраедру  $[AlO_4]$  у більшій порожнині, таким чином, щоб забезпечити координацію по трьом атомам Оксигену (рис. 1).

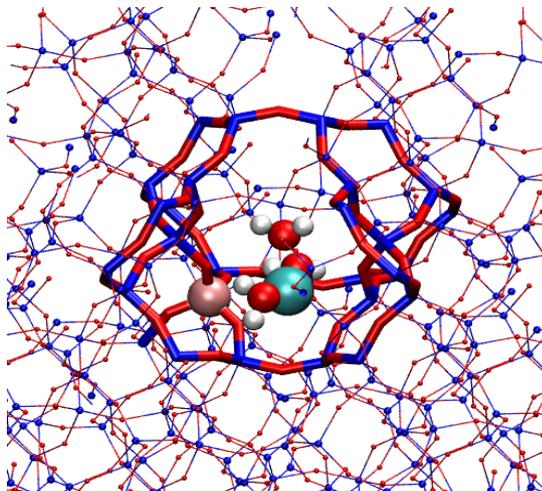
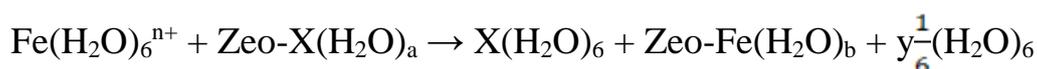


Рис 1. Фрагмент клиноптилоліту з обмінним іоном Натрію додатково координованим трьома молекулами води.

Ферум розглядався у ступені окиснення 2 та 3, крім того розглянуто можливі електронні стани кожного із іонів та продуктів сорбції (низькоспіновий стан – мультиплетність 1 у випадку  $Fe^{2+}$  та мультиплетність 2 у випадку  $Fe^{3+}$ ; високоспіновий стан – мультиплетність 5 у випадку  $Fe^{2+}$  та мультиплетність 6 у випадку  $Fe^{3+}$ ).

В якості обмінних катіонів цеоліту розглядалися  $Na^+$  та  $Ca^{2+}$ . Іони металів не зв'язаних з цеолітом розглядалися як шести гідратовані. Вода, яка може додатково сорбуватися або виділятися у процесі іонного обміну розглядалась у вигляді гексамеру. Такий вибір обумовлений необхідністю врахування кластерної структури рідкої води за звичайних умов.

Реакцію іонного обміну розглянуту в даній роботі можна представити рівнянням:



де  $n = 2$  або  $3$ ,  $X = Na^+$  або  $Ca^{2+}$ ,  $Zeo$  – комірка цеоліту,  $a = 3$  або  $4$ ,  $b = 3$  або  $4$ ,  $y = -1, 0$  або  $1$ .

Результати розрахунків свідчать, що у випадку іонів  $\text{Na}^+$ , іонний обмін можливий як у випадку  $\text{Fe}^{2+}$  так і у випадку  $\text{Fe}^{3+}$ . Тоді як у випадку обміну  $\text{Ca}^{2+}$ , енергетично вигідною є лише реакція за участю  $\text{Fe}^{3+}$ . Також, у обох випадках іонний обмін за участю  $\text{Fe}^{3+}$  є набагато більш вигідним у порівнянні із  $\text{Fe}^{2+}$ .

Розрахунки проведено з використанням програми xTB (Version 6.0.1 SAW181210) [3, 4]. Застосовано напівемпіричний метод GFN2-xTB, який базується на модифікованій теорії функціоналу густини, а саме на DFTB (Density Functional based Tight Binding) підході, що обумовлює його перевагу для моделювання систем за участю перехідних металів у порівнянні, наприклад, із методами Стюарта PM7 та PM6.

### **Література**

1. Мільович С.С., Гомонай В.І. Макаренко К.М. Сорбція іонів феруму на сокирницькому клиноптилоліті. Науковий вісник УжНУ. Сер. Хімія, 2007, 17, 99-104.
2. A. Rabdel Ruiz-Salvador, Ariel Gomez, Dewi W. Lewis, C. Richard A. Catlow, L. Marleny Rodriguez-Albelo, Luis Montero, Gerardo Rodriguez-Fuentes. Clinoptilolite-heulandite polymorphism: structural features from computer simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 1803–1813.
3. S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, J. Comput. A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block elements ( $Z = 1-86$ ). *Theory Chem.*, 2017, 13, 1989–2009.  
C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme. GFN2-xTB – an accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, 15, 1652–1671.

## **ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ НА СПЛАВІ Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>)**

Головко О. Є., Мондрусова М. С., Плясовська К.А.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
пр. Гагаріна, 72, м. Дніпро, Україна*

Створення каталітично активних анодів на основі оксидів свинцю є актуальною задачею сучасної науки. Традиційними добавками до складу діоксидносвинцевих каталізаторів є діоксиди олова та титану. Електрохімічні методи синтезу активних оксидних плівок на поверхні струмопровідних матеріалів є одними з найбільш привабливих як з погляду можливостей керування процесом синтезу, так і економічної ефективності. Але при застосуванні інертних матриць часто спостерігається розтріскування активного шару. Тому перспективним є створення матеріалів, що містять свинець, олово та титан та на поверхні якого можливо створити стійкий оксидний шар, який буде здатний відновлюватися за рахунок матеріалу основи.

Із-за того, що олово та титан мають занадто велику різницю в температурі плавлення, термічно отримати їх сплав неможливо. Але електрохімічний процес дозволяє ввести титан до складу багатокомпонентних систем. Особливий інтерес ця можливість викликає для перспективи створення каталітично активних анодів на основі свинцю. В ході роботи було одержано гальванічні олов'яні осади з включеннями TiO<sub>x</sub> в якості окремого матеріалу. Були визначені оптимальні по критеріям виходу продукту, економії електрики, вмісту титану та легкості відділення від електроду умови електролізу.

Отримання потрібного матеріалу Pb-Sn(TiO<sub>x</sub>) проходило шляхом термічного сплавлення металевого свинцю із електрохімічним сплавом Sn(TiO<sub>x</sub>) при температурі 400–450 °С при інтенсивному перемішуванні. Кількість електролітичного олова визначали гравіметрично, вона становила від 4,2 до 16,8 мас.%. Згідно зі спектрофотометричними

вимірюваннями, сплав містив до 0,3 % сполук титану у перерахунку на титан.

Анодну обробку потрійного сплаву зі вмістом  $\text{Sn}(\text{TiO}_x)$  16,8 % проводили у лужних середовищах та у присутності калію метатитанату, який, за даними попередніх досліджень, добре пасивує поверхню олова. Про поведінку свинцевого електроду в лужних електролітах відомо дуже мало, але, згідно з діаграмами фазового стану свинцю E-pH (діаграми Пурбе) при  $\text{pH} > 10$  найбільш стійкими формами в анодній області потенціалів є  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  та  $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$ . Тобто вірогідність утворення стійких оксидних сполук низька.

Було досліджено електрохімічну поведінку  $\text{Pb-Sn}(\text{TiO}_x)$ -електроду у лужних розчинах та у присутності калію метатитанату, а також порівняно ці результати з аналогічними, зареєстрованими на свинцевому та олов'яному електродах. За результатами аналізу потенціостатичних вольтамперних залежностей, зареєстрованих в лужних розчинах на електроді, який містить 16,8 %  $\text{Sn}(\text{TiO}_x)$ , виявлений максимум анодного струму при  $E = 0,85 \text{ В (н.в.е.)}$ , який відсутній на  $\text{Pb}$ -електроді. Величина цього максимуму залежить від концентрації лугу; порядок реакції за  $\text{OH}^-$  іонами становить 0,6. Додавання калію метатитанату до лужного електроліту призводить до помітної пасивації  $\text{Pb}$ -електроду, що може бути пов'язане з утворенням на поверхні електроду важкорозчинних сполук Плюмбуму та метатитанат-іонів. При анодуванні  $\text{Pb-Sn}(\text{TiO}_x)$ -електроду в лужних розчинах максимум активного розчинення плюмбуму знижується до 2,5 разів, що свідчить про значну пасивацію поверхні продуктами анодного розчинення стануму та титану. Додавання до електроліту калію метатитанату підсилює ефект пасивації.

Результати дослідження можуть бути застосовані при створенні нових сплавів на основі свинцю та олова.

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ФУРАЦИЛІНУ  
НА Ti/SnO<sub>2</sub>-АНОДІ МОДИФІКОВАНОМУ МЕТАЛАМИ  
ПЛАТИНОВОЇ ГРУПИ**

Загорулько С.Ю., Шмичкова О.Б., Гиренко Д.В., Лук'яненко Т.В.,  
Веліченко О.Б.

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»  
Україна, Дніпро*

До нового класу забруднювачів навколишнього середовища можна віднести фармацевтичні препарати (ФП), які було виявлено в стічних, поверхневих і підземних водах у всьому світі. ФП являються структурно складними речовинами стійкими до біологічної деградації. З цієї причини традиційні методи не завжди підходять для очищення стічних вод, і, отже, існує необхідність у використанні реагентних методів очистки, які часто використовують, як попередні, перед біодеградацією. Одним із перспективних методів очищення стічних вод являється поглиблене анодне окиснення сильними окисниками, що утворюються в процесі електролізу (наприклад, вільних OH<sup>•</sup>-радикалів). Анодні матеріали на основі SnO<sub>2</sub> проявляють доволі високу електрокаталітичну активність та задовільну хімічну стійкість таких покриттів, як в кислих, так і в лужних розчинах. Для збільшення електропровідності та підвищення корозійної стійкості станум (IV) оксид модифікують металами платинової групи.

У роботі встановлювали кінетичні закономірності процесу електрохімічного окиснення фурациліну на модифікованому металами платинової групи Ti/SnO<sub>2</sub>-аноді. Каталітичні покриття на підготовлену поверхню титану наносили шляхом піролізу розчину SnCl<sub>4</sub> в н-бутанолі з добавками 5 ат.% H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>×6H<sub>2</sub>O та 10 ат.% PdCl<sub>2</sub>.

Електроокиснення фурациліну проводили в комірці з розділеними іонообмінною мембраною анодним і катодним простором при  $j_a=50$  мА/см<sup>2</sup>. Площа електроду складала 2,0 см<sup>2</sup>. Конверсію водного розчину фурациліну проводили у термостатованій комірці ( $t = 20 \pm 2$  °C) з

електролітом наступного складу: фосфатний буфер (0,25 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 0,1 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) + 0,1 мМ фурациліну.

Зміну концентрації фурациліну та ароматичних проміжних продуктів його окиснення під час електролізу визначали шляхом відбору проб (об'ємом 4  $\text{cm}^3$ ) та вимірюванням оптичної щільності розчину в УФ і видимій областях (область довжин хвиль 200-570 нм). Спектри поглинання розчинів, що містять органічні речовини, були отримані з використанням спектрофотометра СФ-46.

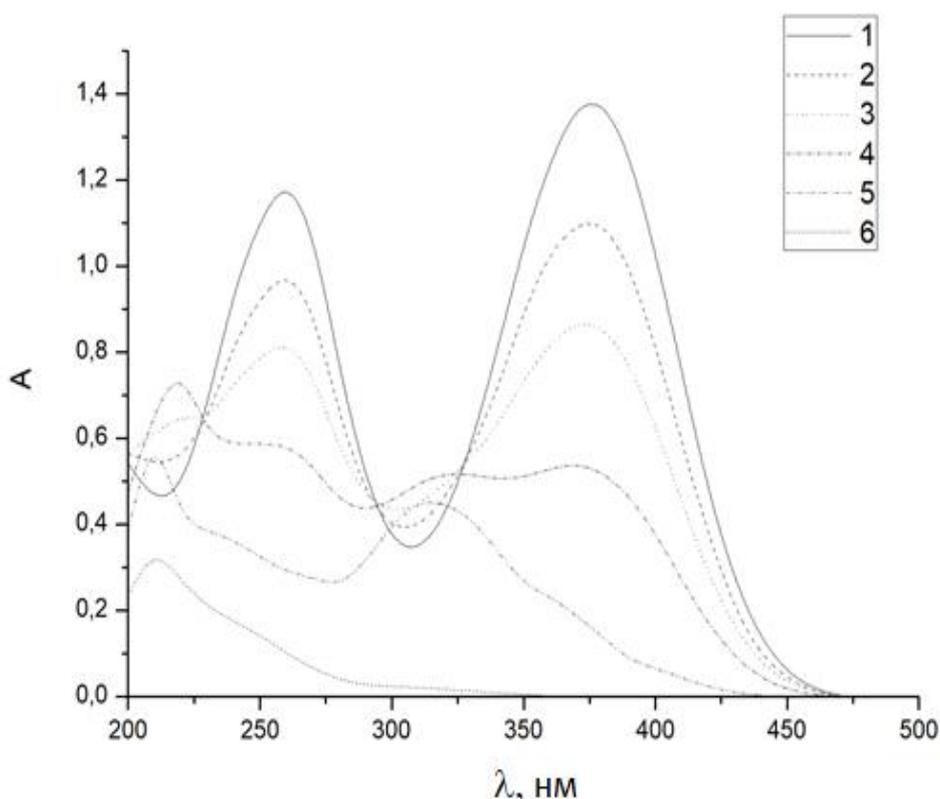


Рис. 1 Спектри поглинання розчинів з початковим вмістом фурациліну 0,1 мМ при різному часі електролізу на  $\text{Ti/SnO}_2\text{-Pt-Pd}$  - аноді,  $j_a = 50 \text{ mA/cm}^2$ . Час електролізу, год.: 1 - 0; 2-1,5; 3-3; 4-5; 5-7; 6-9.

