



**Волинський національний університет
імені Лесі Українки**

Сучасні тенденції розвитку хімії, матеріалознавства та хімічної екології

Монографія

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ

**СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ХІМІЇ,
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ТА ХІМІЧНОЇ
ЕКОЛОГІЇ**

Монографія

Луцьк
Вежа-Друк
2023

УДК 54+66+574
С 43

*Рекомендовано до друку рішенням вченої ради
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(протокол № 13 від 30 листопада 2023 року)*

Рецензенти:

Мілюкін М. В. – доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник, Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАНУ;

Федосов С. А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики та вищої математики Луцького національного технічного університету імені Лесі Українки.

С 43 Сучасні тенденції розвитку хімії, матеріалознавства та хімічної екології : монографія. – Луцьк : Вежа-Друк, 2023. – 176 с.

ISBN 978-966-940-519-7

Монографія містить праці, у яких викладені результати наукових досліджень у галузях хімії, хімічного аналізу, матеріалознавства, хімічної екології.

Редакційна колегія: Юрченко О. М., Савчук Т. І., Гулай Л. Д.

УДК 54+66+574

ISBN 978-966-940-519-7

©Волинський національний університет
імені Лесі Українки, 2023

ПЕРЕДМОВА

Виявлення актуальних проблем хімії, матеріалознавства та екології, а також визначення основних напрямків досліджень, що дозволять вирішити наявні проблеми, є важливою складовою для забезпечення сталого розвитку суспільства, неперервного науково-технічного прогресу з метою підвищення якості життя. Колективна монографія авторів присвячена саме цим питанням та містить результати сучасних наукових досліджень, спрямованих на інтенсифікацію та розробку нових хімічних процесів, матеріалів, методів хімічного аналізу, вдосконалення хімічних технологій, в тому числі з метою уникнення їх можливого шкідливого впливу на довкілля та здоров'я людини, прогнозування ефективності технологій водоочищення на основі моніторингу якості вод.

Авторами детально проаналізовано сутність наявних проблем, оцінено існуючі підходи до їх вирішення з урахуванням передового досвіду, описаного у сучасних наукових публікаціях, а також запропоновано, враховуючи результати проведеного аналізу, а також результати систематичних експериментальних досліджень, власні рішення для подолання серйозних викликів, що стоять у згаданих вище галузях.

Монографія має наукову та практичну цінність і може бути використана в роботі спеціалістів науково-дослідних установ, а також викладачів, студентів та аспірантів хімічних та екологічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

РОЗДІЛ 1

ВИДАЛЕННЯ СПОЛУК АРСЕНУ ІЗ ВОДИ В ПРОЦЕСІ ГІБРИДНОЇ ОБРОБКИ: ВУФ-УФ/НАНОФІЛЬТРАЦІЯ

Мельник Людмила

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
бульв. Вернадського, 42, м. Київ, Україна
lumel2903@gmail.com*

Показано високу ефективність затримки сполук As(V) в процесі нанофільтрації (мембрана ОПМН-П) у широкому інтервалі рН, концентрацій фонового електроліту, концентрацій мікрокомпонента при ступені відбору пермеату до 90%. Затримка сполук As(III) нанофільтраційною мембраною в інтервалі рН, характерному для природних вод, не перевищує 45%. Вперше запропоновано поєднувати метод нанофільтрації з попередньою обробкою у ВУФ-УФ реакторі (в присутності фотокаталізатора чи без нього) для ефективного видалення арсеніту з розчину. Це рішення є більш екологічно доцільним у порівнянні з тим, що поєднує нанофільтрацію з наступним сорбційним доочищенням, оскільки в останньому випадку існує ризик вторинного забруднення навколишнього середовища відпрацьованим сорбентом або високотоксичними регенераційними розчинами.

Ключові слова: арсенат, арсеніт, природні води, видалення, нанофільтрація, вакуумний ультрафіолет, фотокаталіз, гібридні процеси

ВСТУП

В наш час арсен розглядається як найбільш небезпечне неорганічне забруднення питної води [1-5]. Хоча токсичність сполук арсену відома дуже давно, шкідливий вплив мікрокілокостей цього компонента на здоров'я людини при тривалому вживанні з питною водою встановлено лише наприкінці минулого століття. Спираючись на новітні дані щодо канцерогенності та генотоксичності сполук арсену, ВООЗ в 1993 році знизила гранично-допустиму його концентрацію у питній воді з 50 до 10 мкг/дм³ [1].

Перевищення гранично-допустимої концентрації арсену у питній воді викликає захворювання шкіри, онкологічні захворювання сечового

міхура, нирок, легенів, захворювання кровоносних судин, нижніх кінцівок, діабет, гіпертензію, репродуктивні розлади, порушення розумового розвитку дітей [6, 7].

Природні води з підвищеним вмістом арсену виявлені в багатьох регіонах світу: Південно-Східна Азія (Бангладеш, В'єтнам, Непал, Камбоджа, Монголія, Китай, Тайланд, Пакистан, Тайвань); Центральна й Південна Америка (Аргентина, Чилі, Мексика); Північна Америка (США, Канада); Австралія; Європа (Фінляндія, Угорщина, Німеччина, Хорватія, Румунія, Італія, Іспанія, Греція) [8, 9]. За даними дослідження [10], в 70% проаналізованих проб природної води, відібраної на території України, також зафіксовано наявність арсену, вміст якого перевищує 10 мкг/дм³. Зокрема, в 17 пробах підземної води концентрація арсену складає (20-83) мкг/дм³, в 19 пробах ґрунтових вод – (20-100) мкг/дм³, в 5 пробах поверхневих вод – (10-85) мкг/дм³. Як повідомляється у роботі [11], вміст арсену у воді транскордонної ділянки р. Тиса в межах України у контрольних створах поблизу населених пунктів Вилки та Чоп в 2009-2013 рр. досягав в окремі періоди 24 та 78 мкг/дм³ відповідно.

Арсен у природних водах перебуває, в основному, у вигляді неорганічних форм As(III) і As(V), співвідношення між якими залежить від окисно-відновного потенціалу та рН середовища [2]. В атмосферних або більш окисних умовах домінуючою формою арсену у воді є As(V), який існує у вигляді порівняно сильної арсенатної кислоти H₃AsO₄ ($pK_a = 2,20$) та її аніонів H₂AsO₄⁻ і HAsO₄²⁻. У середньо-відновному середовищі термодинамічно стабільнішим є As(III), який присутній у воді у формі слабкої арсенітної кислоти H₃AsO₃ ($pK_a = 9,22$) [1]. У відповідності з дослідженням [12], (67-99)% від загальної кількості арсену у підземних водах представлено As(III).

Враховуючи значну поширеність сполук арсену в природних водах і виявлену надзвичайно високу токсичність його сполук при вживанні в мікрокількостях із питною водою, розробка методів вилучення цього мікрокомпонента з води до норм питного водопостачання інтенсивно здійснюється у всьому світі [2, 3, 5].

Особливо актуальними є дослідження ефективності видалення сполук арсену в процесах баромембранної (зворотний осмос (ЗВО), нанофільтрація (НФ)) обробки, яка в наш час, через зростання дефіциту прісної води та суттєве забруднення поверхневих вод, широко

використовується для отримання питної води із альтернативних та традиційних джерел водопостачання [13].

Нами встановлено [14] високу ефективність ((93-99)%) затримки сполук As(V) зворотньоосмотичною мембраною ESPA-1 в широкому діапазоні рН, концентрації арсену та фонового електроліту, робочого тиску, температури, ступеню відбору пермеату. Видалення As(III) мембраною ESPA-1 при рН, характерному для природних вод, не перевищує 55%, що обумовлено низьким ступенем дисоціації слабкої арсенітної кислоти в цих умовах.

Для ефективного окиснення As(III) до As(V) з метою подальшого глибокого вилучення в процесах очистки застосовуються різні хімічні реагенти: KMnO_4 , H_2O_2 , OCl^- і $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), фентон ($\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$, O_3). Нами вперше показано, що поєднання методу ЗвО з попередньою фотокаталітичною обробкою (лампа високого тиску СВД-120А (довжина хвилі 254 нм), фотокаталізатор TiO_2 Degussa P 25) забезпечує глибоке видалення арсену в процесі зворотньоосмотичного опріснення арсенітвмісних розчинів [15], що свідчить про ефективне окиснення As(III) до As(V) в процесі вказаної попередньої обробки.

Оскільки робочий тиск в процесі нанофільтрації є нижчим, ніж в процесі зворотного осмосу, затрати енергії на НФ приблизно на 21% нижчі в порівнянні з аналогічною характеристикою процесу ЗвО [16]. Крім того, в процесі НФ досягається більша продуктивність при меншому робочому тиску. В зв'язку із цим дослідження щодо перспектив використання нанофільтраційних мембран для видалення сполук As мають значний практичний інтерес.

Мета даної роботи полягала в дослідженні процесу видалення мікрокілокостей As методом НФ з використанням мембрани ОПМН-П у поєднанні з попередньою ВУФ-УФ чи TiO_2 /ВУФ-УФ обробкою в реакторах проточного типу.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження затримки сполук арсену нанофільтраційною мембраною здійснювали з використанням непроточної («тупикової») циліндричної комірки об'ємом 348 см^3 . Робоча площа мембрани в ній складала $28,3 \text{ см}^2$. Комірка обладнана перемішувачем і розташована над магнітною мішалкою, швидкість обертів якої

підтримували на рівні 300 ± 5 об/хв. Робочий тиск задавали стиснутим азотом і контролювали зразковим манометром з точністю $\pm 0,1$ МПа.

Коефіцієнт затримки (R , %) відповідного компоненту мембраною розраховували за формулою:

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{п}}}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

де: C_0 – концентрація компоненту в вихідному розчині; $C_{\text{п}}$ – концентрація компоненту в пермеаті.

Питому продуктивність мембрани (J , $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$) визначали за формулою:

$$J = \frac{V_{\text{п}}}{S \cdot t} \quad (2)$$

де: $V_{\text{п}}$ – об'єм пермеату, дм^3 ; S – площа мембрани, м^2 ; t – час відбору пермеату, год.

Ступінь відбору пермеату (СВП, %) розраховували за формулою:

$$\text{СВП} = \left(\frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{р}}} \right) \cdot 100\% \quad (3)$$

де: $V_{\text{п}}$ – об'єм пермеату (см^3), $V_{\text{р}}$ – об'єм розчину для обробки (см^3).

Перед дослідженнями мембрану усаджували при відповідному тиску з використанням дистильованої води.

Для попереднього окиснення арсеніту до арсенату перед нанофільтраційною обробкою використовували лабораторну установку, основним елементом якої були проточні УФ-реактори з висотою робочої зони 200 мм та внутрішнім діаметром кварцового кожуха 19 мм. В якості УФ-випромінювача у даних реакторах слугувала кварцова аргоно-ртутна лампа низького тиску ДРБ-20 із діаметром 17 мм. Таким чином, товщина шару води, яка підлягала дії УФ-опромінення у вказаних проточних реакторах, становила 1 мм. Модельний розчин подавався в реактори насосом в режимі циркулювання.

Лампа ДРБ-20 відноситься до класу УФ-випромінювачів із двома інтенсивними лініями випромінювання – 185 (вакуумна область) та 254 нм [17]. Потік випромінювання з $\lambda=185$ нм досягає 39% від потоку випромінювання з $\lambda=254$ нм при дослідженнях у вакуумі. В реальних промислових зразках вказаний показник складає $\sim 20\%$. Потужність світла з довжиною хвилі 185 нм становила 1 Вт.