Вихідний розчин фурациліну характеризується максимумами поглинання за 260 та 380 нм (рис. 1). На початку електролізу, спостерігаємо зниження оптичної густини максимумів поглинання, і

утворення проміжного продукту окиснення, про що свідчить поява площадки при 310-320 нм. Необхідно 5 годин для його накопичення. Подальше окиснення препарату веде до зникнення піків при 260 та 380 нм та відсутності поглинання в області 310-320 нм, що свідчить про повну конверсію фурациліну та ароматичних продуктів його окиснення до аліфатичних кислот через 7 годин електролізу.

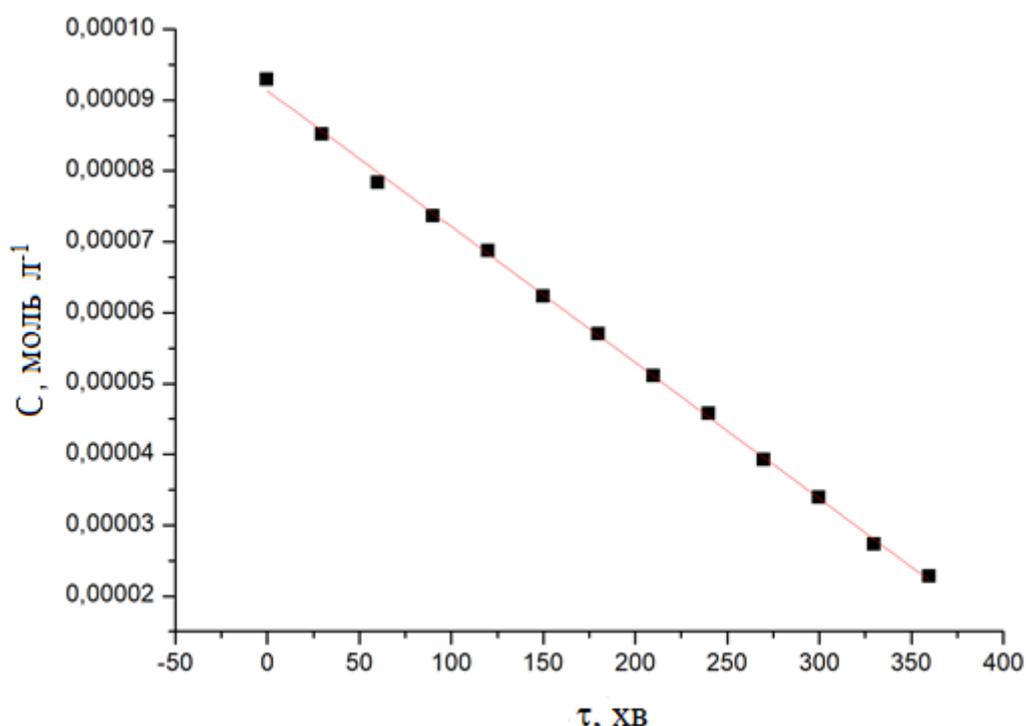


Рис. 2 Залежність концентрації розчину фурациліну від часу електроокиснення.

Характер залежності концентрації від часу (рис. 2) вказує на нульовий порядок реакції за вихідною речовиною, що свідчить про каталітичну природу процесу руйнування фурациліну. Було розраховано гетерогенну константу швидкості руйнування фурациліну, величина якої становить  $1,92 \times 10^{-7}$  моль л<sup>-1</sup> хв<sup>-1</sup>.

**КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕАКЦІЙ  
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЙОНІВ  $\text{Cu}^{2+}$  З МАЛЕЇНОВОЮ ТА  
ФУМАРОВОЮ КИСЛОТОЮ**

Фесенко Г.О., Осокін Є.С., Полонський В.А., Варгалюк В.Ф.  
*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
49010, г. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72  
e-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua*

В попередній роботі встановлено [1], що малеїнова кислота суттєво впливає на кінетику електровідновлення йонів купруму, при цьому форма хроновольтамперних кривих специфічно залежить від рівня рН. Це вочевидь говорить про те, що малеїнова кислота знаходиться в різних дисоційованих формах, і як результат може по різному вступати в реакції комплексоутворення з йонами купруму [2]. Тому необхідно з'ясувати які комплекси йонів купруму з малеїновою та її транс-аналогом – фумаровою кислотою утворюються в електролітах електроосадження міді.

В даній роботі було проведено квантово-хімічне моделювання реакцій аквакомплексів  $\text{Cu}^{2+}$  з малеїновою та фумаровою кислотою.

Оптимізація комплексів та лігандів проводилась за допомогою програми Gaussian 09 з використанням функціоналу B3LYP. Сольватаційні ефекти враховувалися за допомогою моделі поляризаційного континууму. Атоми Купруму описувались за допомоги набору Wachters+f, для атомів Карбону, Оксигену та Гідрогену використовували набір 6-311G (d,p).

Були порівняні абсолютні електронні енергії кластерів складу  $[\text{Cu}^{2+}\text{L}^z(\text{H}_2\text{O})_n](\text{H}_2\text{O})_m$  від кількості води у внутрішній координаційній сфері (рис. 1, 2, 3), де L –  $\text{H}_2\text{МК}$ ,  $\text{H}_2\text{ФК}$ ,  $\text{НМК}^-$ ,  $\text{НФК}^-$ ,  $\text{МК}^{2-}$ ,  $\text{ФК}^{2-}$ ; z – заряд ліганду; n – кількість води у внутрішній та m – у зовнішній координаційній сфері,  $m + n = 5$ .

Знайдено найстабільніші конфігурації для молекулярної форми лігандів –  $[\text{Cu}^{2+}(\text{monoH}_2\text{МК})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{ФК})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  та для дисоційованої –  $[\text{Cu}^{2+}(\text{monoHМК})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ,  $[\text{Cu}^{2+}(\text{НФК})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ,

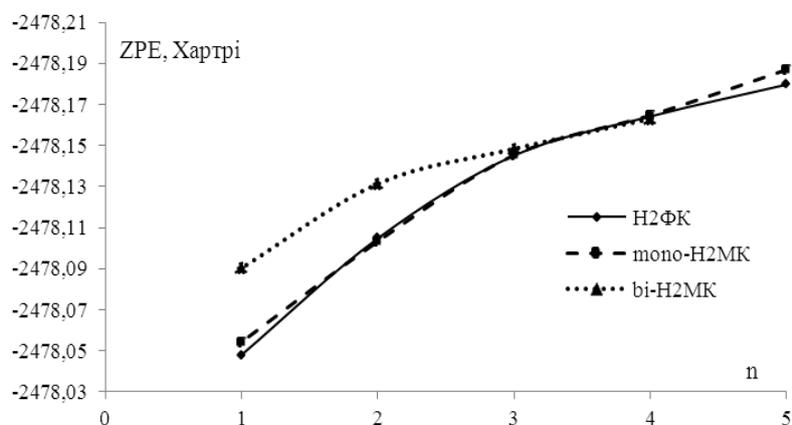


Рис. 1 – Абсолютні електронні енергії кластерів складу

$[\text{Cu}^{2+}\text{H}_2\text{МК}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_m$  від кількості води у внутрішній координаційній сфері

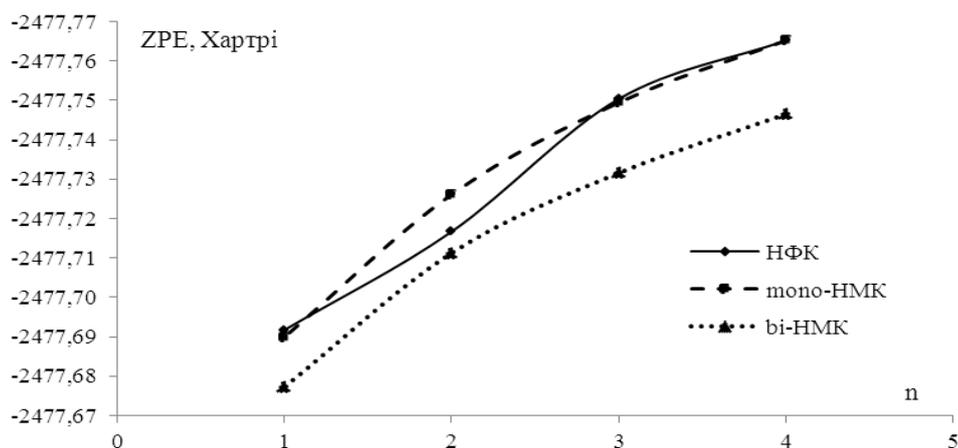
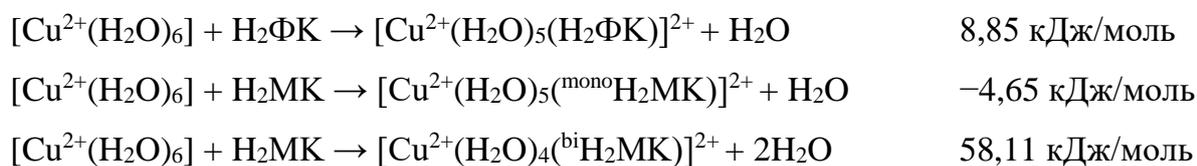


Рис. 2 – Абсолютні електронні енергії кластерів складу

$[\text{Cu}^{2+}\text{НМК}(\text{H}_2\text{O})_n]^+(\text{H}_2\text{O})_m$  від кількості води у внутрішній координаційній сфері

Було встановлено, що малеїнова та фумарова кислота в молекулярній формі не взаємодіють з йонами  $\text{Cu}^{2+}$ , що видно з енергетики наступних реакцій:



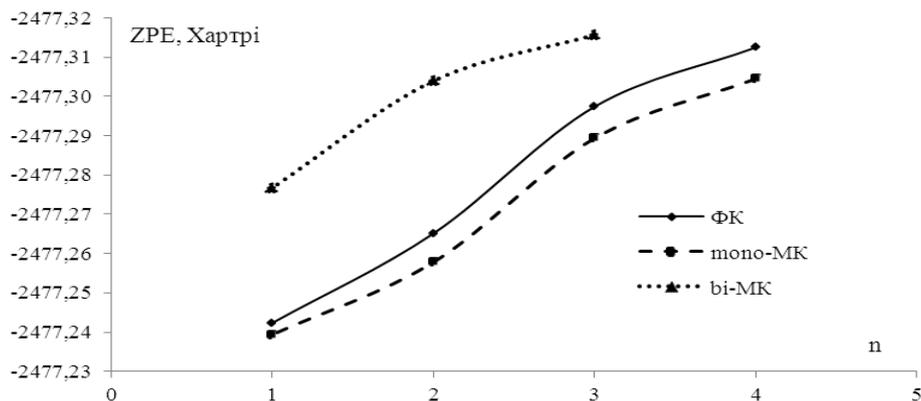
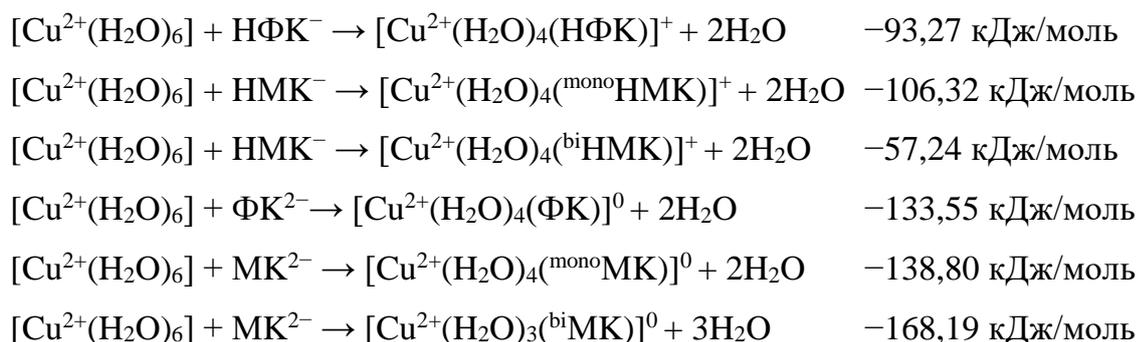


Рис. 3 – Абсолютні електронні енергії кластерів складу

$[\text{Cu}^{2+}\text{MK}(\text{H}_2\text{O})_n]^0(\text{H}_2\text{O})_m$  від кількості води у внутрішній координаційній сфері

В той же час йони  $\text{Cu}^{2+}$  можуть вступати в реакції комплексоутворення з дисоційованими формами малеїнової та фумарової кислоти:



#### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Варгалюк В.Ф. Электроосаждение меди в присутствии  $\pi$ -связывающих органических соединений / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонский, О.С. Стець, А.І. Щукін // Сучасні проблеми електрохімії. – 2015. – С. 234–235.

2. Осокін Є.С. Особливості дп-рл-зв'язування деяких похідних акрилової та малеїнової кислоти з атомами купруму в низьких ступенях окиснення / Є.С. Осокін, В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський // «Хімічні проблеми сьогодення» тез. доп. II Міжнародної наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених. – Вінниця, 2019. – С. 30.

## **ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ЙОНІВ $\text{Cu}^{2+}$ З РОЗЧИНІВ РІЗНОЇ КИСЛОТНОСТІ В ПРИСУТНОСТІ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ**

Бабенкова Л.О., Осокін Є.С., Полонський В.А., Стець Н.В.  
*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
49010, з. Дніпро, пр-т Гагаріна, 72  
e-mail: osokin@cf.dnu.dp.ua*

В попередній роботі [1], був досліджений вплив деяких ненасичених сполук, зокрема малеїнової кислоти (МК) на кінетику електровідновлення йонів  $\text{Cu(II)}$  в сильнокислому середовищі.

Метою даної роботи було дослідження процесу електровідновлення йонів  $\text{Cu}^{2+}$  в присутності МК в залежності від рівня кислотності.