Як відомо, ВУФ-опромінення ($\lambda < 200$ нм) інтенсивно поглинається водою (коефіцієнт поглинання (10^3 – 10^4) cm^{-1}), що спричиняє ефективний розклад останньої з утворенням, зокрема, гідроксильного $\cdot\text{OH}$ та супероксидного $\text{O}_2^{\cdot-}$ радикалів, які є основними окисниками в процесах фотокаталітичного окиснення As(III) [18].

В даній роботі для окиснення арсеніту в водному розчині використовували два типи проточних реакторів з лампою ДРБ-20. Перший із них містив кварцовий кожух без покриття фотокаталізатором. Другий тип УФ-реактора для окиснення арсеніту складався із кварцового кожуха, на внутрішній поверхні якого шляхом попередньої хімічної та термічної обробки було нанесено фотокаталізатор TiO_2 (товщина шару каталізатора становила близько 100 мкм). Завдяки наявності в лампі ДРБ-20 інтенсивної лінії випромінювання 254 нм можна очікувати, що використання реактору другого типу (з нанесеним фотокаталізатором) буде сприяти більш ефективній трансформації арсеніту до арсенату завдяки сумісному протіканню процесів фотолізу та фотокаталізу.

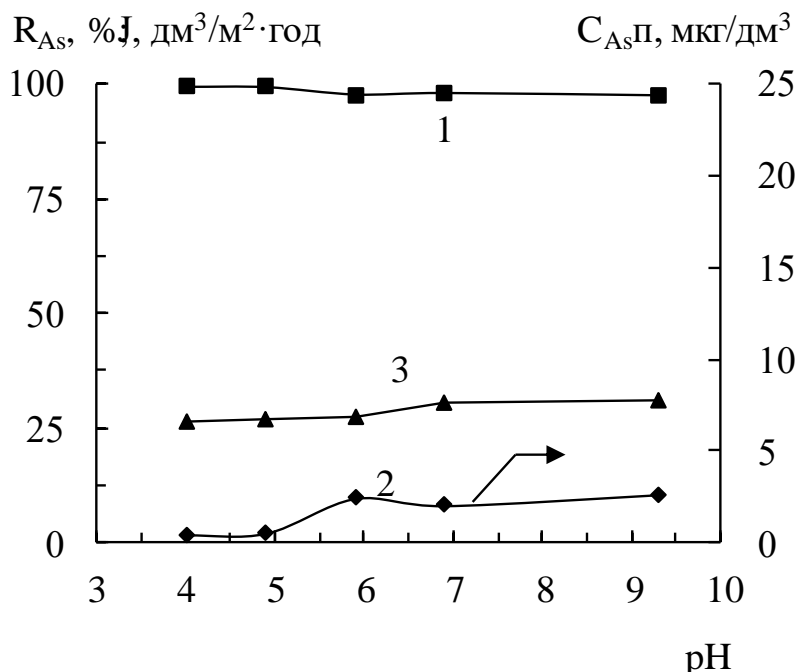
240 cm^3 модельного розчину, що містив As(III) , обробляли протягом (0,5–20,0) хвилин у ВУФ-УФ реакторі, після чого направляли на нанофільтраційну обробку. Модельні розчини арсену (III) готували зі стандартного зразка, що випускається у вигляді розчину As_2O_3 в соляній кислоті (0,01 моль/ dm^3).

Концентрацію арсену у вихідних і оброблених пробах води визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) на приладі Agilent 7500cs. Вміст солей контролювали солеміром TDS NM.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Виявлена висока ефективність видалення As(V) з води нанофільтраційною мембраною ОПМН-П ($R_{\text{As}} = 96,7$ – $98,3\%$). Зміна робочого тиску в інтервалі 0,5–1,5 МПа мало впливає на процес при здійсненні його за температури 15–16 $^\circ\text{C}$ (коефіцієнт затримки R при ступені відбору пермеату 90% зменшується від 97,8 до 97,1%). Показано, що збільшення виходу пермеату від 25 до 90% мало впливає на затримку As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П, однак при високих тисках (1,0–1,5 МПа) та температурі 22–25 $^\circ\text{C}$ цей вплив стає більш помітним.

Як видно із рис. 1, зміна рН в інтервалі 4,0-9,3 практично не відображається на ефективності видалення сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П.



Модельний розчин: 100 мкг/дм³ As(V), 1 г/дм³ NaCl; P – 1,0 МПа; СВП – 75%; T – 12-16 °C.

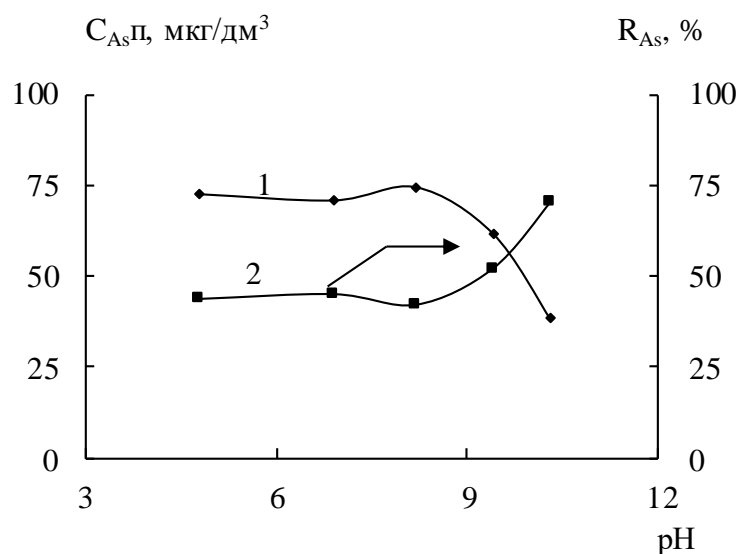
Рисунок 1. Вплив рН на коефіцієнт затримки As(V) (1), його концентрацію в пермеаті (2) та питому продуктивність мембрани (3) в процесі нанофільтраційної обробки з використанням мембрани ОПМН-П

Дещо вища затримка арсену при рН 4,0-4,9 обумовлена, вірогідніше всього, більш низькою температурою здійснення процесу (вказані дослідження проведені при температурі 12-13 °C, в той час як дослідження в інтервалі рН 5,9-9,3 виконані за температури 15-16 °C). Підвищення коефіцієнта затримки As(V) на 1-2% нанофільтраційною мембраною (192-NF 300) при температурі < 15 °C спостерігалось також в дослідженні [19]. При рН 4,0-4,9 (температура 12-13 °C) спостерігається також нижча питома продуктивність мембрани ОПМН-П (рис. 1).

Враховуючи отримані результати, а також результати інших дослідників, можна стверджувати, що стеричний фактор є домінуючим в процесі затримки сполук As(V) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П. Як відомо з літератури, для мембран, які затримують As переважно за

зарядовим механізмом (з порівняно великим розміром пор), властиве підвищення коефіцієнта затримки As(V) при зростанні рН розчину від 4 до 6-7, що пов'язано з трансформацією однозарядного арсенат-аніона в двозарядний при рН близько 6,9.

Як видно із рисунка 2, затримка сполук As(III) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П в інтервалі рН, характерному для природних вод, практично не змінюється і не перевищує 45%. Як і передбачалося, цей показник є нижчим, ніж для зворотноосмотичної мембрани ESPA-1 (55%) [14], однак, характер залежності від рН в обох випадках є аналогічним.



Модельний розчин : 129,1 мкг/дм³ As(III), 1 г/дм³ NaCl; P=1,5 МПа; T= 15 °С

Рисунок 2. Вплив рН на залишкову концентрацію арсену в пермеаті (1) та коефіцієнт затримки As(III) (2) в процесі нанофільтрації з використанням мембрани ОПМН-П

Це пояснюється, як вже відмічалось, тим, що в інтервалі рН 4-9 сполуки As(III) в розчині не заряджені, що негативно впливає на їх затримку мембранами. При підвищенні рН затримка As(III) суттєво покращується, що обумовлено дисоціацією арсенітної кислоти та утворенням арсеніт-аніонів.

Порівняння отриманих результатів з дослідженнями, опублікованими в роботах [19, 20], свідчить про те, що мембрана ОПМН-П є більш ефективною в затримці арсеніту в порівнянні з нанофільтраційними мембранами інших типів.

Зокрема, за даними [19] коефіцієнт затримки As(III) нанофільтраційною мембраною NF-45 при рН 8,1 досягає лише (7-20)% в залежності від концентрації ((10-100) мкг/дм³). Затримка арсеніту нанофільтраційною мембраною NF-270 при рН 8,0 складає 6,5-36,0 % в інтервалі концентрацій (50–1000) мкг/дм³ [20]. Причому, в обох згаданих дослідженнях затримка арсеніту погіршується з підвищенням концентрації, що пов'язується зі зростанням ролі дифузійної та конвективної складової в масопереносі незарядженої арсенітної кислоти через мембрани.

Варто також зазначити, що отримані нами результати щодо затримки As(V) мембраною ОПМН-П підтверджують більш високу ефективність вказаної мембрани в порівнянні з мембранами NF-45 та NF-270, оскільки коефіцієнт затримки арсенату для згаданих мембран складає відповідно 97, 90 та 93%.

Як видно з рисунка 2, концентрація арсену в пермеатах, отриманих в процесі нанофільтраційної обробки модельних розчинів As(III) мембраною ОПМН-П, перевищує ГДК (10 мкг/дм³) для питної води в (4–7) разів в усьому дослідженому інтервалі рН.

Попередня обробка арсенітвмісного розчину в ВУФ-УФ реакторі призводить до різкого підвищення коефіцієнту затримки сполук арсену в процесі нанофільтрації (табл. 1), що свідчить, очевидно, про ефективне окиснення As(III) до As(V) під дією ВУФ-опромінення.

Таблиця 1. Затримка сполук арсену мембраною ОПМН-П в залежності від тривалості попередньої обробки арсенітвмісного розчину в циркуляційному режимі у ВУФ-УФ реакторі

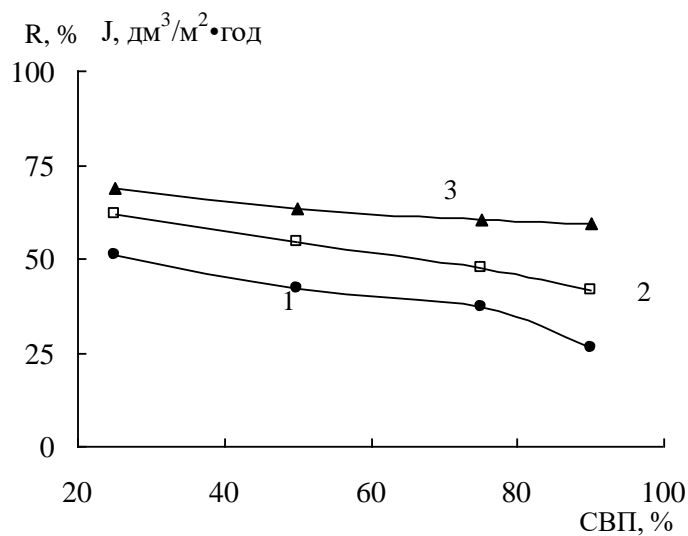
СВП, %	Тривалість ВУФ-УФ обробки, хв							
	2		5		10		20	
	C _{AsП.} , мкг/дм ³	R _{As} ,%	C _{AsП.} , мкг/дм ³	R _{As} ,%	C _{AsП.} , мкг/дм ³	R _{As} ,%	C _{AsП.} , мкг/дм ³	R _{As} ,%
25	5,4	95,8	3,7	97,1	5,3	95,9	5,0	96,1
50	7,2	94,4	4,3	96,7	5,4	95,9	6,0	95,4

Примітка. Модельний розчин містив 129,1 мкг/дм³ As(III), 1 г/дм³ NaCl; рН=7,8; P=1,5 МПа; T= (12-13)°C

Як видно з табл. 1, ВУФ-УФ обробка протягом лише двох хвилин забезпечує затримку сполук арсену мембраною ОПМН-П на рівні 95 %. Це дозволяє отримувати пермеати з вмістом арсену значно нижчим, ніж його ГДК для питної води при концентрації As(III) в вихідному розчині біля 130 мкг/дм³. Важливо зазначити, що концентрація арсену в забруднених даним мікрокомпонентом підземних водах частіше всього складає (50-100) мкг/дм³.

Збільшення ступеня відбору пермеату від 25 до 50% практично не відображається на затримці арсену (табл. 1), що узгоджується з наведеними вище результатами і свідчить про незначний вплив внутрішньо-дифузійної кінетики на процес видалення As(V) в процесі нанофільтрації.

Ефективність затримки As(III), а також хлориду натрію мембраною ОПМН-П, навпаки, суттєво залежать від ступеня відбору пермеату (рис. 3). Питома продуктивність мембрани при підвищенні ступеня відбору пермеату від 25 до 90% також зменшується на ~14%.



Модельний розчин: 157,7 мкг/дм³ As(III), 1 г/дм³ NaCl; pH=8,2; P=1,5 МПа; T= 12 °C

Рисунок 3. Вплив ступеня відбору пермеату на затримку сполук As(III) (1) та хлориду натрію (2) нанофільтраційною мембраною ОПМН-П, а також на питому продуктивність мембрани (3)

Збільшення тривалості попередньої ВУФ-УФ обробки до (5-10) хвилин мало впливає на ефективність затримки арсену в процесі

нанофільтрації (табл. 1). Таким чином, отримані результати свідчать про принципову можливість практично повного окиснення арсеніту до арсенату в проточних ВУФ-УФ реакторах, тривалість перебування води в яких є незначною.

Як показали подальші дослідження, заміна ВУФ-УФ реактора на TiO_2 /ВУФ-УФ реактор на стадії попередньої обробки арсенітвмісного розчину практично не впливає на одержані результати (табл. 2).

Дещо гірший результат, отриманий з використанням TiO_2 /ВУФ-УФ реактора при тривалості обробки 2 хвилини, може бути пов'язаний з більш високою вихідною концентрацією As(III) в дослідженнях з фотокаталітичним реактором (157,7 мкг/дм³ замість 129,1 мкг/дм³).

Таблиця 2. Затримка сполук арсену мембраною ОПМН-П в залежності від тривалості попередньої обробки арсенітвмісного розчину в циркуляційному режимі у TiO_2 /ВУФ-УФ реакторі

СВП, %	Тривалість TiO_2 /ВУФ-УФ обробки, хв					
	2		5		20	
	$C_{AsП.},$ мкг/дм ³	$R_{As},\%$	$C_{AsП.},$ мкг/дм ³	$R_{As},\%$	$C_{AsП.},$ мкг/дм ³	$R_{As},\%$
25	12,4	92,1	8,0	94,9	7,1	95,5
50	12,8	91,9	8,7	94,5	8,2	94,8

Примітка. Модельний розчин містив 157,7 мкг/дм³ As(III), 1 г/дм³ NaCl; рН=8,2; Р=1,5 МПа; Т=(12-13)°С

Таким чином, як видно з порівняння таблиць 1 та 2, попередня обробка арсенітвмісного розчину протягом (2-20) хвилин в ВУФ-УФ та TiO_2 /ВУФ-УФ реакторах забезпечує затримку сполук арсену на стадії наступної нанофільтрації з мембраною ОПМН-П на рівні близько 92-97%. При цьому не виявлено чіткого впливу типу реактора на вказаний процес, що, ймовірно, пов'язано з практично повним окисненням арсеніту до арсенату у вказаних реакторах протягом заданої тривалості обробки.

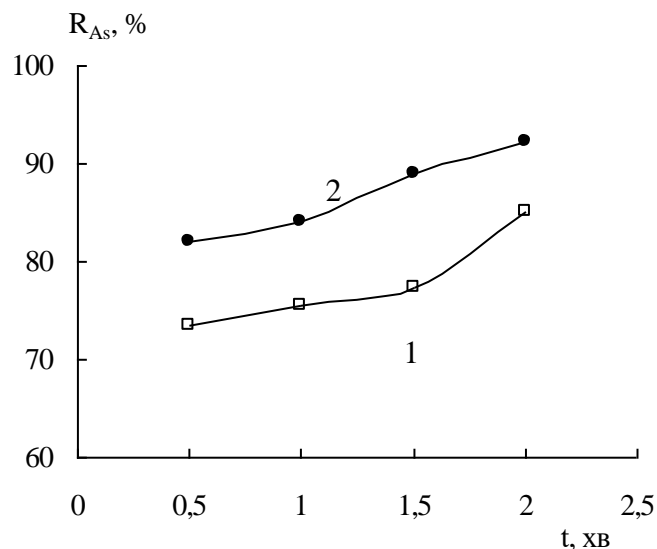
Очевидно, що для виявлення відмінностей у ефективності двох видів попередньої обробки арсенітвмісного розчину перед стадією нанофільтрації з використанням наявних реакторів необхідно зменшити тривалість вказаної обробки.

З метою порівняння ефективності обробки з використанням ВУФ-УФ та $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ реакторів було здійснено дослідження при обробці арсенітвмісного розчину протягом (0,5-2,0) хвилин.

Як видно з рис. 4, зменшення тривалості обробки арсенітвмісного розчину до (0,5-2,0) хвилин дозволяє продемонструвати більш високу ефективність $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ окиснення As(III) до As(V) у порівнянні з ВУФ-УФ окисненням.

Так, коефіцієнт затримки арсену нанофільтраційною мембраною ОПМН-П при збільшенні тривалості обробки від 0,5 до 2,0 хвилин зростає у випадку попередньої ВУФ-УФ обробки з 73,1 до 85,1%, тоді як у випадку $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ обробки з 82,1 до 92,3%.

Таким чином, як і передбачалось, обробка у ВУФ-УФ реакторі з нанесеним фотокаталізатором сприяє більш ефективній трансформації арсеніту до арсенату завдяки сумісному протіканню процесів фотолізу та фотокаталізу.



Модельний розчин: $115,0 \text{ мкг/дм}^3 \text{ As(III)}$, $1 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$; $\text{pH}=8,1$; $P=1,5 \text{ МПа}$; $T=16 \text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 4. Вплив тривалості попередньої обробки арсенітвмісного розчину в ВУФ-УФ (1) та $\text{TiO}_2/\text{ВУФ-УФ}$ (2) реакторах на коефіцієнт затримки As в процесі наступної нанофільтрації (СВП=50%) з використанням мембрани ОПМН-П

Нами відмічена більш низька затримка арсену при тривалості попередньої ВУФ-УФ обробки 2 хвилини у серії дослідів, яка здійснювалась при температурі $16,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4) у порівнянні з

дослідженнями, які виконувались при температурі (12-13) °С (табл. 1). Підвищення затримки арсенату мембраною ОПМН-П при температурі (1-13) °С (у порівнянні із температурою 15-16 °С) спостерігалось також у іншій серії досліджень, про які було згадано вище.

ВИСНОВКИ

Таким чином, попередня обробка арсенітвмісних розчинів в TiO_2 /ВУФ-УФ чи ВУФ-УФ реакторі протягом порівняно короткого проміжку часу (3-5 хвилин) забезпечує високий коефіцієнт затримки As в процесі подальшої баромембранної обробки і дозволяє отримувати пермеати, концентрація арсену в яких є нижчою нормативу для питної води.

Використання запропонованої гібридної технологічної схеми є більш екологічно-доцільним вирішенням задачі зниження вмісту арсену в пермеатах до норм питного водопостачання у порівнянні з технологічною схемою, яка поєднує баромембранну обробку з наступним сорбційним доочищенням опрісненої води, оскільки виключає небезпеку вторинного забруднення довкілля відпрацьованим сорбентом чи високотоксичними регенераційними розчинами.

При концентрації As у вихідній воді, нижчій 200 мкг/дм³, шляхом регулювання ступеня відбору пермеату в процесі НФ можна отримувати концентрати, вміст арсену в яких не перевищує ГДК для стічних вод.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Tanne N., Xu R., Zhou M., Zhang P., Wang X., Wen X. Influence of pore size and membrane surface properties on arsenic removal by nanofiltration membranes. *Front. Environ. Sci. Eng.* 2019. 13(2): 19. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1105-8>.
2. Hassan H. R. A review on different arsenic removal techniques used for decontamination of drinking water. *Environmental Pollutants and Bioavailability.* 2023. V.35, No1. 2165964. DOI: 10.1080/26395940.2023.2165964.
3. Yadav A.K., Yadav H.K., Naz A., Koul M. Arsenic removal technologies for middle- and low-income countries to achieve the SDG-3 and SDG-6 targets: A review. *Environmental Advances.* 2022. 9(1):100262. DOI:10.1016/j.envadv.2022.100262.
4. Wang Yu., Tiew J., Liuc Yu., Zhaoa Y. Removal of aqueous arsenite by simultaneous ultraviolet photocatalytic oxidation-coagulation of titanium salts:

effect of precipitate particles size and solution chemistry. *Desalination and Water Treatment*. 2020. 197. P. 280-290. doi: 10.5004/dwt.2020.25959.

5. Zakhar R., Derco J., Čacho F. An overview of main arsenic removal technologies. *Acta Chimica Slovaca*. 2018. Vol. 11, No. 2. P. 107-113. DOI: 10.2478/acs-2018-0016.

6. Fang J., Deng B. Arsenic rejection by nanofiltration membranes: effect of operating parameters and model analysis. *Environmental Engineering Science*. 2014. V. 31, N 9. P. 495-506. <https://doi.org/10.1089/ees.2013.0460>.

7. Wang S. X., Wang Z. H., Cheng X.T. Arsenic and fluoride exposure in drinking water: children's IQ and growth in Shanyin county, Shanxi province, China. *Environmental Health Perspectives*. 2007. V. 115, N 4. P. 643-647. DOI: 10.1289/ehp.9270.

8. Biterna M., Arditoglou A., Tsikouras E., Voutsas D. Arsenate removal by zero valent iron: Batch and column tests. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. V.149, N 3. P. 548-552. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.084.

9. Welch A.H., Westjohn D.B., Helsel D.R., Wanty R.B. Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry. *Ground Water*. 2000. 38, N 4. P. 589 - 604. doi:10.1111/j.1745-6584.2000.tb00251.x.

10. Малецкий З.В., Митченко Т.Е., Макарова Н.В., Шевчук Е.А., Коломиец Е.А. Сравнительная оценка сорбционных свойств промышленных и экспериментальных гибридных материалов по отношению к примесям As(III) и As(V) в воде. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2011. № 4(6). С. 21-30. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vvt_2011-2012_4-1_5.

11. Линник П.М., Скоблей М.П. Уміст арсену та його розподіл між розчинною й завислою формами у воді транскордонної ділянки річки Тиса. Наукові праці УкрНДГМІ. 2015. Вип. 267. С. 56-63. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Npundgi_2015_267_9.

12. Smedley P., Nicolli H.B., Macdonald D.M.J. [et al.]. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*. 2002. 17, N 3. P. 259-284.

13. Guo H., Li X., Yang W., Yao Z., Mei Y., peng L.E., Yang Z., Shao S., Tang C.Y. Nanofiltration for drinking water treatment: a review. *Front.Chem. Sci. Eng.* 2022. 16(5). P. 681-698.

14. Мельник Л.А., Бабак Ю.В., Самсони-Годоров А.О., Гончарук В.В. Удаление соединений мышьяка в процессах электродиализного и обратноосмотического опреснения воды. Вопросы

химии и химической технологии. 2014. Т. 5-6 (98). С. 76-82.