Об'єктом дослідження були електроліти складу: 0,1 моль/л  $\text{CuSO}_4$ , 1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{pH} \approx 0$  (bas 1) та 0,1 моль/л  $\text{CuSO}_4$ , 1 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $\text{pH} = 2,0$  (bas 2). Концентрація МК варіювалась в межах 0,05 – 0,20 моль/л.

Були проведені поляризаційні вимірювання за допомогою потенціостата ПІ-50-1 з програматором ПР-8 в трьохелектродній комірці. Потенціодинамічні вимірювання проводились зі швидкістю розгортки потенціалу 100 мВ/с в діапазоні потенціалів від стаціонарного значення до  $-0,4$  В для розчину bas 1 і до  $-0,7$  В для розчину bas 2. Електрод порівняння – хлоридсрібний.

Встановлено, що введення в електроліт bas 1 малеїнової кислоти з концентрацією 0,1 моль/л, практично не змінює вигляд та висоту вольтамперограми (рис. 1). У разі підвищення концентрації МК до 0,2 моль/л спостерігається незначне зниження висоти піку, вірогідно, пов'язане з адсорбцією добавки на електроді. Можна припустити, що молекулярна форма малеїнової кислоти, яка домінує в сильнокислому розчині, не є електроноактивною.

Для визначення впливу на електровідновлення йонів  $\text{Cu(II)}$  дисоційованої форми МК, були проведені поляризаційні вимірювання в сульфатнокислому розчині при  $\text{pH} = 2,0$  (рис. 2).

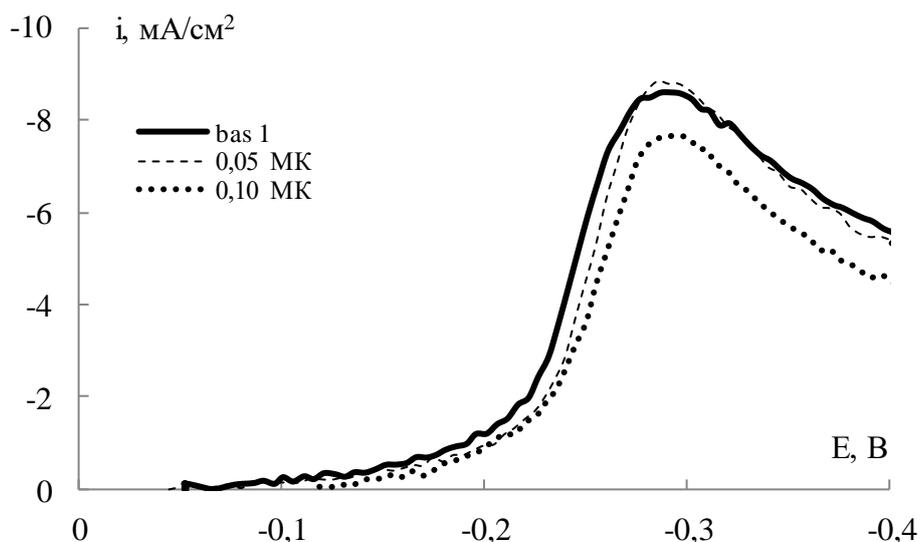


Рис. 1 –  $i, E$ -залежності, отримані в розчині 0,1 М  $\text{CuSO}_4$ , 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з добавками малеїнової кислоти

Після введення в розчин МК в концентраціях 0,05 моль/л та 0,10 моль/л спостерігалось роздвоєння піку з утворенням плато на ділянці потенціалів від  $-0,2$  В до  $-0,3$  В. Другий пік зміщувався до більш від'ємних потенціалів ( $-0,45$  В). Такий характер дії добавки на електродний процес свідчить про наявність проміжної хімічної реакції комплексоутворення йонів  $\text{Cu}^+$  з дисоційованою формою МК, що узгоджується з даними квантово-хімічного моделювання [2, 3].

Після підвищення концентрації МК до 0,20 моль/л роздвоєння вольтамперограми залишається, а її висота зменшується. Причиною цього, в сульфатнокислому розчині, може бути блокування поверхні електроду адсорбованою МК, як у випадку з акрилонітрилом [4]. Для подальших досліджень планується провести: – розрахунки йонних рівноваг в розчинах 0,10 М  $\text{CuSO}_4$  з різним вмістом малеїнової кислоти і різною кислотністю; – поляризаційні вимірювання в розчинах bas 1 та bas 2 ( $\text{pH} = 2-3$ ) з концентраціями МК від 0,01 моль/л до 0,05 моль/л для визначення природи піків на кривих (рис. 2).

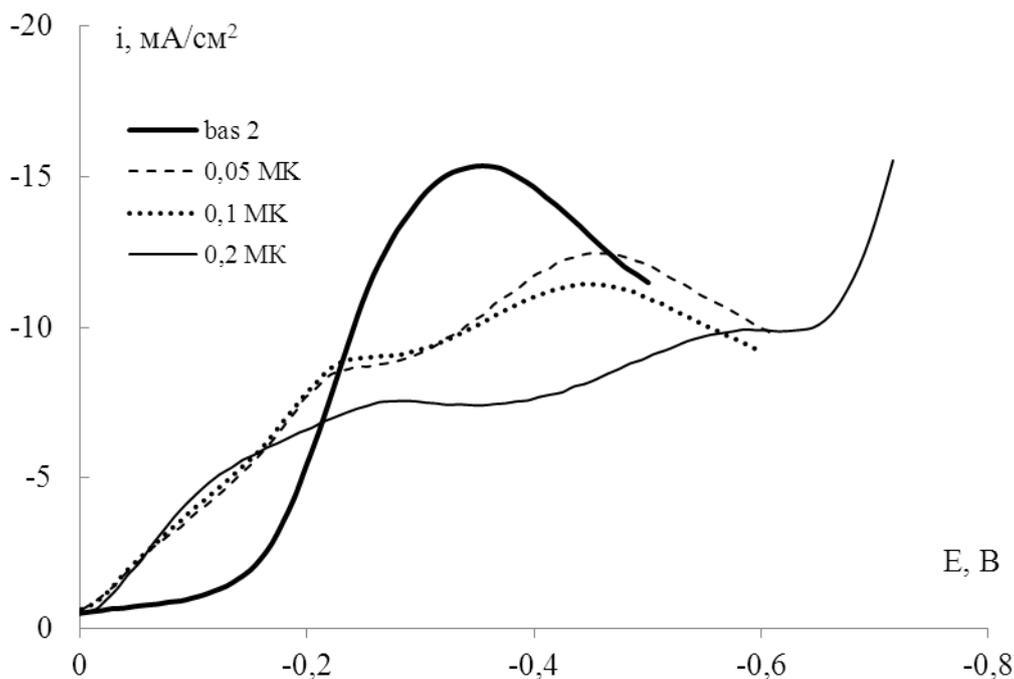


Рис. 2 –  $i, E$ -залежності, отримані в розчині  $0,1 \text{ M CuSO}_4$ ,  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  з добавками малеїнової кислоти

#### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Варгалюк В.Ф. Электроосаждение меди в присутствии  $\pi$ -связывающих органических соединений / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонский, О.С. Стець, А.І. Щукін // Сучасні проблеми електрохімії. – 2015. – С. 234–235.
2. Осокін Є.С. Квантово-хімічне моделювання електрохімічних процесів за участі йонів Купруму в присутності малеїнової кислоти / Є.С. Осокін, І.А. Щукін, О.С. Крамська // Тез. доп. XIV Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. – Дніпропетровськ, 2016. – С. 89.
3. Osokin E.S. Quantum-chemical analysis of electrochemical processes involving copper ions and maleic acid / E.S. Osokin, A.I. Shchukin, V.A. Polonskyu, O.R. Posudiiievskya // «Сучасні науково-технічні дослідження у контексті мовного простору» Тез. доп. Регіональної науково-практичної конференції молодих учених та студентів. – Дніпро, 2017. – С. 35–36.
4. Вплив акрилонітрилу на електродні процеси за участі катіонів купруму / В.Ф. Варгалюк, В.А. Полонський, О.С. Крамська, А.І. Щукін // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2015. – Т. 23. – №10. – С. 22–26.

**СКЛАД ТА МОРФОЛОГІЯ МІКРОПОРОШКІВ, ОТРИМАНИХ ЦЕМЕНТАЦІЄЮ З РОЗЧИНІВ КУПРУМ(II) СУЛЬФАТУ В ПРИСУТНОСТІ АКРИЛОВОЇ ТА МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТ**

Артюкова Ю.В., Осокін Є.С., Стець Н.В., Полонський В.А.,  
Варгалюк В.Ф.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара*

Мікродисперсні порошки металів, а також їх оксидів широко застосовуються у промисловості у якості каталізаторів із розвинутою поверхнею, для виготовлення складних деталей за технологією порошкової металургії тощо [1, 2]. Способи отримання таких порошків визначаються природою металу, тобто його фізичними та хімічними властивостями. Серед методів отримання мідних мікродисперсних порошків можна виділити хімічне відновлення більш активним металом, або цементацию. Цей спосіб доволі простий, швидкий і дешевий, але потребує наявності активного металу (наприклад, цинку) у порошкоподібному стані.

У попередніх дослідженнях [3, 4] було показано, що під час електрохімічного формування мідних осадів із сульфатнокислих розчинів, що містять органічні речовини з подвійними зв'язками (акрилову кислоту чи акриламід) у кількості, пропорційній вмісту катіонів  $\text{Cu}^{2+}$ , катодний осад міді може містити певну кількість електронеактивного компонента. Встановлено, що за рахунок вінільного фрагменту такі органічні речовини утворюють з іонами  $\text{Cu}^+$  стійкий  $\pi$ -комплекс, який не розпадається і хімічно не змінюється в ході перебігу катодного процесу та вбудовується в структуру кристалів міді під час їх росту. За таких умов формуються композитні металоорганічні осади, які можуть стати перспективними при розробці матеріалів, що мають бактерицидну або каталітичну дію.

Викликало певний інтерес перевірити, чи буде акрилова кислота та її похідні аналогічно впливати на структуру мідних дисперсій під час хімічного відновлення.

Для отримання мідних порошків використовували насичений розчин купрум(II) сульфату, додатково очищений перекристалізацією за методикою [4]. Кількість введеної органічної добавки дорівнювала кількості речовини  $\text{CuSO}_4$  в розчині (0,024 моль). Просіяний порошок чистого цинку додавали невеликими порціями при активному перемішуванні і невеликому нагріванні до отримання слабого забарвлення розчину. Отримані мідні порошки фільтрували на воронці Бюхнера, промивали дистильованою водою, спиртом та висушували.

Порошки, отримані з чистого розчину купрум(II) сульфату та в присутності акрилової чи малеїнової кислот суттєво відрізнялись один від одного. Їх морфологію досліджували методом електронної мікроскопії з використанням растрового електронного мікроскопа марки РЕМ-106И при збільшеннях від 100 до 5000 разів.

Оскільки до складу мікропорошків входили оксиди  $\text{Cu}_2\text{O}$  та  $\text{CuO}$ , а також органічні речовини, було проведено кількісний аналіз на вміст основного компонента – Купруму. Використано методику комплексонометричного титрування розчинів, які містять йони  $\text{Cu}^{2+}$  [6]. Похибка методики визначалась шляхом контрольного аналізу промислового порошку міді чистотою 99,95% і склала 1,5%.

Для проведення термічного аналізу отриманих мікропорошків використано DERIVATOGRAPH-1000 (фірма MOM, Угорщина). Еталон –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отримано DTA, DTG та TG залежності. Швидкість розгортки температури  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$  в діапазоні від  $20^\circ\text{C}$  до  $850^\circ\text{C}$ . Маса наважок від 145 до 300 мг.

Дисперсійний аналіз отриманих мідьвмісних мікропорошків було проведено методом седиментації в гравітаційному полі за методом Цюрупи [7]. Седиментацію порошків проводили у 50% (мас.) водному розчині гліцерину. Седиментаційні криві лінеаризували у координатах  $t/m$  від  $t$ . Кутовий коефіцієнт нахилу отриманих прямих – це величина

обернена до  $Q_m$  (маса порошку, яка осідає за нескінченний час), а коефіцієнт зсуву –  $t_0/Q_m$ , де  $t_0$  – половинний час седиментації. Використовуючи вказані параметри розраховували диференційні криві розподілу часток, мінімальний, максимальний та найбільш імовірний радіуси частинок.

В результаті проведеної роботи з'ясовано, що шляхом цементації цинком розчину купрум(II) сульфату з добавками акрилової чи малеїнової кислот утворюються порошки різного складу і морфології. Так, порошок, отриманий з розчину купрум(II) сульфату без добавок містить 89,7% Купруму переважно у вигляді металічної міді з невеликим вмістом оксидів  $Cu_2O$  та  $CuO$ . Він складається з округлих частинок розміром 10–20 мкм, які сформовані агрегованими фрагментами діаметром близько 1 мкм. Порошок, отриманий у присутності акрилової кислоти містить 79,9% Купруму. В його складі велика кількість оксиду  $Cu_2O$ . Складається з частинок розгалуженої форми різних розмірів, які сформовані більш дрібними частками розміром близько 1 мкм. Також виявлено, що під час цементації міді цинком у присутності малеїнової кислоти формується мікропорошок зеленого кольору, що містить 39,7% Купруму. Він є однорідним і високодисперсним ( $r_n = 4,5$  мкм). До складу порошку входять стійкі комплекси  $Cu(I)$  з малеїновою кислотою, які руйнуються лише під час нагрівання за температури вище  $130^\circ C$ .