15. Бабак Ю.В., Мельник Л.А., Гончарук В.В. Удаление соединений мышьяка из природных вод с использованием гибридной системы (фотокатализ-обратный осмос). Химия и технология воды. 2014. Т. 36, № 6. С.546-558.

16. Saitua H., Gil R., Padilla A.P. Experimental investigation on arsenic removal with a nanofiltration pilot plant from naturally contaminated groundwater. *Desalination*. 2011. 274. P. 1-6.

17. Гончарук В.В., Самсони-Годоров А.О., Зуй О.В. [и др.]. Фотолиз вод с разным изотопным составом. Химия и технология воды. 2014. 36, № 3. С. 220-228.

18. Kocar B.D., Inskeep W.P. Photochemical oxidation of As(III) in ferrioxalate solutions. *Environmental Science Technology*. 2003. 37. P. 1581-1588.

19. Saitua H., Campderros M., Cerutti S., Padilla A.P. Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane. *Desalination*. 2005. 172. P.173-180.

20. Vrijenhoek E.M., Waypa J.J. Arsenic removal from drinking water by a “loose” nanofiltration membrane. *Desalination*. 2000. 130. P. 265–277.

21. Fang J., Deng B. Arsenic rejection by nanofiltration membranes: effect of operating parameters and model analysis. *Environmental Engineering Science*. 2014. 31, N 9. P. 495–506.

РОЗДІЛ 2

ЗНЕЗАРАЖЕННЯ *Candida albicans* У ВОДІ ЕКОЛОГІЧНО-БЕЗПЕЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Мельник Людмила, Саприкіна Марія, Олена Болгова

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
бульв. Вернадського, 42, м. Київ, Україна
lumel2903@gmail.com*

Вперше встановлено синергічну дію CO₂ низького тиску (0,2 МПа) та високомолекулярного хітозану зі ступенем деацетилювання 95% (1 мг/дм³) в процесі знезараження природної води гідрокарбонатного типу від дріжжеподібного мікроміцета *C. albicans*, що узгоджується з раніше отриманими результатами по знезараженню санітарно показового мікроорганізму *E. coli*. Показана можливість повної інактивації *C. albicans* в природній воді гідрокарбонатного типу за умови сумісної дії екологічно-безпечних “зелених” реагентів знезараження (початкова навантаження культури 1·10⁵ КУО/см³) за умови витримки протягом 13 діб, тоді як за аналогічних умов при окремії дії CO₂ чи хітозану знезараження *C. albicans* за аналогічний період досягає близько 1,2 порядки. Оскільки в природних водах кількість мікроскопічних грибів *C. albicans* є незначною і може складати лише одиниці та десятки, їх знезараження “зеленими” реагентами не вимагатиме тривалої обробки. Отримані результати можуть бути використані при розвитку нових стратегій підготовки питної води з природних джерел, які передбачають використання екологічно-безпечних “зелених” реагентів знезараження з метою уникнення утворення побічних токсичних продуктів в процесі обробки та гарантування високої якості і безпеки питної води.

Ключові слова: знезараження, *Candida albicans*, вода, CO₂ низького тиску, хітозан, синергічна дія

ВСТУП

В останні десятиліття вимоги до якості питної води значно зросли, що обумовлює необхідність пошуку альтернативних, екологічно доцільних і ефективних технологій її підготовки, що гарантує отримання води, безпечної для споживання населенням. Це, в першу чергу, стосується процесу знезараження, оскільки традиційні процеси (хлорування,

озонування), забезпечуючи високу інактивацію мікроорганізмів у воді, можуть супроводжуватися утворенням особливо токсичних побічних продуктів, що складають серйозну загрозу здоров'ю людини [1, 2].

У зв'язку з цим особливий інтерес викликають дослідження з вивчення можливості застосування для знезараження води екологічного "green" реагента - вуглекислого газу (CO_2), що є життєво-важливим компонентом атмосфери, кінцевим продуктом повного окислення органічного вуглецю і ключовим субстратом процесу фотосинтезу [3-5]. Слід відмітити, що CO_2 при тиску від 7,0 до 40,0 МПа в наш час широко використовується для знезараження продуктів харчування [6-9].

Нами вперше встановлена можливість дезінфекції *E. coli* у воді з використанням CO_2 низького тиску (0,05-0,20 МПа) в діапазоні температур 14-42°C [10]. Показано, що інактивація *E. coli* в дистильованій воді досягає 4,0-5,5-log порядків (початкове бактеріальне навантаження $1,3 \cdot 10^4$ - $9,0 \cdot 10^5$ КУО/см³) через 5 діб з моменту обробки та витримки при заданому тиску при всіх досліджуваних значеннях тиску та температурах. Найвищі показники дезінфекції спостерігалися при максимальних досліджуваних температурі та тиску. Реалізація вказаного способу знезараження води передбачає можливість використання стандартного (замість стійкого при високих тисках) обладнання при кімнатних температурах, що суттєво спрощує технологію, підвищує її доступність та скорочує затрати на реалізацію.

Однак, як було показано нами далі в дослідженні [11], знезараження *E. coli* в процесі обробки природної води гідрокарбонатного типу вуглекислим газом низького тиску (0,2 МПа) при температурах 14-37 °C є менш ефективним у порівнянні зі знезараженням у дистильованій воді. Виявлено, що при вихідному навантаженні культури $1,3 \cdot 10^5$ - $9,0 \cdot 10^5$ КУО/см³ у воді бювету ступінь знезараження *E. coli* на 6 добу спостереження становить лише 1,2; 2,3 та 2,7 логарифмічних порядки при температурі, відповідно, 14, 22 та 37° C.

Для підвищення ефективності знезараження *E. coli* у природній воді гідрокарбонатного типу вуглекислим газом низького тиску нами запропоновано використання сумісної дії CO_2 та хітозану.

Хітозан, який отримують із природного полімеру хітину шляхом деацетилювання, є ще одним, наряду з вуглекислим газом, перспективним екологічно-безпечним реагентом знезараження води на сучасному етапі завдяки високій знезаражувальній дії по відношенню до грам-позитивних та

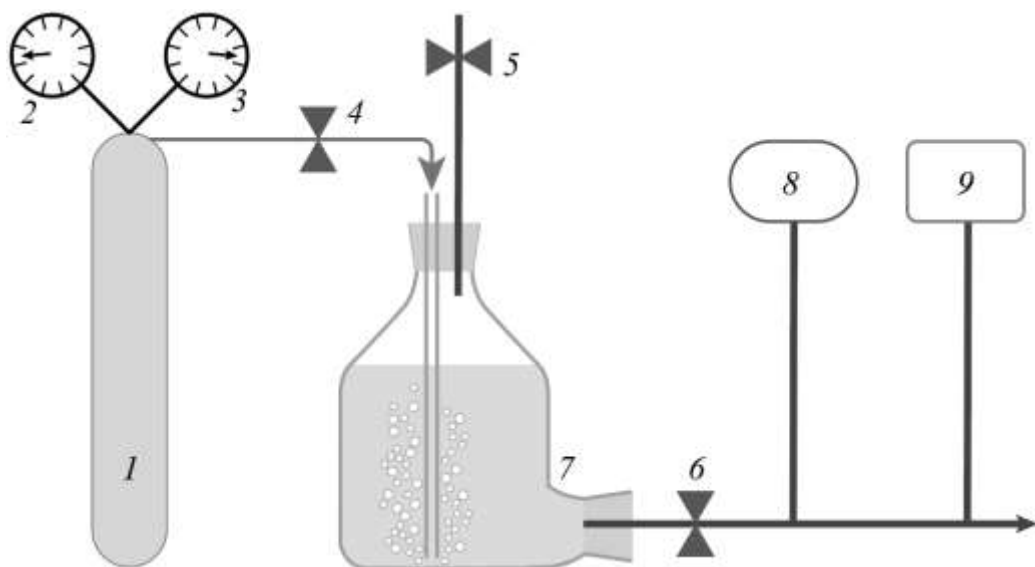
грам-негативних бактерій, здатності до біодеградації та відсутності токсичності щодо клітин ссавців [12, 13].

Нами вперше встановлено, що у випадку обробки реальної природної води вуглекислим газом при низькому тиску (0,1-0,2 МПа) в присутності високомолекулярного хітозану (молекулярна маса (Mw) 300 кДа, ступінь деацетилювання 95%, концентрація – 1,0 мг/дм³) досягається повне знезараження води від санітарно-показового мікроорганізму *E. coli* при витримуванні обробленої води при заданому тиску протягом 5-6 діб, що обумовлено синергічною дією вказаних реагентів, яка забезпечує більш високий ефект сумісної дії реагентів у порівнянні з сумою ефектів їх індивідуальної дії [11].

Метою даного дослідження є встановлення ефективності сумісної дії CO₂ та хітозану в процесі знезараження води від одного із найбільш небезпечних для здоров'я людини дріжджоподібних грибів – *Candida albicans* (*C. albicans*).

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Схема установки для обробки води вуглекислим газом наведена на рис. 1.



1 – балон з CO₂, 2, 3 – манометри, 4, 5, 6 – крани, 7 – змішувальна ємність з нижнім тубусом, 8 – рН метр, 9 – термодатчик

Рисунк 1. Блок-схема лабораторної установки для обробки води CO₂

В ємність з нижнім тубусом (7) об'ємом 0,6 дм³ вносили дистильовану чи природну воду (0,5 дм³) та необхідну аліквоту суспензії мікроорганізмів. Перед початком процесу вуглекислотної обробки проводили відбір проби води з ємності, яка слугувала контрольним зразком для подальших мікробіологічних досліджень. Після цього ємність з водою герметично закривали та з'єднували з балоном (1), що містить вуглекислий газ, і подавали останній через занурений на дно ємності аератор протягом ~ 1 хв до досягнення необхідного тиску (0,2 МПа). На початку експерименту протягом 10-15 с з ємності витискали повітря шляхом відкривання вихідного клапану (5). Оброблену таким чином воду витримували в герметичному стані протягом 6-14 діб. В експериментах з оцінки сумісної дії реагентів перед початком вуглекислотної обробки у воду вносили хітозан у такій кількості, щоб його концентрація у розчині, що обробляється, складала 1,0 мг/дм³. Для цього використовували 0,1% робочий розчин хітозану (Mw 100–300 кДа, ступінь деацетилювання – 95%) в 0,1 моль/дм³ розчині оцтової кислоти.

Тиск у змішувальній ємності контролювали манометрами (2, 3) і підтримували на постійному рівні протягом всього експерименту. В процесі експерименту контролювали також температуру і рН розчину, який обробляли. В останньому випадку для контролю використовували рН-метр І-130М.

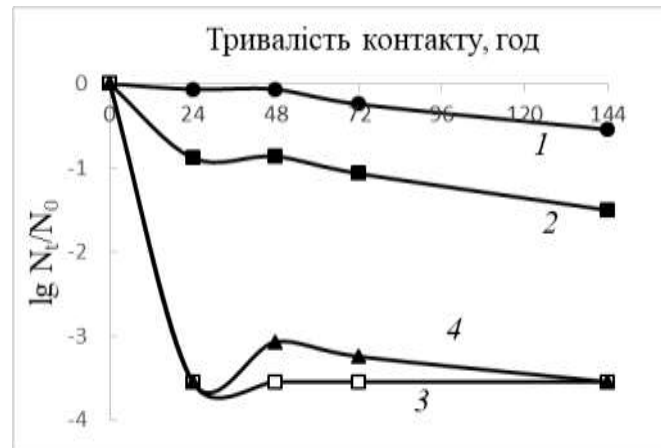
Через певні проміжки часу через пробовідбірник (нижній тубус ємності) відбирали аліквоту обробленої води для аналізу. Якщо в процесі відбору проби тиск в системі відхилявся від заданого, він корегувався додатковим дозуванням нової порції CO₂.