Проведені нами раніше мікробіологічні дослідження електрохімічно отриманих мідних мікропорошків показали можливість їх використання в якості антибактерицидних препаратів [8]. Тому перспективним може бути використання з такою метою і мікропорошків, отриманих методом цементації.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Кунтий О. І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів / О. І. Кунтий. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка». – 2008. – С. 208.
2. Тесакова М. В. Электрохимическое осаждение, физико-химические свойства и практическое применение ультрадисперсных порошков меди и ее оксидов: автореф. Дис. ...канд.тех.наук: спец. 05.17.03. «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» / М.В.Тесакова. – Иваново, 2008. – 16 с.
3. Варгалюк В. Ф. Вплив акрилової кислоти на властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатних розчинів / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, А. І. Щукін // Вісник Дніпропет. ун-ту. Серія «Хімія». – 2012. – Т.20, № 3/1. – С. 15–18.
4. Варгалюк В. Ф. Структура та властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, О. К. Балалаєв // Укр. хім. журн. – 2013. – Т.79, №3. – С. 51–58.
5. Карякин Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов – М.: Химия, 1974. – С. 237.
6. Котик Ф. И. Ускоренный контроль электролитов, растворов, расплавов: справочник. // Ф. И. Котик. – М.: Машиностроение, 1978. – 191 с.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. – М.: Химия. – 1986. – С. 81–89.
8. Варгалюк В. Ф. Мікробіологічні властивості дисперсії на основі міді, отриманої катодним осадженням в присутності акрилової кислоти / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, Н. В. Стець, А. І. Щукін // Вісник Дніпропет. ун-ту. Серія «Хімія». – 2014. – Т.22, вип 2. – С. 47–51.

## **ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ**

### **КОМПОЗИЦІЙНОГО ПОРИТТЯ Co-TiO<sub>2</sub>**

Курасова Ю.Д., Васюкова А.С., Борщевич А.О., Борщевич Л.В.  
*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
вул. Козакова, 22, 16-й корпус*

Швидкий розвиток радіоелектроніки, приладобудування, засобів автоматизації і зв'язку висуває все жорсткіші вимоги до експлуатаційних характеристик і підвищення терміну служби апаратури. Значне місце під час дизайну або конструювання різноманітних пристроїв посідають функціональні гальванічні покриття, властивості яких удосконалюють шляхом формування тонкошарових електролітичних сплавів. Останнім, порівняно з покриттями індивідуальними металами, притаманні вищі корозійна і зносостійкість у поєднанні з магнітними та іншими фізико-хімічними та фізико-механічними характеристиками.

Кобальт має унікальний, набір властивостей, що робить цей метал незамінним, в деяких областях нової техніки. Зокрема, інтенсивно розвиваються напрямки, пов'язані зі створенням надсильних постійних магнітів, пристроїв магніту для запису і зберігання цифрової інформації, радіопоглинаючих матеріалів, мініатюрних літій-іонних батарей, промислових каталізаторів, пристроїв мікротехніки, медичних діагностичних приладів.

Отримати якісні тонкі кобальтові електролітичні покриття можна тільки з'ясувавши закономірності і механізм протікання як основних, так і супутніх електрохімічних процесів. Останнім часом у гальванотехніці найчастіше використовують композиційні металічні покриття, зокрема на основі кобальту. Для одержання таких покриттів використовують пірофосфатні електроліти.

Все вище зазначене визначає актуальність даного дослідження, метою якого є розробка електроліту для електроосадження сплаву Co-TiO<sub>2</sub>,

дослідження його стійкості в залежності від кислотності середовища та можливостей його використання для одержання композиційних покриттів.

Аналіз літературних джерел [1-4] показав, що актуальними є дослідження умов одержання композиційних покриттів кобальту з різними d-металами та їх оксидами, а саме нікелем, молібденом, вольфрамом, залізом, титан(IV) оксидом. Оксид останнього як правило вводився до розчину електроліту у дрібнодисперсному стані. За результатами досліджень, проведених науковцями кафедри, було встановлено, що при електроосажденні олова із розчинів, що містять добавки титанату(IV) лужного металу, осади містили у своєму складі титан(IV) оксид. Тому цікавим було дослідити можливість одержання композиційного покриття Co-TiO<sub>2</sub> із електроліту, який містив би розчинну сіль титану.

Відомо, що одними із розчинних сполук Титану є титанати(IV) лужних металів, які стійкі у дуже лужних середовищах, а розчинні солі кобальту(II) навпаки стійкі в кислих середовищах. Для отримання композиційних покриттів Co-Ti слід розробити електроліт, в якому б були стійкими, не утворювали осад, сполуки Co(II) та Ti(IV). На підставі аналізу літературних джерел було встановлено що кобальт(II) може існувати у лужному середовищі не утворюючи гідроксидів, якщо його зв'язати в пірофосфатний комплекс [5].

З пірофосфатних електролітів вдається осаджувати багато металів при різних умовах, що є перевагою при формуванні багатошарових структур. Крім того електролітичне осадження кобальту досліджено недостатньо, а стосовно механізму розряду пірофосфатних комплексів кобальту зроблені лише загальні припущення.

Нами був виготовлений розчин кобальт(II) пірофосфату, для цього приготовлені насичені розчини натрій пірофосфату та кобальт(II) сульфату. Як було встановлено із літературних джерел [5] у пірофосфатному комплексі співвідношення концентрацій йонів Co<sup>2+</sup> до

пірофосфат-аніонів дорівнює 1:2. Крім того розчин електроліту повинен містити надлишок натрій пірофосфату. Після змішування компонентів у розчині утворюється пірофосфатний комплекс кобальту  $[\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$  з концентрацією 0,06 моль/л, на що витрачається 0,12 моль/л натрій пірофосфату, а 0,1 моль/л  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  залишається вільним. При додаванні початкових порцій натрій пірофосфату до розчину кобальт сульфату випадає синій осад, який при подальшому додаванні пірофосфату зникає, утворюється розчин, що має інтенсивно фіолетове забарвлення. Величину рН доводили до необхідного значення розчином 1-молярної сульфатної кислоти або 0,5-молярним розчином натрій гідроксиду.

Був виміряний спектр поглинання отриманого розчину. Порівнюючи його характер з літературними даними [6], було встановлено, що виготовлений розчин дійсно містить пірофосфатний комплекс кобальту(II). Максимум світлопоглинання відповідає довжині хвилі 567 нм.

Нами була досліджена стабільність отриманого розчину кобаль(II) пірофосфату в залежності від кислотності середовища. Для цього проведено потенціометричне титрування фонового (0,22 моль/л  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) та робочого електроліту 0,06 моль/л  $[\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$  та 0,1 моль/л  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . При титруванні розчину  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  розчином 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  рН спочатку швидко знижується приблизно на одиницю, а при подальшому додаванні кислоти спостерігається більш полого ділянка. При цьому в розчині починає утворюватись білий кристалічний осад, кількість якого поступово зростає. При додаванні 9,7 мл кислоти на кривій титрування спостерігається різкий перегин, який відповідає введенню еквімолярних кількостей речовин сульфатної кислоти та пірофосфату, тобто формально відповідає утворенню натрій дигідрогенпірофосфату. Збільшення кількості кислоти приводить до більш повільної зміни рН; на цій ділянці кривої титрування осад, що спочатку утворився, розчиняється. При додаванні розчину

сульфатної кислоти в кількості 20 мл і більше весь пірофосфат формально знаходиться в протонізованій формі.

Крива титрування пірофосфатного комплексу кобальту має аналогічну форму. При титруванні розчину  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  розчином 0,5М NaOH рН швидко зміщується в лужний бік, зовнішньо розчин не змінюється. При титруванні розчину, що містить 0,06 М  $\text{CoSO}_4$  + 0,22 М  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  розчином NaOH спостерігається утворення рясного синього осаду кобальт гідроксиду. Цьому процесу на потенціометричній кривій відповідає протяжне плато. Точка перегину на кривій відповідає введенню двох молей KOH на один моль  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , тобто завершенню утворення  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . У надлишку NaOH осад не розчиняється.

Аналіз кривих потенціометричного титрування показав, що область стійкості пірофосфатного комплексу кобальту при 20°C лежить в інтервалі рН=8,7–11,6.

Було проведено потенціометричне титрування розчину натрій метатитанату розчином сульфатної кислоти, за результатами якого встановлено, що він є стабільним в області рН=11–14. Результати потенціометричного титрування пірофосфатного електроліту розчином 0,1 М метатитанату, показали, що при рН=11,6 утворюється осад гідроксидних сполук  $\text{Co}(\text{II})$ . На підставі проведених досліджень можна стверджувати, що отримати стабільний пірофосфатний електроліт для електроосадження композиційного покриття  $\text{Co-TiO}_2$  у такий спосіб неможливо. Тому ми використали для подальших досліджень електроліт, що містить кобальт(II) сульфат та дрібнодисперсний  $\text{TiO}_2$ , аналогічний складу розчинів, що використовувались для електроосадження подібного покриття на основі нікелю [7]. Проведений дисперсійний аналіз порошку діоксиду титану показав, що середній розмір його частинок складає 3 мкм. Електроліт мав наступний склад: 1,0М  $\text{CoSO}_4$ , 0,3 М NaCl, 0,7М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 4 г/л  $\text{TiO}_2$ . Електровідновлення проводили на

платиновому електроді при постійному перемішуванні (продуванням кисню). Отримали вольтамперні залежості, які мають 2 характерні ділянки в областях потенціалів:  $-0,2 \div (-0,4)$  та  $-0,4 \div (-0,9)$  В. При чому перша хвиля співпадає з характерною хвилею у електроліті за відсутності діоксиду титану. Висота другої хвилі в розчинах за наявності оксиду титану(IV) та його відсутності дещо відрізняються.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Cesiulis H. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from pyrophosphate solutions / Henrikas Cesiulis, Andrius Budreika // Materials science (Medžiagotyra). – Vol. 16, №. 1. – 2010. – P. 52–56.
2. Abdel Hamid Z. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants / Z. Abdel Hamid // Materials Letters. – №57. – 2003. – P.2558–2564.
3. Gheorghe Nemțoi. The Voltammetric Characterization of the Electrodeposition of Cobalt, Nickel and Iron on Gold Disk Electrode / Gheorghe Nemțoi, Horia Chiriac, Oana Dragoș, Mircea-Odin Apostu, Doina Lutic // ACTA CHEMICA IASI. – №17. – 2009. P.151–168.
4. El-Feky H. E. The magnetic properties of Co-Mo-S coatings by electrodeposition / H. E. El-Feky // African Journal of Pure and Applied Chemistry. – Vol. 5(3). – 2011. – P.47–52.
5. Красиков А.В. Влияние состава пирофосфатного электролита на кинетику электроосаждения кобальта / А.В. Красиков, В.Л. Красиков // Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии. – 2009, Т.82. – Вып. 5. – С. 792-796.
6. Рогачёва М.Ф. Исследование состава пирофосфатных комплексов кобальта и свинца в отработанных электролитах и промывных водах / М.Ф. Рогачёва, Н.Г. Моисеенко, О.А. Суржко // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2010, № 5. – С. 99-102.
7. Скар Ю.Є. Електроосадження металів рудини феруму, сплавів та композитів на їх основі із метилсульфонатного електроліту / Ю.Є Скар. Дис. на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук, спеціальність 02.00.05 – електрохімія. – Дніпро – 2019. – 401 с.

**ТЕТРАФЛУОРОБОРАТНИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ  
ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КАТІОНІВ КОБАЛЬТУ(II)**

Курасова Ю.Д., Єщенко В.М., Борщевич А.О., Борщевич Л.В.

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
вул. Козакова, 22*

Сполуки кобальту представляють особливий інтерес, тому що з трьох основних феромагнітних металів: заліза, нікелю і кобальту останній має найвищу точку Кюрі, тобто температуру, при якій метал втрачає властивість бути магнітом [1]. Кобальт в нанорозмірному стані володіє сильними магнітними властивостями, які є основою всіх напрямків його прикладного використання [2]. Оскільки магніти використовують в найрізноманітніших умовах, в тому числі і при досить високих температурах, тому кобальт став найважливішим компонентом магнітних сталей.

Хоча природа магнетизму мало вивчена, кобальт активно застосовується в створенні електротехнічних і обчислювальних пристроїв. Основні його застосування лежать області створення електродвигунів і генераторів, систем зберігання та передачі інформації.

У літературі кінетичні залежності катодного осадження кобальту вивчені недостатньо. Головним чином вивчаються процеси гідро електрометалургійної переробки цього металу. Водночас, не вивчені умови одержання порошків кобальту і його оксидів електролізом з електролітів, отриманих фізико-хімічною переробкою вторинної кобальтовмісної сировини. Викликає інтерес вивчення механізму розряду іонів кобальту з мало концентрованих розчинів, впливу на кінетичні параметри електродних реакцій компонентів електроліту.

Як відомо, електровідновлення катіонів Co (II) з водних розчинів відбувається через ряд стадій за участю комплексних іонів різного складу.

Структура цих іонів значно впливає на кінетику і механізм процесу електровідновлення  $\text{Co}$ .

Для моделювання комплексів  $\text{Co}^{2+}$  з різним складом внутрішньої координаційної сфери слід використовувати в якості вихідного такий розчин, який містив би тільки аквакомплекси  $\text{Co}$ . Такими розчинами можуть бути нітрат і тетрафлуороборат  $\text{Co}$ . Однак, відомо, що нітрат-іони при електровідновленні проявляють електрохімічну активність, тому нітратні розчини недоцільно використовувати для вивчення впливу складу електроліту на кінетику електровідновлення іонів  $\text{Co}$ .

Оскільки препаративний тетрафлуороборат кобальту відсутній, слід було його синтезувати для подальшого використання в електрохімічних дослідженнях. Провівши літературний огляд, нам не вдалося знайти жодної методики синтезу цієї сполуки. Тому ми спробували розробити методику виготовлення тетрафлуороборатного електроліту для подальших електрохімічних досліджень.

Отримати  $\text{Co}$  тетрафлуороборат можна при взаємодії тетрафлуороборатної кислоти з карбонатом  $\text{Co}$ .

За реакцією обміну, наведеною на слайді, отримали осад основної солі кобальт(II) карбонату. Свіжоосаджений осад промивали дистильованою водою. Потім відмитий осад розчиняли у мінімальній кількості тетрафлуороборатної кислоти до припинення виділення бульбашок газу. Орієнтовна кількість кінцевого продукту визначалася за кобальт(II) нітратом, із якого одержували кобальт карбонат

Для отримання кристалічного кобальт тетрафлуороборату одержаний його розчин випарували на електричній плитці до утворення на поверхні розчину кристалічної плівки. Одержану суміш охолодили і поставили у ексікатор, заповнений концентрованою сульфатною кислотою. Після тривалого висушування отримали кристали кобальт тетрафлуороборату, червоного кольору.

Слід зазначити, що для отримання електроліту для кобальтування можна було використовувати розчин тетрафлуороборату, одержаний при безпосередньому розчиненні карбонату у тетрафлуороборатній кислоті. Отриманий розчин кількісно перенесли в мірну колбу на 500 мл і довели до мітки бідистильованою водою. Був виміряний спектр поглинання отриманого розчину (рис.1). Спектр має такий же вид, як і для кобальт(II) сульфату, з максимумом світлопоглинання при 510 нм. Отже можливе пряме спектрофотометричне визначення концентрації солі. Була використана серія стандартних розчинів на основі  $\text{CoSO}_4$  за якими був побудований калібрувальний графік.

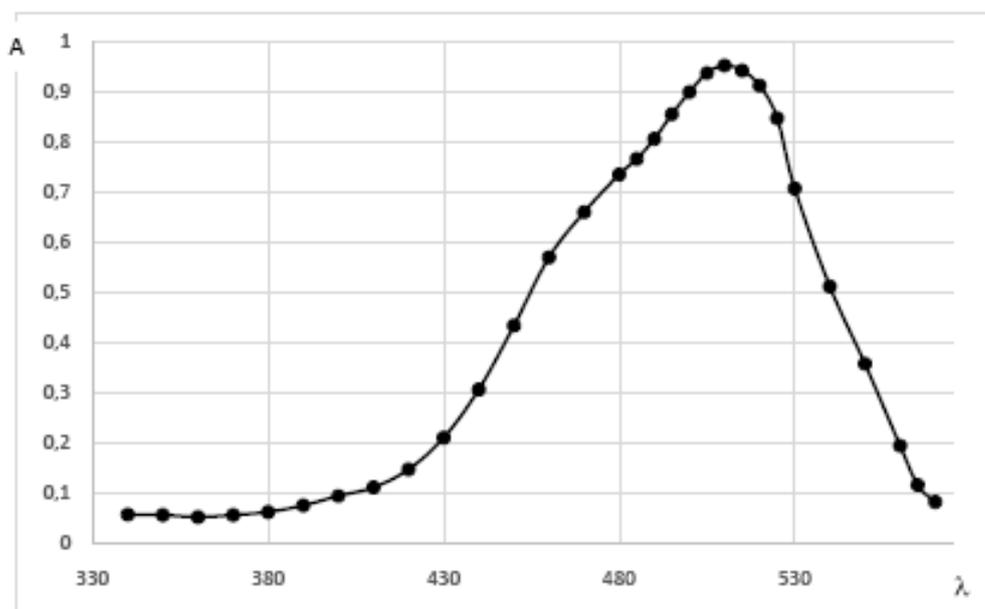
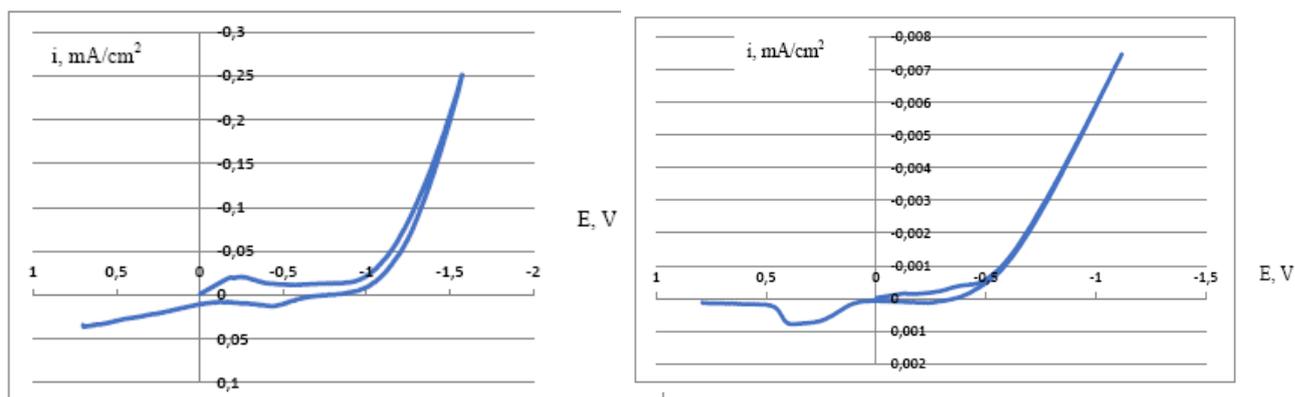


Рисунок 1 – Спектр поглинання розчину  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$

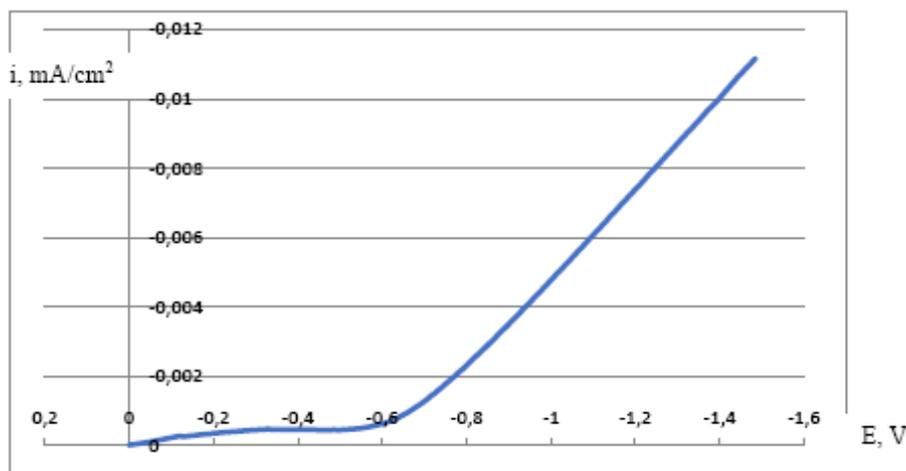
Була досліджена електрохімічна активність синтезованої нами сполуки. Для цього приготували електроліт, що містить 0,1 моль/л  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$  та 1 моль/л  $\text{NaBF}_4$ . Натрій тетрафлуороборат одержували за реакцією нейтралізації. В цьому розчині були виміряні циклічні вольтамперограми (ЦВА) на платиновому (рис. 2а), золотому (рис. 2б) та мідному електродах (рис. 2в).

Як видно із (рис. 2) катодна гілка вольтамперограми має дві характерні ділянки: 1) при потенціалі  $-0,2\text{В}$ , що відповідає реакції виділення водню; 2) при потенціалах  $-0,5\div(-1,0)\text{ В}$ , що відповідає відновленню катіонів кобальту(II). При більш високих катодних потенціалах (від  $-1\text{В}$ ) на потенціометричній залежності спостерігається різке зростання швидкості процесу, що пов'язано з інтенсивним виділення водню. На вольтамперограмах, виміряних на золотому та мідному електродах, зникає характерна хвиля виділення водню ( $E=-0,2\text{В}$ ). Крім того зменшується область потенціалів, за яких ймовірно відбувається відновлення катіонів кобальту(II): на золотому електроді область зменшується до  $-0,5\text{ В}$ , для мідного – до  $-0,6\text{ В}$ .



а

б



в

Рисунок 2 – Циклічна вольтамперограма, виміряна у розчині складу 0,1 М  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ , 1М  $\text{NaBF}_4$ , рН=2 на електродах: а) платиновому; б) золотому; в) мідному

При порівнянні отриманої вольтамперограми з аналогічною залежністю, виміряною в хлоратнокислому електроліті (рис. 3), можна спостерігати ряд відмінностей. В хлоратному розчині можна спостерігати три характерні хвилі. Перша хвиля в області потенціалу -0,5В, друга – близько -0,8В і третя – при потенціалі -1,3В. Наявність 2-ї та 3-ї хвилі на катодній вольтамперограмі свідчить про те, що процес електровідновлення катіонів кобальту(II) відбувається стадійно. Можна побачити, що в тетрафлуороборатному розчині пік виділення водню з'являється раніше ніж у хлоратному електроліті.

Таким чином, виготовлений розчин на основі  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$  може бути в подальшому використаний для дослідження кінетики електровідновлення гексааквакомплексів  $\text{Co}^{2+}$ .

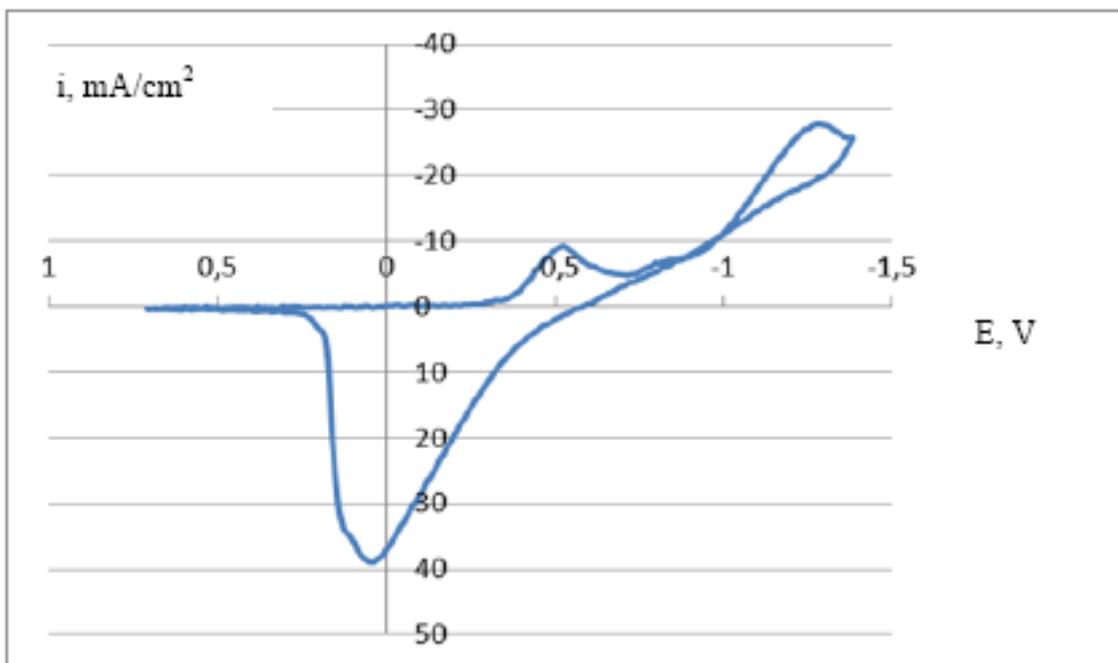


Рисунок 3 – Циклічна вольтамперограма, виміряна на платиновому електроді у розчині складу: 0,1 М  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ , 1М  $\text{NaClO}_4$ , pH=2

Таким чином, в даній роботі біла розроблена методика синтезу кристалічного кобальт(II) тетрафлуороборату із кобальт(II) карбонату.

На підставі спектрофотометричного дослідження встановлено, що розчин кобальт(II) тетрафлуороборату містить гексааквакомплекси  $\text{Co}^{2+}$ .

Показано, що електроліти на основі тетрафлуороборату можуть бути використані для досліджень кінетичних особливостей електровідновлення гексааквакомплексів кобальту(II).

### Література

1. Мишин Д.Д. Магнитные материалы / Д.Д. Мишин. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
2. Caffarena V.R. Magnetic behavior of electrodeposited cobalt nanowires using different electrolytic bath acidities / V.R. Caffarena, A.P. Guimaraes, W.S.D. Folly, E.M. Silva, J.L. Capitanéo // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V.107 – P. 297–304.

**СЕКЦІЯ**  
**ХАРЧОВА ХІМІЯ ТА СУЧАСНІ**  
**ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ**

**Керівник:** Колісниченко Тетяна Олександрівна, зав. каф. харчових технологій ДНУ, к.т.н., доцент

**Секретар:** Вієнко Олексій Юрійович, асистент каф. харчових технологій ДНУ

## **ЗАКОНОМІРНОСТІ ДЕСОРБЦІЇ СПЕЦИФІЧНО АДСОРБОВАНИХ АНІОНІВ НА ПОВЕРХНІ ОКСИГІДРОКСИДУ ТИТАНУ**

*Дубенко А. В., Ніколенко М. В., Куцевол А. Є.*

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
49005, Дніпро, пр-т Гагаріна, 8*

Харчовий барвник E171 (діоксид титану) в якості відбілювача застосовується при промисловому виготовленні сухого молока, деяких видів швидких сніданків, жувальної гумки, рибних виробів, кондитерської глазури та ін.. Склад барвника E171 обумовлений способом його одержання. В Україні діоксид титану виробляють з ільменітового концентрату за допомогою сульфатного методу.