Вживання мікроорганізмів визначали прямим підрахунком КУО, отриманих при посіві відібраних проб води на агарове середовище Сабуро, що готували згідно [14]. Культивували мікроорганізми протягом 14-18 годин при 37°C. Отриманий результат виражали у вигляді логарифма відношення концентрації тест-мікроорганізму в розчині після обробки реагентами (N_t) до концентрації мікроорганізму у вихідному розчині (N₀).

Дріжжеподібний гриб *S. albicans* 10231 одержали з музею епідеміології інфекційних захворювань імені А.В. Громашевського АМН України. Суспензію дріжжеподібних грибів готували аналогічно [15].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження сумісної бактерицидної дії вуглекислого газу низького тиску та високомолекулярного хітозану при знезараженні *C. albicans* в дистильованій воді при порівняно низькій початковій навантаженні культури ($1,0 \cdot 10^3 - 3,5 \cdot 10^3$ КУО/см³) наведено на рисунках 2, 3. З метою порівняння, на графіках наведено також результати знезараження *C. albicans* при індивідуальній дії знезаражуючих агентів.



$N_0 = 3,5 \cdot 10^3$ КУО/см³; $t=22-23^\circ\text{C}$; $P=0,2$ МПа; $C_{\text{ХТЗ}} = 1,0$ мг/дм³

Рисунок. 2. Кінетика знезараження *C. albicans* в дистильованій воді в контрольному експерименті (1), при дії: CO₂ (2), високомолекулярного ХТЗ (3), CO₂ та високомолекулярного ХТЗ (4)



$N_0 = 1,0 \cdot 10^3$ КУО/см³; $t=23-25^\circ\text{C}$; $P=0,2$ МПа; $C_{\text{ХТЗ}} = 1,0$ мг/дм³

Рисунок 3. Кінетика знезараження *C. albicans* в дистильованій воді в контрольному експерименті (1), при дії: CO₂ (2), високомолекулярного ХТЗ (3), CO₂ та високомолекулярного ХТЗ (4)

Як видно із рис. 2, 3, при порівняно невисоких початкових навантаженнях

культури у дистильованій воді ступінь знезараження *C. albicans* при сумісній дії CO_2 та ХТЗ через 6 діб витримування обробленої води при кімнатній температурі (22-23 °С) практично не відрізняється від аналогічної характеристики, отриманої при дії самого лише хітозану, і досягає 3,0-3,5 порядки (повне знезараження). Знезараження вуглекислим газом є менш ефективним і досягає через 6 діб лише 0,3-1,5 порядки. Скорочення тривалості обробки до 2-х діб не впливає на ефективність знезараження хітозаном, тоді як сумісна дія CO_2 + ХТЗ є менш ефективною, що свідчить про більш високу швидкість знезараження у першому випадку.

При збільшенні концентрації *C. albicans* в дистильованій воді (початкова навантаження культури $8,2 \cdot 10^4$ та $1,2 \cdot 10^5$ КУО/см³) описані вище закономірності підтверджуються (рис. 4, 5), однак в жодному варіанті обробки знезараження протягом 6 чи навіть 14 діб витримування обробленої води не є повним. Так, при початковій навантаженні культури $1,2 \cdot 10^5$ КУО/см³ (рис. 5) концентрація мікроорганізмів у воді, обробленій CO_2 , ХТЗ, CO_2 + ХТЗ, складає через 6 діб, відповідно, 4000, 28 та 360 КУО/см³, через 14 діб – відповідно, 3, 48 та 3 КУО/см³



$N_0 = 8,2 \cdot 10^4$ КУО/см³; $t=14-16^\circ\text{C}$; $P=0,2$ МПа; $C_{\text{ХТЗ}}= 1,0$ мг/дм³

Рисунок 4. Кінетика знезараження *C. albicans* в дистильованій воді в контрольному експерименті (1), при дії: CO_2 (2), високомолекулярного ХТЗ (3), CO_2 та високомолекулярного ХТЗ (4)

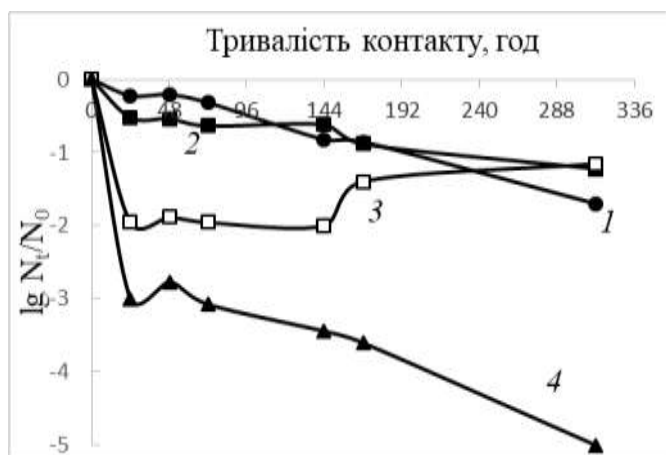


$N_0 = 1,2 \cdot 10^5$ КУО/см³; $t=15-17^\circ\text{C}$; $P=0,2$ МПа; $C_{\text{ХТЗ}}= 1,0$ мг/дм³

Рисунок 5. Кінетика знезараження *C. albicans* в дистильованій воді в контрольному експерименті (1), при дії: CO₂ (2), високомолекулярного ХТЗ (3), CO₂ та високомолекулярного ХТЗ (4)

Подальші дослідження здійснювали з використанням природної води (бювет в м. Києві), хімічні та мікробіологічні показники якої наведено в таблиці.

При знезараженні реальної природної води гідрокарбонатного типу (початкова нагрузка культури $1 \cdot 10^5$ КУО/см³) концентрація мікроорганізмів у воді, обробленій CO₂ чи ХТЗ, складає через 13 діб, відповідно, 6000 та 7000 КУО/см³, тоді як при сумісній дії CO₂ + ХТЗ за аналогічних умов спостерігається повне знезараження *C. albicans* (рис.6).



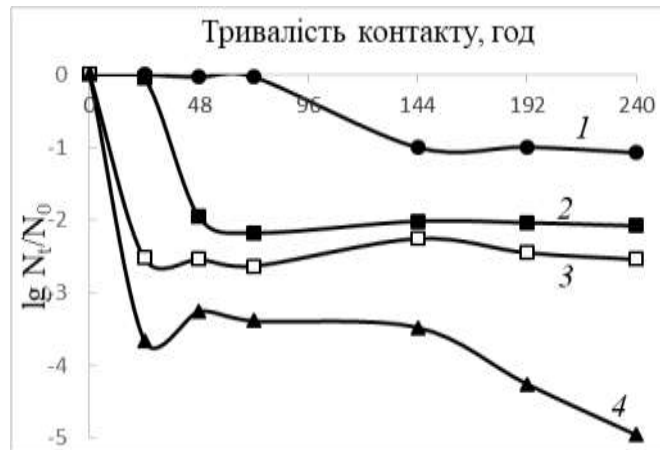
$N_0 = 1,0 \cdot 10^5$ КУО/см³; $t=11-14^\circ\text{C}$; $P=0,2$ МПа; $C_{\text{ХТЗ}}= 1,0$ мг/дм³

Рисунок 6. Кінетика знезараження *C. albicans* в природній воді гідрокарбонатного типу в контрольному експерименті (1) та при дії: CO₂ (2), високомолекулярного ХТЗ (3), CO₂ та високомолекулярного ХТЗ (4)

Таблиця. Результати мікробіологічного та хімічного дослідження артезіанської води

Найменування показників	Результати вимірювань	ДСТУ 7525:2014
Число бактерій, КУО/см ³ (ЗМЧ) за 37 °С	0	<20
Число бактерій, КУО/ см ³ (ЗМЧ) за 22 °С	0	<20
Число бактерій групи кишкових паличок КУО/дм ³ (індекс БГКП)	відсутність	відсутність
Число термостабільних кишкових паличок, КУО/100 см ³ води	відсутність	відсутність
Водневий показник, рН	7,1	6,5-8,5
Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³	4,7	≤7,0 (1,5-7,0)
Кальцій, мг/дм ³	71,0	≤130 (25-75)
Магній, мг/дм ³	13,8	≤80 (10-50)
Гідрокарбонати, мг/дм ³	299	н/н
Лужність загальна, мг-екв/дм ³	4,9	6,5 (0,5-6,5)
Сухий залишок, мг/дм ³	415	≤1000 (200-500)
Залізо (заг.), мг/дм ³	0,08	відсутність
Манган, мг/дм ³	0,027	відсутність
Сульфати, мг/дм ³	<4	≤150
Хлориди, мг/дм ³	6,2	≤150
Фториди, мг/дм ³	0,43	0,7-1,2

При незараженні природної води гідрокарбонатного типу з більш низькою початковою навантажкою *S. albicans* ($9 \cdot 10^4$ КУО/см³) при сумісній дії CO₂ + ХТЗ повне незараження спостерігається вже через 10 діб обробки (рис. 7), тоді як при індивідуальній дії CO₂ чи ХТЗ за даний період концентрація мікроорганізмів зменшується, відповідно, до 750 та 260 КУО/см³.



$N_0 = 9,0 \cdot 10^4$ КУО/см³; $t=9-11^\circ\text{C}$; $P=0,2$ МПа; $C_{\text{ХТЗ}}= 1,0$ мг/дм³

Рисунок 7. Кінетика знезараження мікроскопічного гриба *C. albicans* в природній воді гідрокарбонатного типу в контрольному експерименті (1) та при дії: CO₂ (2), високомолекулярного ХТЗ (3), CO₂ та високомолекулярного ХТЗ (4)

Одержані результати узгоджуються з отриманими нами раніше даними щодо інактивації *E. coli* вуглекислим газом, хітозаном та їх сумісною дією [10, 11] і свідчать про наявність синергічного ефекту CO₂ + ХТЗ при знезараженні природної води від досліджених мікроорганізмів.

Встановлена можливість повного знезараження природної води від мікроскопічного гриба *C. albicans* (який є значно стійкішим до знезараження у порівнянні з *E. coli*) при високій початковій навантаженні культури (біля $1 \cdot 10^5$ КУО/см³) сумісною дією CO₂ низького тиску та високомолекулярного хітозану. Зважаючи на те, що, як було показано нами раніше [16], в природних артезіанських водах (свердловини м. Києва) кількість мікроскопічних грибів *C. albicans* є незначною і може складати лише одиниці та десятки, їх знезараження “зеленими” реагентами не вимагатиме тривалої обробки.

ВИСНОВКИ

Таким чином, нами вперше досліджено ефективність знезараження *C. albicans* в дистильованій воді, а також в реальній підземній воді гідрокарбонатного типу при індивідуальній дії вуглекислого газу (CO₂, 0,2 МПа), високомолекулярного хітозану (ХТЗ, концентрація 1 мг/дм³) та сумісній дії вказаних реагентів (CO₂ + ХТЗ). Встановлено, що при порівняно невисоких початкових навантаженнях культури у дистильованій воді

($1 \cdot 10^3$ та $3,5 \cdot 10^3$ КУО/см³) ступінь знезараження води високомолекулярним хітозаном (ступінь деацетилювання 95%) та CO₂ + ХТЗ через 6 діб витримування обробленої води при кімнатній температурі (22-23 °С) практично не відрізняється і досягає 3,0-3,5 порядки (практично повне знезараження). Знезараження вуглекислим газом є менш ефективним і досягає через 6 діб лише 0,3-1,5 порядки. При збільшенні концентрації *C. albicans* в дистильованій воді (початкова навантаження культури $8,2 \cdot 10^4$ та $1,2 \cdot 10^5$ КУО/см³) в жодному варіанті обробки знезараження протягом 6 діб витримування обробленої води не є повним.

Вперше встановлено синергічну дію CO₂ низького тиску (0,2 МПа) та високомолекулярного хітозану зі ступенем деацетилювання 95% (1 мг/дм³) в процесі знезараження природної води гідрокарбонатного типу від дріжжеподібного мікроміцета *C. albicans*, що узгоджується з раніше отриманими результатами по знезараженню санітарно показового мікроорганізму *E. coli*. Показана можливість повної інактивації *C. albicans* в природній воді гідрокарбонатного типу за умови сумісної дії екологічно-безпечних “зелених” реагентів знезараження (початкова навантаження культури $1 \cdot 10^5$ КУО/см³) за умови витримки протягом 13 діб, тоді як за аналогічних умов при окремій дії CO₂ чи хітозану знезараження *C. albicans* за аналогічний період досягає близько 1,2 порядки. Отримані результати можуть бути використані при розвитку нових стратегій підготовки питної води з природних джерел, які передбачають використання екологічно-безпечних “зелених” реагентів знезараження з метою уникнення утворення побічних токсичних продуктів в процесі обробки та гарантування високої якості і безпеки питної води. Оскільки в природних водах кількість мікроскопічних грибів *C. albicans* є незначною і може складати лише одиниці та десятки, їх знезараження “зеленими” реагентами не вимагатиме тривалої обробки.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Jiang Y., Goodwill J. E., Tobiason J. E., Reckhow D. A. Comparison of ferrate and ozone pre-oxidation on disinfection byproduct formation from chlorination and chloramination. *Water Research*. 2019. doi:10.1016/j.watres.2019.02.051.
2. Sharma V. K., Zboril R., McDonald T. J. Formation and toxicity of brominated disinfection byproducts during chlorination and chloramination of

- water: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 2013. 49(3). P. 212-228.
3. Yu T., Chen Y. Effects of elevated carbon dioxide on environmental microbes and its mechanisms: A review. *Science of the Total Environment*. 2019. 655, 865-879. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.301.
 4. Kobayashi F., Odake S. Intracellular acidification and damage of cellular membrane of *Saccharomyces pastorianus* by low-pressure carbon dioxide microbubbles. *Food Control*. 2017. 71. P. 365-370.
 5. Kobayashi, Y. Hayata, H. Ikeura, M. Tamaki, N. Muto, & Y. Osajima. Inactivation of *Escherichia coli* by CO₂ Microbubbles at a Lower Pressure and Near Room Temperature. *Transactions of the ASABE*. 2009. 52(5), 1621-1626. doi:10.13031/2013.29113).
 6. Ribeiro N., Soares G.C., Santos-Rosales V., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C., García-González C.A., Oliveira A.L. A new era for sterilization based on supercritical CO₂ technology. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* 2020. 108(2). P. 399-428.
 7. Vansant J., Rogiers Ch. Chapter 10 - CO₂ Cleaning and pH Control in the Food Industry. *Gases in Agro-Food Processes*. 2019. P. 571-581
 8. Werner B. G., Hotchkiss J. H. Continuous Flow Nonthermal CO₂ Processing: The Lethal Effects of Subcritical and Supercritical CO₂ on Total Microbial Populations and Bacterial Spores in Raw Milk. *Journal of Dairy Science*. 2006. 89(3). P. 872-881. doi:10.3168/jds.s0022-0302(06)72151-8.
 9. Cuppini M., Zeni J., Barbosa J., Franceschi E., Toniazzo G., Cansian R. L. Inactivation of *Staphylococcus aureus* in raw salmon with supercritical CO₂ using experimental design. *Food Sci. Technol.* 2016. 36 (1). P. 8-11.
 10. Goncharuk V. V., Saprykina M. N., Bolgova E. S., Melnyk L.O., Remez S. V. Estimation of efficiency of water disinfection and preservation with low-pressure CO₂ using *Escherichia coli*. *Desalination and Water Treatment*. 2022. V. 258. P. 190-196.
 11. Саприкіна М., Болгова О., Мельник Л., Гончарук В.. Знезараження природних вод екологічно-безпечними реагентами. Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції “Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки” (25-26 жовтня 2022 р.). Київ: НУХТ 2022. С. 16-19.
 12. Unuabonah E. I., Adewuyi A., Kolawole M. O., Omorogie M. O., Olatunde O. C., Fayemi S. O., Taubert A. Disinfection of water with new chitosan-

modified hybrid clay composite adsorbent. *Heliyon*. 2017. 3(8), e00379. doi:10.1016/j.heliyon.2017.e00379.

13. Saprykina M.N., Bolgova E.V., Mel'nik L.A., Goncharuk V.V. The Effect of Physicochemical Parameters on the Process of Water Disinfection Using Chitosan. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2019. 41. P. 384–390.

14. Справочник по санитарной микробиологии /Под ред. Л.В.Григорьевой. Кишнев: Картя Молдовеняскэ. 1981. 206 с.

15. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г., Вакуленко В.Ф., Савлук О.С., Косинова В.Н., Сова А.Н. Обеззараживание воды озоном и УФ-облучением совместно в проточном режиме. *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30. № 1. С. 91–105.

16. Сапрыкина М. Н. Оценка качества питьевой воды: микологические аспекты. *Химия и технология воды*. 2019. Т. 41, № 4. С.270-277.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СПОЖИВАННЯ КИСНЮ, ВМІСТУ НІТРАТІВ, АМОНІЮ ТА ФОСФАТІВ НА ДИСПЕРСНО-ФАЗОВИЙ РОЗПОДІЛ ОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ У ПРИРОДНИХ ВОДНИХ СИСТЕМАХ

Горбань Максим, Мілюкін Михайло

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
бул. акад. Вернадського, 42, м. Київ, Україна*

m_milyukin@ukr.net

В роботі проаналізовано закономірності дисперсно-фазового розподілу органічних екотоксикантів, а саме хлорорганічних пестицидів (ХОП), поліхлорованих біфенілів (ПХБ) та поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), у природних водних системах. Основні параметри якості води в наведених водних системах значно відрізняються між собою. Незважаючи на це, для всіх водних систем встановлена наступна закономірність: чим менше значення хімічного споживання кисню (ХСК), вмісту нітратів, амонію та фосфатів у воді, тим менша загальна водорозчинна частка органічних екотоксикантів. У деяких випадках наведені кореляції є чіткими, значимими та достовірними. При цьому найбільш важливим показником, що впливає на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у воді, є ХСК. Наведені кореляції між водорозчинними частками ПХБ, ПАВ та ХСК є достовірними та характеризуються високими коефіцієнтами, які склали відповідно - 0,9306 та -0,8785. Концентрації нітратів, амонію та фосфатів також мають вплив на водозчинну частку екотоксикантів, але не є ключовими показниками, які визначають їх дисперсно-фазовий розподіл у воді. При передбаченні розподілу органічних екотоксикантів у водній системі в першу чергу необхідно враховувати значення ХСК. Вміст нітратів, амонію та фосфатів є другорядними факторами, що впливають на стан органічної матерії у водній системі. Тому більшість кореляцій між водорозчинною часткою екотоксикантів та вмістом нітратів, амонію та фосфатів не може бути достовірними та характеризуватися високими коефіцієнтами.

Ключові слова: ХОП, ПХБ, ПАВ, дисперсно-фазовий розподіл, ХСК, нітрати, амоній, фосфати.

ВСТУП

Хлорорганічні пестициди (ХОП), поліхлоровані біфеніли (ПХБ) та поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) є високотоксичними речовинами, які є стійкими в навколишньому середовищі та характеризуються високою біодоступністю для живих організмів [1].

З метою ліквідації або суворого обмеження виробництва стійких органічних високотоксичних речовин на конференції ООН 22 травня 2001 р. було затверджено Стокгольмську конвенцію про стійкі органічні забруднюючі речовини (СОЗ) [2]. В початковий перелік СОЗ ввійшли сполуки наступних класів: ХОП, ПХБ, поліхлоровані дибензо-*n*-діоксини та поліхлоровані дибензофурані. Перелік СОЗ поступово розширюється і на сьогодні ПАВ є кандидатами на включення до його складу.

Однією з вимог конвенції є проведення моніторингу індивідуальних СОЗ в об'єктах навколишнього середовища, зокрема у природних водних системах. Результати комплексного багаторічного моніторингу органічних екотоксикантів ХОП, ПХБ і ПАВ у поверхневій воді р. Дніпро наведено в роботах [1, 3, 4].

За своїми фізико-хімічними властивостями ХОП, ПХБ і ПАВ є неполярними обмежно-леткими гідрофобними органічними сполуками. Вони характеризуються низьким тиском насиченого пару над твердим тілом, низькою розчинністю у воді, високим значенням логарифму константи розподілу в системі октанол/вода $\log K_{o/w}$ (коефіцієнту гідрофобності). Коефіцієнт гідрофобності індивідуальних сполук даних класів знаходиться в межах від 3 до 11,2.

У природних водних системах органічні екотоксиканти перебувають в різних фізичних формах: в розчинному стані; в зв'язаному стані із суспендованими частинками; в сорбованому та солюбілізованому станах з органічними сполуками природного та антропогенного походження. Фізичні форми органічних ксенобіотиків відрізняються між собою за ступенем біодоступності. Найбільш біодоступною для гідробіонтів є водорозчинна форма. Для оцінки екологічної загрози важливо визначити окрім інтегральної концентрації токсиканта у воді його розподіл між різними формами.

В роботах [5, 6] наведено результати моніторингу органічних екотоксикантів у поверхневій воді р. Дніпро за період 2011–2019 рр. Середні загальні концентрації ХОП, ПХБ і ПАВ склали відповідно $9,8 \pm 2,5$; $22,4 \pm 12,8$; $174,7 \pm 105,3$ нг/л. Також було визначено дисперсно-

фазовий розподіл ХОП, ПХБ і ПАВ між водною фазою (істинно водорозчинний стан), тонкою фракцією суспендованих частинок (розмір частинок $> 0,45$ і $< 16-24$ мкм) та грубою фракцією суспендованих частинок ($> 16-24$ мкм). Встановлено, що сполуки даних класів знаходяться переважно у зв'язаному стані із суспендованими частинками. Водорозчинні частки ХОП, ПХБ і ПАВ складали в середньому відповідно 32, 42, 44 %. Середні частки ХОП, ПХБ і ПАВ на грубій та тонкій фракціях суспендованих частинок становили відповідно 50, 34, 37 % та 18, 24, 19 %. Для води р. Дніпро встановлено антибатну кореляцію між водорозчинною часткою індивідуальних органічних екотоксикантів та логарифмом константи розподілу в системі октанол / вода (коефіцієнтом гідрофобності).

В роботі [7] проаналізовано результати визначення дисперсно-фазового розподілу індивідуальних ХОП, ПХБ і ПАВ у водах різних річкових систем світу. Показано, що в усіх водних системах водорозчинна частка індивідуальних органічних екотоксикантів зменшується при підвищенні коефіцієнту їх гідрофобності. Встановлено відповідні залежності та проведено їх статистичну обробку. Було розраховано значення коефіцієнту кореляції (r), та критерію ймовірності (p). Для більшості водних систем наведені кореляції є значимими та чіткими, що характеризуються високими коефіцієнтами, які знаходилися в межах від $-0,667$ до $-0,985$. Для цих кореляцій виконана умова достовірності: $p < 0,05$. З цього випливає, що коефіцієнт гідрофобності сполуки є важливим показником, за допомогою якого можна оцінити її дисперсно-фазовий розподіл.

Відзначимо, що для річок Дніпро та Ельба (Elbe) [8], наведені кореляції практично співпали, що пов'язано з близькими фізико-хімічними характеристиками цих водних систем.