Очевидно, що для отримання конкурентного хімічно чистого (харчового) діоксиду титану необхідно знизити його собівартість, що можливо за рахунок інтенсифікації стадії його хімічної очистки, іменованої у виробництві як стадія «білої» фільтрації. Відомо, що після гідролізу солей титанілсульфату утворюється суспензія гідратованого діоксиду титану (ГДТ), в якій в розчиненому стані знаходяться мікродомішки солей заліза, алюмінія і безлічі різних металів, які були в титановмістній сировині. Значні кількості солей і сульфатної кислоти адсорбуються на поверхні ГДТ, що не дозволяє отримати якісний двоокис титану. Відмивання ГДТ від таких домішок проводиться за допомогою багаторазової репульпації в чистій воді з подальшою декантацією, згущенням і фільтрацією.

Очевидно, що одержання хімічно чистого діоксиду титану можливо тільки в результаті контролювання процесу перерозподілу небажаних домішок між осадам ГДТ та розчином реакційного середовища на всіх стадіях синтезу: від осадження гідроксиду до фільтрації і його промивання надлишком води.

Тому, мета наших досліджень полягала у встановленні закономірностей і технологічно доцільних умов відмивання гідратованого діоксиду титану від домішок сторонніх електролітів. Для вирішення цих завдань нами проведено ряд експериментальних досліджень, направлених на визначення закономірностей адсорбції токсичних сполук на поверхні ГДТ.

На першому етапі наших досліджень ми проаналізували закономірності процесу осадження оксигідроксиду титану.

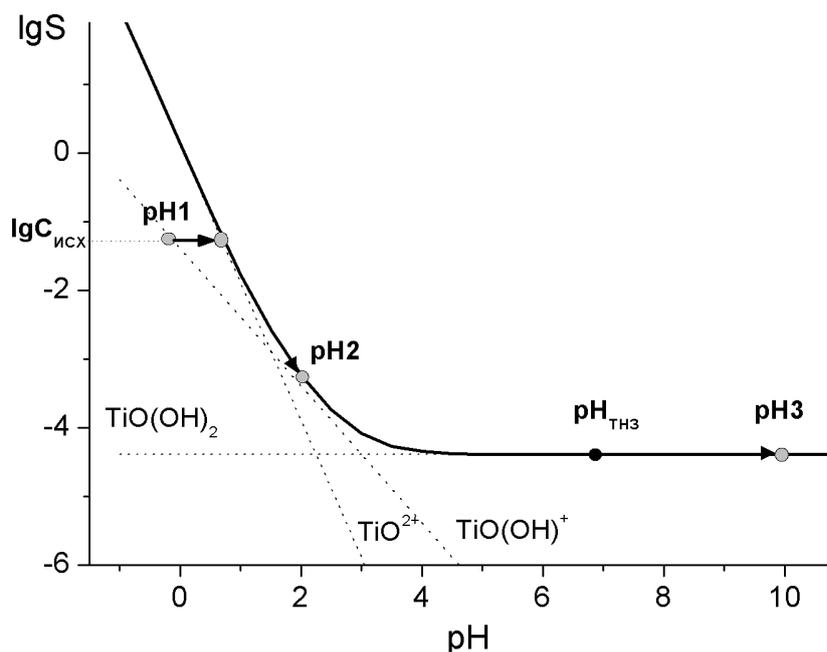
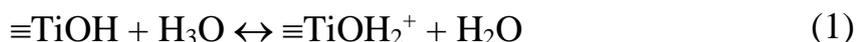


Рисунок 1 – Діаграма розчинності гідроксиду титану(IV). (Пунктиром показані логарифми концентрацій гідроксокомплексів титану у залежності від рН розчину).

Відповідно до рис.1, осад гідроксиду титану утворюється вже в кислих розчинах ( $pH < 3$ ). Схематично на рисунку показано, що для осадження ГДТ з розчину із значенням  $pH = pH1$  необхідно підвищити рН до значення, при якому наступить перетинання лінії концентрації титану з лінією розчинності ГДТ. Далі зміна концентрації іонів титану в розчині при підвищенні рН до рН2 (або до рН3) буде проходити по лінії діаграми розчинності.

Враховуючи, що рН точки нульового заряду ГДТ знаходиться в області  $pH_{ТНЗ} \sim 7$ , слід зробити висновок, що в момент утворення осаду його поверхня має надлишок позитивного заряду внаслідок сорбції іонів водню:



Очевидно, що для нейтралізації надлишкового заряду на поверхні ГДТ адсорбуються аніони сторонніх електролітів. Таким чином, при дослідженні умов промивки осадів ГДТ від домішок електролітів необхідно в першу чергу вивчати можливість десорбції саме аніонів.

Як відомо, аніони можуть адсорбуватися на поверхні оксидів та гідроксидів як специфічно (тобто за рахунок утворення слабких хімічних зв'язків), так і неспецифічно (переважно за рахунок кулонівської взаємодії). Дослідити природу адсорбції аніонів можливо методом потенціометричного титрування із визначенням рН точки нульового заряду. Такі вимірювання дозволяють встановлювати механізм адсорбції іонів, що є важливим при виборі методики промивки осаду від сторонніх електролітів.

На рис.2 показано результати таких досліджень для діоксиду титану в координатах від'ємного логарифму величин адсорбції іонів водню (суцільні лінії) і гідроксиду (пунктирними лініями) в залежності від рівноважних значень рН розчинів. Для порівняння експерименти були проведені з 0,1 М розчинами NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NaF та Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

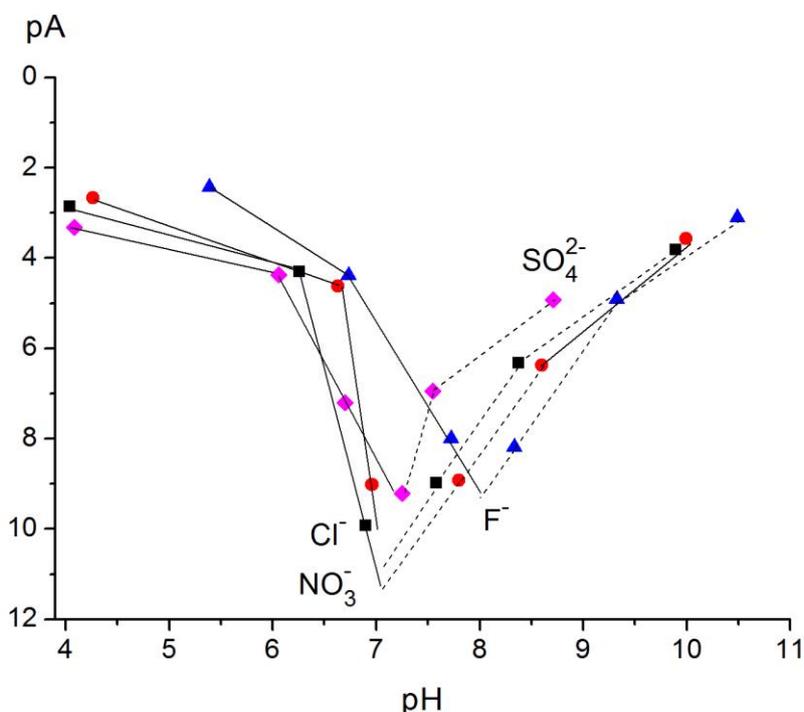


Рисунок 2 – Результати потенціометричного титрування діоксиду титану в 0,1 М розчинах NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NaF та Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Встановлено, що в розчинах NaCl та NaNO<sub>3</sub> значення рН<sub>ТНЗ</sub> діоксиду титану співпадають (рН<sub>ТНЗ</sub> ~ 7), в той час, як для розчинів NaF та Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, вони зміщені в лужну область (рН<sub>ТНЗ</sub> ~ 8 та 7,3 відповідно). Такий зсув

величини  $pH_{ТНЗ}$  свідчить про специфічну адсорбцію іонів  $SO_4^{2-}$  та  $F^-$  в порівнянні з неспецифічною адсорбцією іонів  $Cl^-$  та  $NO_3^-$ .

Сильна специфічна взаємодія іонів фтору з діоксидом титану може бути пояснена, як результат утворення координаційного зв'язку між іонами титану(IV) і фтору:



Таким чином, експериментально доведено, що іони фтору за рівних умов в більшій мірі зміщують  $pH$  точки нульового заряду ГДТ, ніж сульфат-іони. Таке зміщення  $pH$  точки нульового заряду свідчить про більш сильну специфічну адсорбцію фторид-іонів в порівнянні з іншими аніонами.

Серед домішок металів найбільшу концентрацію мають іони феруму. Оскільки в розчині є фторид-іони, то катіони феруму будуть утворювати координаційні сполуки складу  $[Fe(OH)_x F_y]^z$ , де  $x+y = 6$ . Тому було прийнято рішення вивчити можливість специфічної адсорбції фторидних комплексів феруму(III) на поверхні ГДТ. Дослідження проводили методом потенціометричного титрування із визначенням  $pH$  точки нульового заряду з використанням кислого 0,1 М розчину феруму(III) і 6-кратного надлишку фторид-іонів. Встановлено, що в досліджених розчинах значення  $pH_{ТНЗ}$  діоксиду титану практично співпадає з  $pH_{ТНЗ}$  для розчину NaF. Ідентичний зсув величини  $pH_{ТНЗ}$  свідчить про те, що іони  $[FeF_6]^{3-}$  не адсорбуються на поверхні осаду сильніше, ніж аніони  $F^-$ . Таким чином, можна вважати, що в процесі видалення фторид-іонів з поверхні осаду оксигідроксиду титану на стадії «білої» фільтрації паралельно будуть видалятися і всі інші аніони і катіони сторонніх електролітів.

Для підтвердження цього припущення нами були проведені додаткові дослідження з визначення вмісту домішок ряду хімічних елементів (Fe, Al, Mn, Si, Ca) у відмитому осаді ГДТ. Вміст таких домішок визначали методом рентгено-флуоросцентної спектроскопії. Аналіз рентгено-флуоросцентних спектрів показав, що кількість домішок після п'ятиступеневої промивки зразку ГДТ, що одержали шляхом аміачного осадження титану після сульфатно-фторидного вилуговування ільменітового концентрату, не перевищує  $10^{-5}$  мас.%. Отримані результати свідчать про принципову можливість одержання високочистого цільового продукту.

## **СИНТЕЗ ХАРЧОВИХ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІУ**

Василенко К.В., Ніколенко М.В.

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»  
49005 м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8  
katrin30.01.92.@gmail.com*

На даний момент ринок харчових добавок пропонує широкий асортимент фосфатвмісних препаратів, які являють собою як окремі фосфати, так і різні їх комбінації. Розвиток національного виробництва харчових фосфатів пов'язаний з необхідністю зменшення імпорту та розширення власної сировинної бази. На сьогоднішній день українська харчова промисловість використовує імпортовані з інших країн харчові фосфати. Відсутність високоякісної вітчизняної сировини спонукає до пошуків шляхів розв'язання проблеми одержання фосфорвмісних продуктів.

Основними споживачами харчових добавок є високотехнологічні галузі харчової промисловості: м'ясопереробна, молочна, масложирова, кондитерська, хлібопекарська, виробництво безалкогольних напоїв і рибопродуктів, а також підприємства з виробництва харчових концентратів. Зазначені галузі мають тенденцію до зростання обсягів виробництва.

Аналіз даних показав, що в Україні є розроблені технології для отримання фосфатвмісних добрив зі збіднених родовищ фосфатної руди [1]. Їх отримують методом азотно-кислотного розкладання. Перевагою такого методу є найбільш повний перехід  $P_2O_5$  фосфориту в засвоювану форму в добриві. Але, як відомо, до якості харчових добавок пред'являються підвищені вимоги.

Відомі методи синтезу ортофосфатів кальцію поділяють на дві групи: твердофазні, коли суміш прекурсорів кальцію і фосфору із заданим співвідношенням  $Ca/P$  піддають термообробці, і «мокрі», коли синтез проводять в розчинах.

Твердофазні методи, як правило, тривалі і енерговитратні. Цих недоліків позбавлені «мокрі» методи синтезу, хоча способом осадження можна отримати не всі можливі ортофосфати кальцію. Істотним недоліком «мокрого» синтезу вважається необхідність суворого контролю умов осадження.

Таким чином, мета роботи полягала у встановленні закономірностей процесів синтезу високочистих фосфатів кальцію та розробці оптимальних технологічних параметрів їх промислового одержання

На першому етапі досліджень нами проведені розрахунки концентраційних констант дисоціації фосфорної кислоти для різних іонних сил розчинів [2]. Константи дисоціації розраховували із значень рН точок еквівалентності на кривих титрування, що отримували методом потенціометричного титрування. Константи дисоціації ортофосфорної кислоти для іонної сили 3 визначали експериментально по даним потенціометричного титрування її 0,1 М розчинів розчином КОН у присутності 3М фонового електроліту KCl:  $K_1 = 4,68 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 3,55 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_3 = 4,68 \cdot 10^{-14}$ . Виміри виконані при температурі 15<sup>0</sup>C. Для того щоб іонна сила не змінювалася у процесі титрування у розчин КОН також додавали хлорид калію у кількості 3 моль/л.

Аналізуючи дані з рис.1 ми бачимо, що незалежно від іонної сили розчинів найменша розчинність у октакальцієвого фосфату та гідроксилапатиту (криві 4 та 5). Крива 3 для  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  знаходиться вище ізотерм розчинності, що добре пояснює факт неможливості осадження цього фосфату кальція з водних розчинів. Результати розрахунків показують, що іонна сила розчину суттєво впливає на розчинність ортофосфатів кальцію.