Усі водні системи характеризуються фізико-хімічними та хімічними параметрами, за допомогою яких можна оцінити якість води. До них належать температура, електропровідність, загальна лужність, загальна кількість завислих речовин, вміст хлоридів, нітратів, сульфатів, амонію, фосфатів, важких металів, хімічне споживання кисню (ХСК), біологічне споживання кисню (БСК) та інші. Всі ці параметри впливають на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у природній воді, проте спрогнозувати вплив кожного чинника є доволі складним завданням.

Взагалі ХОП, ПХБ та ПАВ у воді зв'язуються переважно з частинками органічної природи, а при цьому в утворенні комплексів беруть

участь сполуки азоту чи фосфору. Тому основними параметрами, що впливають на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів, можуть бути ХСК та БСК, які є показниками вмісту органічних сполук у воді, а також вміст нітратів, амонію та фосфатів у воді.

Мета даного дослідження полягає у встановленні залежності дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ від таких показників як ХСК (окисник – перманганат калію), вміст нітратів, амонію, фосфатів у поверхневій воді.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

З метою встановлення взаємозв'язку між водорозчинною часткою ХОП, ПХБ та ПАВ та параметрами водної системи було зібрано та проаналізовано ряд даних з літературних джерел.

В табл. 1 наведено значення таких параметрів якості води як ХСК (окисник – перманганат калію), вміст нітратів, амонію, фосфатів у водних системах та посилання на відповідні публікації. У випадку р. Дніпро параметри якості води було отримано за допомогою методик, наведених в роботі [9]. В табл. 2 наведено усереднені дані по дисперсно-фазовому розподілу органічних екотоксикатів у природних водних системах.

На рис. 1 наведена залежність загальної водорозчинної частки ХОП, ПХБ і ПАВ від значення ХСК у воді. Виконано статистичну обробку результатів з використанням кореляційного аналізу Пірсона програмою Statistical Package for the Social Sciences version 19 (SPSS, Inc., IBM Company, Chicago, IL), зокрема розраховано значення коефіцієнту кореляції r та критерію ймовірності p . Як відомо, кореляція вважається достовірною, якщо виконується умова $p < 0,05$. Як видно з рис. 1, водорозчинна частка ХОП, ПХБ і ПАВ зменшується при збільшенні значення ХСК у воді. Наведені кореляції між водорозчинною часткою органічних екотоксикантів та ХСК є досить чіткими та характеризуються високими коефіцієнтами. Для двох з них (ПХБ і ПАВ) виконана умова достовірності.

Отже, ХСК є важливим показником, що визначає вміст органічних сполук, та має суттєвий вплив на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у водних системах. ХОП, ПХБ і ПАВ характеризуються високою спорідненістю до органічних речовин, тому у водних системах адсорбуються переважно на суспендованих органічних частинках, включаючи колоїдні та високомолекулярні частинки. Якщо вода

характеризується низьким рівнем вмісту органічних сполук, то екотоксиканти не мають з чим зв'язуватися і здебільшого перебувають у водорозчинному стані.

Таблиця 1. Значення ХСК, вмісту нітратів, амонію та фосфатів у водних системах

Назва водної системи	Країна	ХСК, мг/л	Нітрати*, мг/л	Амоній*, мг/л	Фосфати**, мг/л
р. Дніпро	Україна	10,95 [9]	2,72 [9]	2,04 [9]	1,640 [9]
р. Ельба (Elbe River)	Німеччина	15,00 [10]	5,30 [10]	0,17 [10]	0,079 [10]
р. Тибр (Tiber River)	Італія	13,52 [11]	0,93 [12]	1,00 [12]	0,065 [13]
дельта р. Дунай (Danube River Delta)	Румунія	3,09 [14]	1,68 [14]	0,14 [14]	0,050 [14]
лагуна Ріа Формоза (Ria Formosa Lagoon)	Португалія	–	0,22 [15]	0,04 [15]	0,023 [15]
р. Ебро (Ebro River)	Іспанія	–	–	–	0,148 [16]
озеро Маггіоре (Lake Maggiore)	Італія	–	–	–	0,001 [17]
дельта р. Перлинна (Pearl River Delta)	Китай	4,41 [18]	0,66 [19]	1,46 [19]	0,916 [20]
дельта р. Янцзи (Yangtze River Delta)	Китай	2,70 [21]	1,61 [22]	0,14 [22]	0,106 [22]
р. Хуанхе (Huaihe River)	Китай	5,58 [23]	0,74 [24]	1,13 [23]	0,160 [23]
р. Даляо (Daliao River)	Китай	8,56 [25]	1,21 [26]	2,68 [26]	0,381 [25]
річки регіону Шанхай (Shanghai Rivers)	Китай	6,97 [27]	3,15 [28]	4,79 [27]	0,065 [28]
р. Цзиньцзян (Jinjiang River)	Китай	8,50 [29]	2,65 [30]	0,47 [30]	–
затока Сяншань (Xiangshan Bay)	Китай	–	0,55 [31]	0,04 [31]	0,043 [31]

Примітки. ХСК – окисник перманганат калію; * – вміст нітратів та амонію вказано в перерахунку на азот; ** – вміст фосфатів вказано в перерахунку на фосфор.

Таблиця 2. Значення загальної водорозчинної частки ХОП, ПХБ і ПАВ у водних системах

Назва водної системи	Загальна водорозчинна частка, %		
	ХОП	ПХБ	ПАВ
р. Дніпро	32,0 [5, 6]	42,0 [5, 6]	44,0 [5, 6]
р. Ельба	39,5 [8]	29,4 [8]	30,3 [8]
р. Тибр	53,8 [32]	15,6 [32]	21,3 [33]
дельта р. Дунай	–	–	85,3 [34]
лагуна Ріа Формоза	76,0 [35]	–	–
р. Ебро	65,0 [36]	86,5 [36]	–
озеро Маггіоре	–	–	85,0 [37]
дельта р. Перлинна	74,5 [38]	69,0 [38]	33,1 [39]
дельта р. Янцзи	–	83,8 [40]	–
р. Хуанхе	–	–	69,6 [41]
р. Даляо	59,5 [42]	43,7 [43]	15,1 [44]
річки регіону Шанхай	–	45,9 [45]	37,4 [46]
р. Цзиньцзян	36,0 [47]	–	–
затока Сяншань	51,8 [48]	–	–

Якщо у воді високий вміст органічних сполук, то органічні екотоксиканти знаходяться переважно у зв'язаному стані із суспендованими частинками. У таких водних системах основним переносником та джерелом забруднення ХОП, ПХБ та ПАВ є суспендовані частинки органічної природи, звідки вони можуть або потрапляти та накопичуватися в осаді або дифундувати знову у водну фазу.

На процес сорбції органічних екотоксикантів на суспендованих частинках можуть впливати також деякі інші характеристики водної системи, в тому числі температура, електропровідність, загальна лужність, загальна кількість завислих речовин, вміст хлоридів, нітратів, сульфатів, амонію, фосфатів, важких металів.

Відомо, що на суспендованих частинках органічної природи сорбуються окрім ХОП, ПХБ і ПАВ, багато інших органічних та неорганічних сполук. Між сорбованим та розчиненим станами цих сполук встановлюється складна динамічна рівновага, що залежить від багатьох інших факторів природного водного середовища. Також слід враховувати

наявність живих організмів (фіто- та зоопланктон) у водній системі. Тому очікувати значного впливу кожного фактору у розчиненій формі на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів не слід. З цього випливає, що сума всіх чинників буде визначати стан органічної матерії, який є індивідуальним для кожної водної системи. Стан органічної матерії є основним фактором, що впливає на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів.

Вплив вмісту нітратів, амонію та фосфатів на дисперсно-фазовий розподіл ХОП, ПХБ і ПАВ обговорено детальніше.

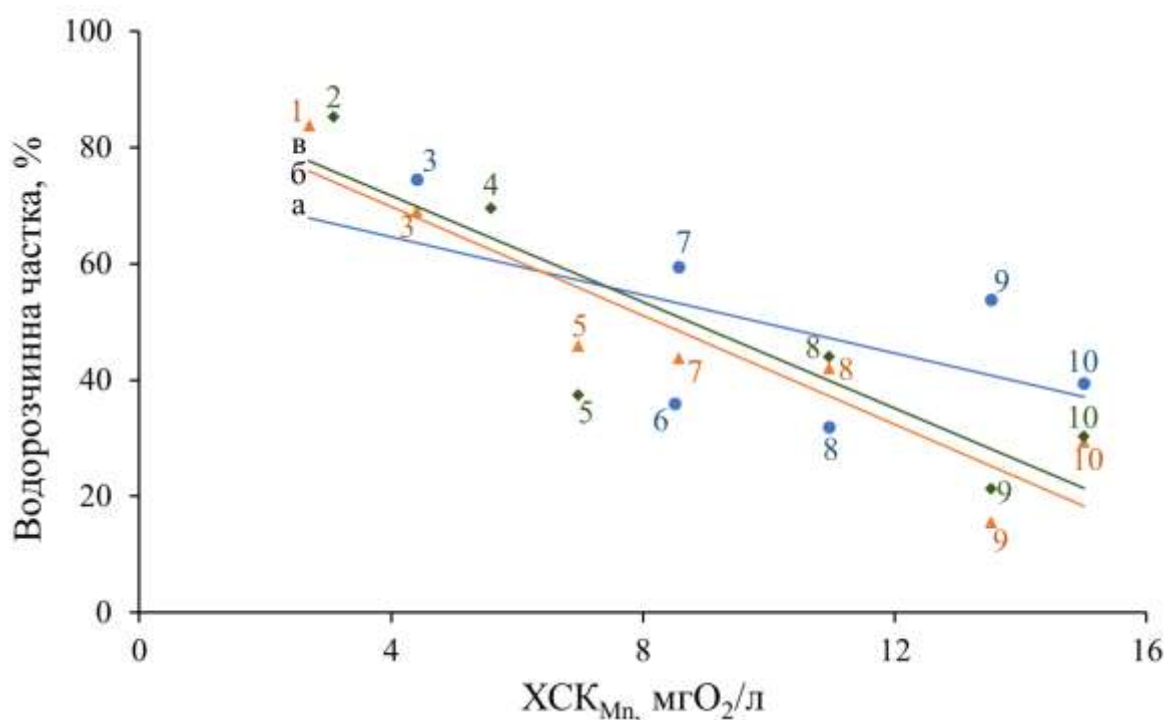


Рис. 1. Залежність середнього значення водорозчинної частки ХОП (а), $r = -0,5908$, $p = 0,2392$; ПХБ (б), $r = -0,9306$, $p = 0,0047$; ПАВ (в), $r = -0,8785$, $p = 0,035$ від ХСК в природній воді, окисник – перманганат калію. Назви водних систем позначені цифрами: 1 – дельта р. Янцзи, 2 – дельта р. Дунай, 3 – дельта р. Перлинна, 4 – р. Хуанхе, 5 – річки регіону Шанхай, 6 – р. Цзиньцзян, 7 – р. Даляо, 8 – р. Дніпро, 9 – р. Тибр, 10 – р. Ельба.

Розглянемо залежність загальної водорозчинної частки органічних екотоксикантів від вмісту нітратів у воді (рис. 2). Як видно, для всіх класів органічних екотоксикантів існує наступна закономірність: чим вищий вміст нітратів у воді, тим менша їх водорозчинна частка. У випадку ХОП

наведена кореляція є чіткою та достовірною. Кореляція між водорозчинною часткою ПХБ у природній воді та вмістом нітратів має також високий коефіцієнт та критерій ймовірності, що наближається до 0,05. У випадку ПАВ кореляція є менш чіткою та недостовірною.

Слід відміти, що наведені графіки залежностей побудовані з використанням даних, наведених в різних літературних даних. Цей факт може відобразитися на значимості та достовірності кореляцій.