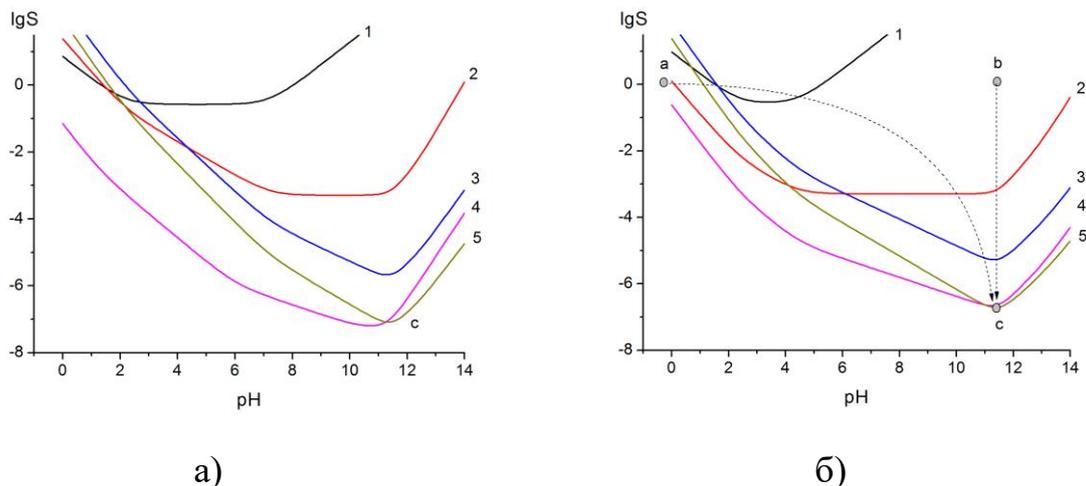


Рисунок 1 – Діаграми розчинності осадів  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (3),  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4) та  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (5) при стехіометричних співвідношеннях Ca/P при нульовій іонній силі (а) та при іонній силі 3 (б).

На другому етапі досліджень були проведені дослідження з синтезу солей[3]. Для їх осадження використовували 1 М розчини фосфату амонію і хлориду кальцію. При осадженні до суміші розчинів  $\text{CaCl}_2$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , по краплям додавали розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  до заданого значення рН. Вимірювання рН проводили потенціометрично зі скляним електродом. Отримані осадки залишали на декілька днів у маточному розчині у щільно закритих конічних колбах або переносили у реактор високого тиску РВД-200 для кристалізації. На наступний день вимірювали рН маточного розчину, а осадки відфільтровували під вакуумом, промивали та сушили у муфельній печі при 100-110<sup>0</sup>С.

Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматичному  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  випромінюванні з довжиною хвилі  $K_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ . Аналіз дифрактограм проводили з використанням програми PCPDFWIN.

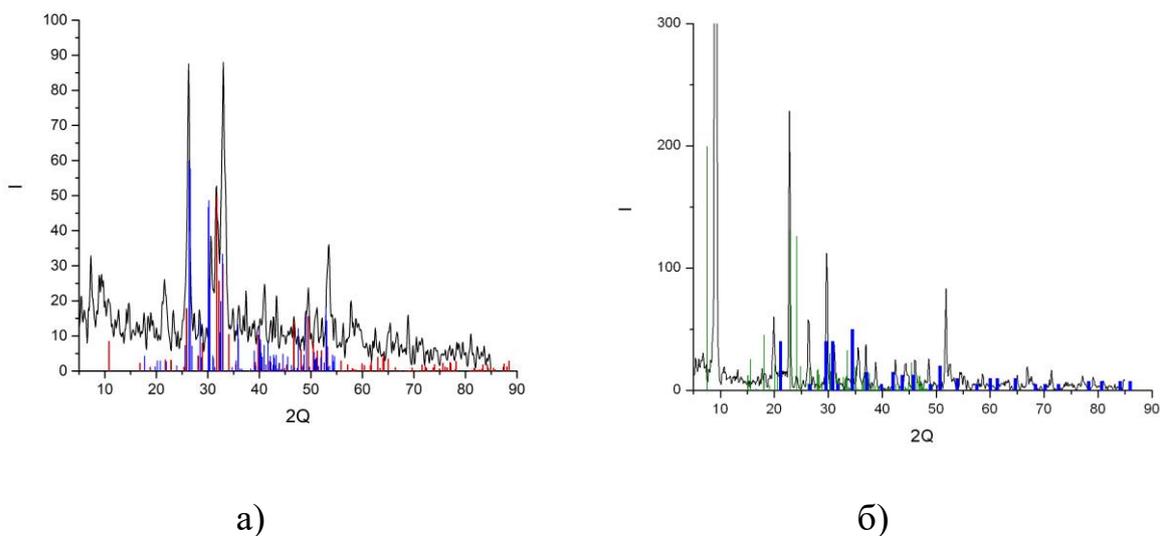


Рисунок 1 – Рентгенофазові дифрактограми осадків ортофосфатів кальція, отриманих при рН = 5,0 (а), 3,0 (б).

Проведені експерименти показали, що склад осадків відповідає результатам розрахунків, що дозволяє рекомендувати умови осадження для промислового використання.

#### Література

1. Рыщенко И. М., Теоретические основы и технологии комплексных удобрений из фосфоритов с низким содержанием оксида фосфора (V) [Текст]/ дисс. на соиск. уч. ст. д.т.н.: 05.17.01., Харьков, 2014
2. Меджидова Е.К., Малахова К.В., Ніколенко Н.В. Оптимізація умов синтезу фосфатів кальцію [Текст] / Хімія та сучасні технології: зб. тез- Дніпро, 2017, - Т4, с.35.
3. Малахова К.В., Ніколенко М.В., Коваленко В.Л. Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2018: Збірник наукових статей Шостої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: НТУУ «КПІ», 2018. –С.124-128.

**ВИЗНАЧЕННЯ ЖИРОКИСЛОТНОГО СКЛАДУ ШРОТІВ ГОРІХОВОЇ СИРОВИНИ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФІЇ**

*К.В.Діль., Г.В. Новік., К.В. Мойса*

*Дніпровський національний університет іменні Олеся Гончара  
м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72*

Сучасний раціон харчування населення України характеризується незбалансованістю за біологічно цінними нутрієнтами, що викликає необхідність збагачення найбільш вживаних продуктів харчування на ці складові. Перспективним об'єктом для модифікації з точки зору коригування хімічного складу є борошняні вироби, які посідають важливе місце в раціоні сучасної людини. Збагачення зазначених виробів можливе за рахунок використання в їх технологіях різноманітної жировмісної рослинної сировини.

Шроти горіхової сировини містять вітаміни, які підвищують опір організму людини. Зазначена нетрадиційна рослинна сировина користується все більшим попитом у зв'язку з поширеністю хвороб обміну речовин, гіпертонії, атеросклерозу, цукрового діабету.

Застосування шротів, що містять комплекс вітамінів, провітамінів і біологічно активних речовин, дає кілька переваг, а саме: підвищення харчової та біологічної цінності хімічного складу борошняних кондитерських виробів; можливість замінити добавки, засновані на синтетичній сировині і такі, що негативно впливають на організм людини; надання смакових властивостей борошняної продукції, що виробляється з пшеничного, житнього борошна; можливість економити сировину і розширювати асортимент продукції.

Відмічено, що у складі шротів кедрового та волоського горіхів містяться вітаміни групи В, вітаміни РР, Е, А, С, а також мінеральні речовини. Серед мінералів відзначають мідь, залізо, калій, фосфор, кальцій, магній. Ще однією важливою складовою є сквален, який бере

участь в обміні речовин, виводить з організму токсичний холестерин, має антиоксидантні властивості. Крім того, після переробки зерна в шротах залишається практично вся клітковина, яка прискорює процес перистальтики шлунково-кишкового тракту.

Крім того, створюються перешкоди для розвитку різного роду новоутворень. Лікарі рекомендують приймати шроти кедрового та волоського горіхів у наступних випадках погіршення здоров'я: серцево-судинної системи; шлунково-кишкового тракту; сечостатевої системи; обмінних процесів; шкіри. У зв'язку з цим метою досліджень було визначення жирокислотного складу продуктів переробки горіхів (дієтичних добавок «Шрот кедрового горіху» (ШКГ) та «Шрот волоського горіху» (ШВГ)), за допомогою хроматографу AgilentTechnologies 6890 з детектором 5973. Для ідентифікації компонентів використовувалась бібліотека спектрів NIST05 і WILEY 2007. Для кількісних розрахунків використовували метод внутрішнього стандарту.

Об'єктом дослідження обрано шроти кедрового та волоського горіхів. Аналіз жирних кислот проводили в стандартних умовах, звичайно використаних для розділення карбонових гідролізатів. Для кількісної оцінки визначали (автоматично) площі піків ідентифікованих жирних кислот. Кількість кожної ідентифікованої кислоти визначали в наномолях і нанограмах в аліквоте, яку використовували для аналізу. Потім було розраховано загальний вміст кислот в мг/100мл.

Для визначення зв'язаних жирних кислот наважку сухої сировини раніше екстрагували 80%-вим етиловим спиртом, а потім пробу заливали очищеною водою і концентрованою хлороводневою кислотою, гідролізували і далі визначали вміст карбонових кислот. Концентрацію вільних жирних кислот розраховували як різницю між концентрацією

загального вмісту карбонових кислот і концентрацією зв'язаних карбонових кислот.

В результаті визначення жирних кислот складу шротів кедрового та волоського горіхів встановлено, що вони представлені в загальному обсязі 59 сполуками (ШКГ-29; ШВГ-30). Серед них у великій кількості зустрічаються насичені жирні кислоти: пальмітинова – 145 мг/кг (ШКГ), стеаринової – 92 мг/кг (ШВГ). Також у ШВГ вміст лінолевої кислоти становить 1610 мг/г, а в ШКГ левунілової – 459 мг/кг. Можна відзначити, що ШКГ містить в два рази менше жиру, ніж ШВГ відповідно. У складі ШВГ 2,96 % становлять ненасичені жирні кислоти, в тому числі 38,6% складають поліненасичені. Відомо, що чим більше ступінь ненасиченості жирної кислоти, тим легше вона підлягає окисленню, що робить доцільним контроль якості жирової складової виробу.

Таблиця 1

Уміст жирних карбонових кислот у шротах кедрового та волоського горіхів

Кислоти	Уміст кислот, мг/г	
	ШКГ	ШВГ
Насичені ЖК	338	216
Мононасичені ЖК	157	2100
Полінасичені ЖК	899	2,810
Багатоосновні насичені кислоти ЖК	795,3	2010
Ненасичені багатоосновні кислоти ЖК	0,7	70
Сполуки ароматичних кислот ЖК	112,7	47,5

За результатами проведених досліджень можна зробити наступні висновки: 1. Шроти кедрового та волоського горіхів містять жирні кислоти, які в загальній сумі представлені 59 сполуками із них які високу концентрацію мають пальмітинова, стеаринова, ліноленова та левунілова кислоти. 2. Зазначені шроти можна рекомендувати як джерело незамінних речовин для покращення раціону харчування людини.

## **ПРОБЛЕМА ВМІСТУ НІТРАТІВ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ**

*Совершенов А.А., Діль К.В., Чернушенко О.О.*

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
пр. Гагарина 72, г. Дніпро, 49010, Україна*

Сучасні проблеми в екології харчування виникли відносно недавно. Зростання рівня забруднення навколишнього середовища, а також поява великої кількості нових харчових добавок викликало необхідність створення міжнародного харчового законодавства, що посилює вимоги до безпеки продуктів харчування. Якість продуктів харчування є невід'ємною складовою існування, благополуччя і якості життя.

Інтенсифікація сільськогосподарського виробництва – природний процес, властивий епохі науково-технічного процесу. По суті, це якісно новий рівень антропогенної дії людини на оточуюче середовище при якому досягнення науки і техніки направлені на збільшення рівня виробництва харчових продуктів, в першу чергу рослинних. Це у свою чергу, породило проблему – необхідність забезпечення хімічної безпеки і високої якості продуктів харчування.

Останнім часом з'явився великий інтерес до залишкових кількостей нітратів у продуктах харчування і до тих порушень у стані здоров'я людини, які можуть бути викликані нітратним забрудненням. Ця проблема з'явилася, насамперед, внаслідок систематичного використання високих доз нітрогенних добрив, що спричиняє небажані наслідки для родючості ґрунту. В таких умовах зростає активність бактерій, що розкладають гумус, який при цьому мінералізується, і вміст цих речовин поступово знижує родючість. Крім того, нітрати, що попадають з ґрунту, є попередниками N-нітрозосполук. Для людини ДБД нітратів є 150 – 200 мг. Для дорослої людини ГДД становить 500 мг, а 600 мг – є токсичними. Допустиме надходження нітратів з продуктами харчування і водою за добу становить 5 міліграмів на кілограм ваги.

Нітроген в рослинах в основному накопичуються в стеблах, коренях, коренеплодах, черешках і жилках листя і менше в плодах. Наприклад, у капусти в зовнішніх листках міститься нітратів удвічі більше, ніж у внутрішніх, в качаніще більше. У плодах огірків вміст нітратів в п'ять разів більше в шкірці, ніж у м'якоті. У столового буряка вони концентруються в хвостіку і в верхівці коренеплоду. Зміст їх у вісім – десять разів вище, ніж в середині коренеплоду. Таке ж розміщення нітратів у редисі і редьки. Вміст нітратного азоту залежить від віку рослин. У міру дозрівання овочів рівень нітратів в них знижується. Збір овочів краще проводити в другій половині дня в сонячну погоду. Підвищений вміст нітратів в зелені нейтралізується в ній аскорбіновою кислотою.

Об'єктами дослідження були овочі взяті у весняний та осінній періоди, придбані в магазині, на базарі та з підсобного господарства.

Нітрати визначалися експрес-методом, що ґрунтується на використанні реактиву ДФА та фотометричним методом. Відбір проб проводили за методом сегментаційного поділу зразка та перехресним вибором компонентів для аналізу.

Метою роботи було порівняння методів дослідження нітратів, що широко використовують у практиці та визначенні нітратів в асортименті рослинницької продукції у весняний та осінній період. Нами були поставлені такі завдання: з'ясувати, яким чином розподіляються нітрати в різних органах сільськогосподарських рослин; провести кількісний аналіз овочів на вміст в них нітратів; запропонувати практичні рекомендації по зниженню вмісту нітратів в овочах.

Для огірків куплених у весняний період було зареєстровано вміст нітратів перевищуючий ГДК. Це пояснюється, що весною ці рослини знаходяться у закритому ґрунті, недостача ультрафіолетового світла призводить до накопичення нітратів, внаслідок порушення їх метаболізму у рослинах. Крім того, висока ціна на огірки в цей період примушує

*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

застосовувати азотні добрива, щоб отримати більший врожай та більший прибуток.

Результати фотометричного та експрес-методу дослідження  
нітрат-іонів у весняно-осінній період

Назва овоча	Концентрація нітрат-йонів в мг/кг весняний/осінній період			ГДК, мг/кг
	Магазинна продукція	Ринкова продукція	Приватна продукція	
Результати фотометричного визначення				
Картопля	93,1/57,4	49,4/48,2	134,8/	250
Огірки	161,2/41,3	138,4/34,4	-/31,2	150
Помідори	108,9/81,5	124,2/87,6	-/48,3	150
Капуста	324,4/326,4	343,5/126,4	127,4/104,8	500
Результати експрес-методу визначення				
Картопля	100 – 300	100– 300/<100	100– 300/<100	250
Огірки	100– 300/<100	<100	-/0	150
Помідори	100 – 300	100– 300/<100	-/<10	150
Капуста	300 – 500	300 – 500	-/100 – 300	500
Морква	100 – 300	100 – 300	100 – 300	400
Цибуля	<100	<100	<100	80

Таким чином вміст нітратів вищий у овочах куплених у магазині і на ринку. Це свідчить , про те, що поступаючи на ринок сільськогосподарська продукція від фермерських господарств не завжди є якісною. Також це може супроводжуватися тим, що при вирощуванні перевищуються норми внесення мінеральних добрив, для отримання з невеликої площі більшого врожаю. Істотно важливим у рішенні проблеми нітратів є визначення джерел забруднення, їхнє усунення і введення постійного суворого контролю на всіх етапах виробництва, збереження і споживання продуктів харчування. Добре налагоджена система контролю за кількістю нітратів у харчових продуктах необхідна для того, щоб захистити населення від вживання в їжу продуктів з неприпустимо високим рівнем вмісту нітратів.

**РОЗРОБКА ТА ФІЗИКО-ХІМЧНІ ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ  
ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА БОРОШНЯНИХ ВИРОБІВ  
ЗНИЖЕНОЇ КАЛОРІЙНОСТІ**

Д.О. Огородник., К.О. Мельников

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
м. Дніпро, пр. Гагаріна, 72*

Сучасне життя людини супроводжується постійними стресами, негативним впливом довкілля, неповноцінним раціоном харчування, зменшенням фізичного навантаження, все це призводить до зниження, резистентності організму, послаблення імунітету, поширення неінфекційних захворювань, пов'язаних, насамперед, з порушенням обміну речовин, серед яких домінує цукровий діабет та ожиріння. Чисельність хворих на цукровий діабет у світі сягає більше 200 млн. осіб. Надлишкову масу тіла має понад 1 млрд. людей, з яких 300 млн. – хворі на ожиріння.

Борошняні вироби готують з борошна додаючи молоко або воду, цукор, жир, яйця, сметану та інші харчові продуктів. Вироби з тіста висококалорійні завдяки вмісту вуглеводів (крохмаль, цукор), жирів, білків, мінеральних речовин і вітамінів групи В, РР, А. Однієї з основних задач, перед підприємствами харчової промисловості в даний час, є цілеспрямоване створення цивілізованого ринку продуктів лікувально-дієтичного, профілактичного і дитячого призначення, що відповідають потребам конкретних груп населення: дітям різної вікової групи; людям з різними захворюваннями (діабет і ін.); та людям, що випробують різні фізичні навантаження.

Основна сировина для виробництва борошняних кондитерських виробів є борошно, яке отримують розмелюванням зерен різних культур, зокрема пшениці, полби, жита, гречки, вівса, ячменю, проса, кукурудзи, рису тощо. Пшеничне борошно характеризується високим вмістом вуглеводів (70,0 г на 100 г), його енергетична цінність досить висока – 334 Ккал на 100 г. Актуальним залишається питання використання альтернативних видів борошна. Науковці шукають борошно з нетрадиційної сировини, для того, щоб знизити енергетичну цінність та вміст вуглеводів. Установлено, що заміна пшеничного борошна кукурудзяним, рисовим і вівсяним для приготування борошняно-кондитерських виробів не погіршує споживні властивості готових виробів, проте знижує їх енергетичну цінність. Додавання борошна ячмінного та

гречаного у поєднанні з іншими природними добавками зумовлює корегування харчової цінності нового печива. У такому печиві збільшено вміст білка на 27,3-29,4 %, зменшено вміст вуглеводів на 2,0 %, жиру – на 7,0-15,0 %, а також знижено енергетичну цінність на 6-10 Ккал/100 г.

Головним завданням роботи було дослідити сучасні напрямки в технології борошняних виробів зниженої калорійності та провести аналіз фізико-хімічних, органолептичних та мікробіологічних властивостей готових виробів. Перевагами даної роботи є те, що в готові вироби вноситься корисна мікрофлора, яка є симбіотиком власної мікрофлори людини. Також готова продукція володіє пробіотичним ефектом, що робить її продуктом профілактично-функціонального призначення. А використання харчових волокон у складі зернового продукту здешевлює собівартість продукції.

Результатом роботи було розроблено технології борошняних виробів зниженої калорійності, а саме: булочки «Кукурудзяні», «Вівсяні» та «Кукурудзяні 2». Прототипом для розробки нової технології борошняних виробів було обрано рецептуру: «Булочка шкільна». Інноваційним аспектом виготовлення булочки «Кукурудзяні» являється зміна технології та використання не лише пшеничного борошна, а й кукурудзяного який має меншу калорійність, тим самим знизивши калорійність борошняного виробу. У технології виробництва булочки «Вівсяні» являється зміна використання замість пшеничного борошна, вівіски вівсяні, замість дріжджів розпушувача. У булочки «Кукурудзяні 2» зміна технології полягала у використанні, що також призводить до зниження калорійності борошняного виробу. Якість розроблених булочок зниженої калорійності функціонального призначення визначався органолептичними, фізико-хімічними та мікробіологічними властивостями, а також підвищеною біологічною та харчовою цінністю у порівнянні із прототипом.

За органолептичною оцінкою зовнішній вигляд булочок однаковий, крім булочок приготованих на вівсяних вівісках, запах відповідає нормі і у всіх виробів однаковий, смак більш виражений та приємний у булочок на основі кукурудзяного крохмалю, це обумовлено відсутністю борошна, колір у виробів відрізняється від більш світлого у виробках, до більш темного для виробів. У всіх виробках консистенція м'яка, однак, у булочок «Вівсяних» є внутрішні підриви. За результатами бального оцінювання розроблених борошняних виробів зниженої калорійності найбільшу кількість балів отримали булочки «Кукурудзяні 2».

Таблиця 1

**Бальна оцінка органолептичних показників борошняних виробів за рівнем їх якості**

Назва показника	Назва			
	Булочки «Шкільні»	Булочки «Кукурудзяні»	Булочки «Вівсяні»	Булочки «Кукурудзяні 2»
1	2	3	4	5
Зовнішній вигляд	100	100	80	100
Смак	80	100	100	100
Колір	100	100	80	100
Запах	80	100	100	100
Консистенція	80	80	80	100
Усього	440	480	440	500

Це свідчить про високу якість його органолептичних показників. Найменшу кількість балів отримали булочки «Вівсяні», що вказує на його погіршені органолептичні властивості у порівнянні із розробленими виробами. Фізико-хімічний аналіз якості розроблених борошняних виробів зниженої калорійності показав, що всі показники, які визначалися (масова частка жиру, масова частка вологи, кислотність та стійкість емульсії) відповідають нормі.

Отже, 1. Розроблені рецептури борошняних виробів які не лише мають меншу калорійність завдяки заміні сировини, але й більшу харчову цінність: булочки «Вівсяні» – 117,3 кКал на 100г виробу; булочки «Кукурудзяні» – 222,6 кКал на 100г виробу; булочки «Кукурудзяні 2» – 229,8 кКал на 100г виробу. 2. Досліджені органолептичні, фізико-хімічні та мікробіологічні властивості готових виробів. 3. Дослідження які були проведені можуть бути використані на хлібо-блочних підприємствах при виробництві кондиторських виробів для розширення асортименту виробляємої продукції, зниження собівартості продуктів, виробництва продуктів функціонального призначення і тим самим отримати користь для підприємства.

*XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2019 р.*

Anthemidis A.N. 21	Завгородня К. О. 96	Плясовська К.А. 118
Аніщенко А.О. 72	Загорулько С.Ю. 120	Поджарський М. А. 90,92,94
Аношенкова Р.М. 34	Іванушко Я. Г. 10	Полонський В.А. 123,126,129
Артюкова Ю.В. 129	Карпач О.І. 14	Протасюк Є.В. 25
Бабенкова Л.О. 126	Карпенко Ю.В. 71	Рассоха О.М. 83
Бабін В.О. 14	Кільчевська А. В.45	Ридчук П.В. 14
Бальзанова М.О. 30	Ковальський О.С. 40	Рібун В.С. 80
Барбалат Д.О. 13	Краснощок О.О. 77	Рогозинський М.С. 10
Башмаков Г.В. 71	Кугукова В. А. 50	Skok A.E. 21
Баштаник П.І. 86	Кузьменко М.Я. 86	Сеферова М.Ф. 73
Белькова Г.О. 61	Курасова Ю.Д. 133,138	Сидорова Л.П. 6,18,25,34
Біла А.Г. 86	Курта С.А. 80	Смітюк Н.М. 45,50
Бондаренко Л.С. 43	Куцевол А. Є. 145	Снігур Д.В. 13
Борщевич А.О. 133,138	Кушнір М.В. 10	Совершенов А.А. 156
Борщевич Л.В. 133,138	Листван В.В. 10	Стець Н.В. 126,129
Варгальок В.Ф. 123,129	Литвинчук А.С. 70	Субота В.В. 92
Варлан К. Є. 96	Лук'яненко Т.В.120	Сулима Я. В. 90
Василенко К.В. 149	Маслов Д.В. 71	Сухоставська М.С. 83
Васюкова А.С. 133	Маторіна К.В. 57,63,65	Тимошенко К.І. 102
Веліченко О.Б. 120	Медведєва Д.Д. 6	Тимошук О.С. 14
Вербовецька А.С. 10	Мельников К.О. 159	Ткач В.В. 10
Вернидуб М.П. 70	Мільович С.С. 115	Фесенко Г.О. 123
Висоцький О.Д. 65	Мойса К.В. 153	Фізер М.М. 115
Вишнікін А.Б. 53,61	Мондрусова М. С. 118	Хеджазі М. 61
Віршовкіна М.В.71	Нестерова О.Ю. 102,105,109	Хейфець Н.І. 53
Гаража О.С. 72	Никифорова Е.М. 113	Худякова С.М. 30
Гиренко Д.В. 120	Ніколенко М. В. 145,149	Царенко К.В. 94
Гінтер Є.В. 57	Новік. Г.В. 153	Чеботарьов О.М. 13
Головко О. Є. 118	Огородник Д.О. 159	Черкашина Г.М. 83
Гомонай В.І. 115	Олівейра С.С. 10	Чернушенко О.О. 156
Гончаров Т.А. 63	Омельченко Н.М. 10	Чернявська А.Ю. 37,40,43,53
Гулик В.Д. 105	Омельянчик Л.О. 71	Чигвінцева О.П. 77
Деркаченко Д. О. 109	Осокін Є.С. 123,126,129	Шмичкова О.Б. 120
Дитинченко І.М. 10	Панасенко Т.В. 71	Ягодинець П.І. 10
Діль К.В.153,156	Пацай І.О. 14	
Дубенко А. В. 145	Пащенко Н.О. 18	
Єщенко В.М. 138	Пенгрин М.М. 80	
Желєзняков О. П. 37	Пилипенко М.А. 113	
Жеребко М.В. 13	Пирогова А.Г. 73	
Жук Л. П. 37,40,43,53		

**Науково-сервісна фірма «ОТАВА» спеціалізується в галузі наукових досліджень на замовлення для українських і зарубіжних підприємств.**

**Основні напрями діяльності НСФ «ОТАВА»:**

- проведення складного наукового хімічного аналізу, аналізу природної та хімічної сировини, наукового біологічного аналізу
- визначення важких металів
- комплексний еколого-гігієнічний експрес-аналіз
- екологічна експертиза при купівлі житла та офісних приміщень
- визначення якості повітря в приміщенні
- вимірювання електромагнітного випромінювання
- розробка хімічних товарів, виробництво товарів автохімії, агрохімії, побутової хімії та різних технічних рідин на замовлення
- виявлення фальсифікатів і підробок
- синтез пептидів та хімічний синтез на замовлення



**ОТАВА – колектив професіоналів, які здатні виконати замовлення будь-якого ступеня складності. Співпрацюючи з нами, Ви отримуєте якість, справедливі ціни та максимально короткі строки виконання замовлення!**

**Контактна інформація:**

Науково-сервісна фірма «ОТАВА»  
03680, м. Київ, вул. Акад. Заболотного, 150  
Тел.: +38 044 221 72 30  
e-mail: info@otava.ua  
www.otava.ua