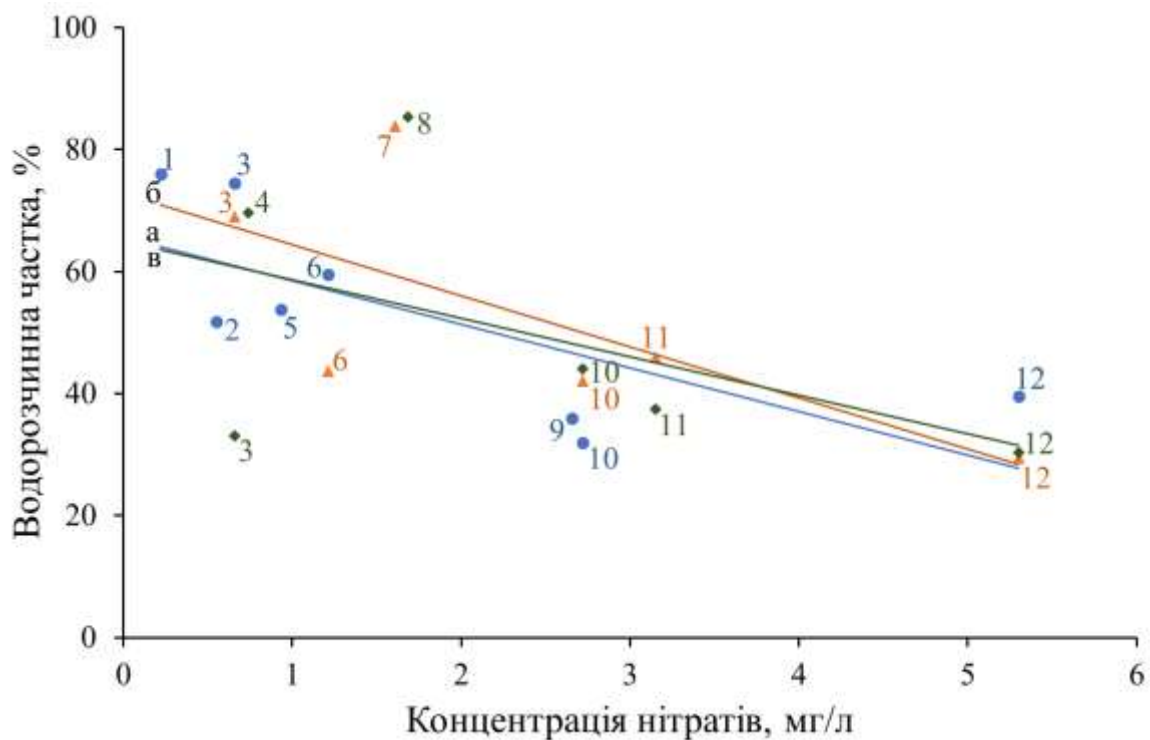


Рис. 2. Залежність середнього значення загальної водорозчинної частки ХОП (а), $r = -0,7294$, $p = 0,0476$; ПХБ (б), $r = -0,7003$, $p = 0,1446$; ПАВ (в), $r = -0,4947$, $p = 0,3376$ від концентрації нітратів у воді. Цифрами позначено назви природних водних систем: 1 – лагуна Ріа Формоза, 2 – затока Сяншань, 3 – дельта р. Перлинна, 4 – р. Хуанхе, 5 – р. Тибр, 6 – р. Даляо, 7 – дельта р. Янцзи, 8 – дельта р. Дунай, 9 – р. Цзиньцзян, 10 – р. Дніпро, 11 – річки регіону Шанхай, 12 – р. Ельба.

На рис. 3 наведена залежність загальної водорозчинної частки ХОП, ПХБ і ПАВ від вмісту амонію у воді. Як бачимо, спостерігається аналогічна тенденція до зменшення водорозчинної частки органічних екотоксикантів при зростанні концентрації амонію. Проте наведені

кореляції характеризуються низькими коефіцієнтами та не є достовірними.

Проаналізуємо залежність загальної водорозчинної частки органічних екотоксикантів від сумарної концентрації нітратів та амонію у воді (рис. 4). Наведені кореляції (особливо у випадку ХОП та ПХБ) є досить чіткими, характеризуються високими коефіцієнтами та низькими критеріями ймовірності, що наближаються до 0,05.

З наведених результатів можна зробити висновок, що високий вміст нітратів та амонію свідчить про низьку водорозчинну частку ХОП, ПХБ та ПАВ. Проте даний фактор менш суттєво впливає на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у воді по зрівнянню з ХСК.

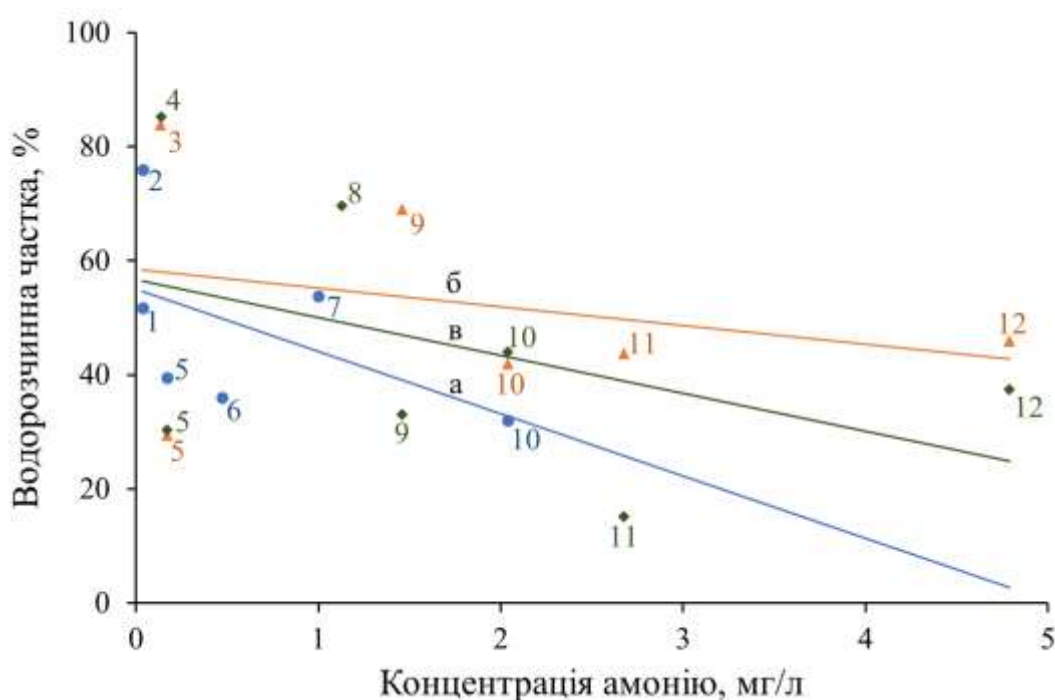


Рис. 3. Залежність середнього значення загальної водорозчинної частки ХОП (а), $r = -0,5288$, $p = 0,3012$; ПХБ (б), $r = -0,2844$, $p = 0,5947$; ПАВ (в), $r = -0,4428$, $p = 0,3314$ від концентрації амонію у воді. Цифрами позначено назви природних водних систем: 1 – затока Сяншань, 2 – лагуна Ріа Формоза, 3 – дельта р. Янцзи, 4 – дельта р. Дунай, 5 – р. Ельба, 6 – р. Цзиньцзян, 7 – р. Тибр, 8 – р. Хуанхе, 9 – дельта р. Перлинна, 10 – р. Дніпро, 11 – р. Даляо, 12 – річки регіону Шанхай.

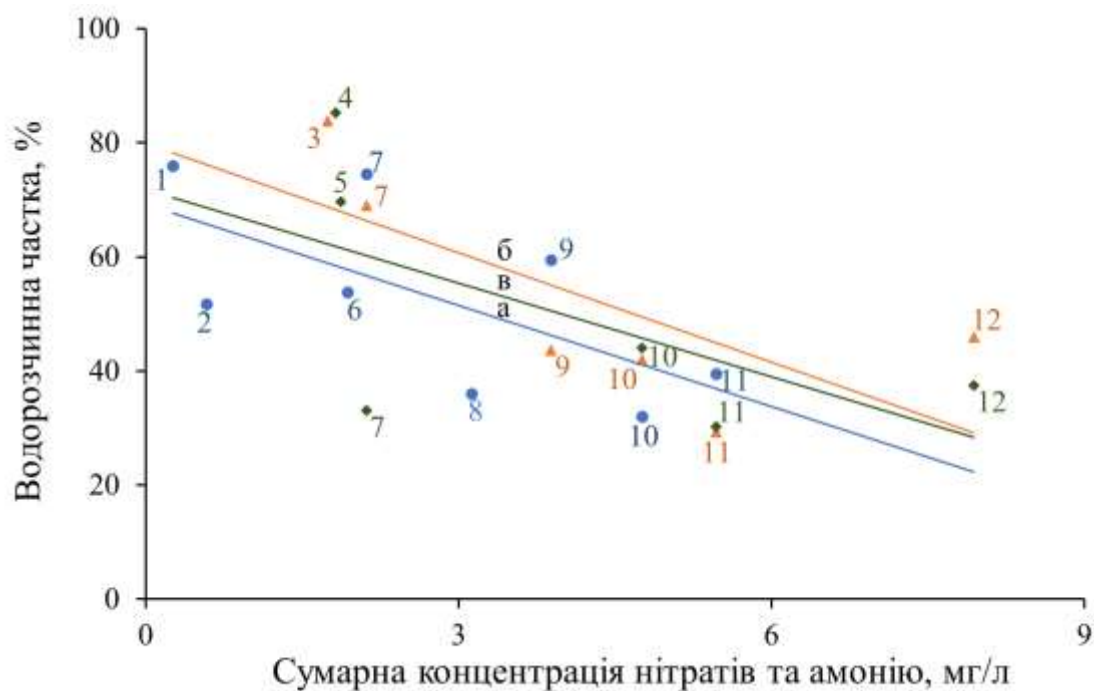


Рис. 4. Залежність середнього значення загальної водорозчинної частки ХОП (а), $r = -0,6678$, $p = 0,079$; ПХБ (б), $r = -0,7303$, $p = 0,1220$; ПАВ (в), $r = -0,6100$, $p = 0,2212$ від сумарної концентрації нітратів та амонію у воді. Цифрами позначено назви природних водних систем: 1 – лагуна Ріа Формоза, 2 – затока Сяншань, 3 – дельта р. Янцзи, 4 – дельта р. Дунай, 5 – р. Хуанхе, 6 – р. Тибр, 7 – дельта р. Перлинна, 8 – р. Цзиньцзян, 9 – р. Даляо, 10 – р. Дніпро, 11 – р. Ельба, 12 – річки регіону Шанхай.

На рис. 5 наведена залежність загальної водорозчинної частки ХОП, ПХБ і ПАВ від вмісту фосфатів у воді. Спостерігається аналогічна тенденція до зменшення водорозчинної частки органічних екотоксикантів при зростанні вмісту фосфатів. Наведені кореляції характеризуються низькими коефіцієнтами та не є достовірними. Лише у випадку ХОП критерій ймовірності наближається до 0,05.

З цього випливає, що концентрація фосфатів певним чином впливає на водорозчинну частку ХОП, ПХБ та ПАВ, але не є ключовим показником, який визначає їх дисперсно-фазовий розподіл у воді. Це було теоретично обґрунтовано раніше. У даному випадку, враховуючи низькі коефіцієнти кореляції, можливо спостерігати лише певну тенденцію, яка полягає у зменшенні водорозчинної частки органічних екотоксикантів при зростанні вмісту фосфатів.

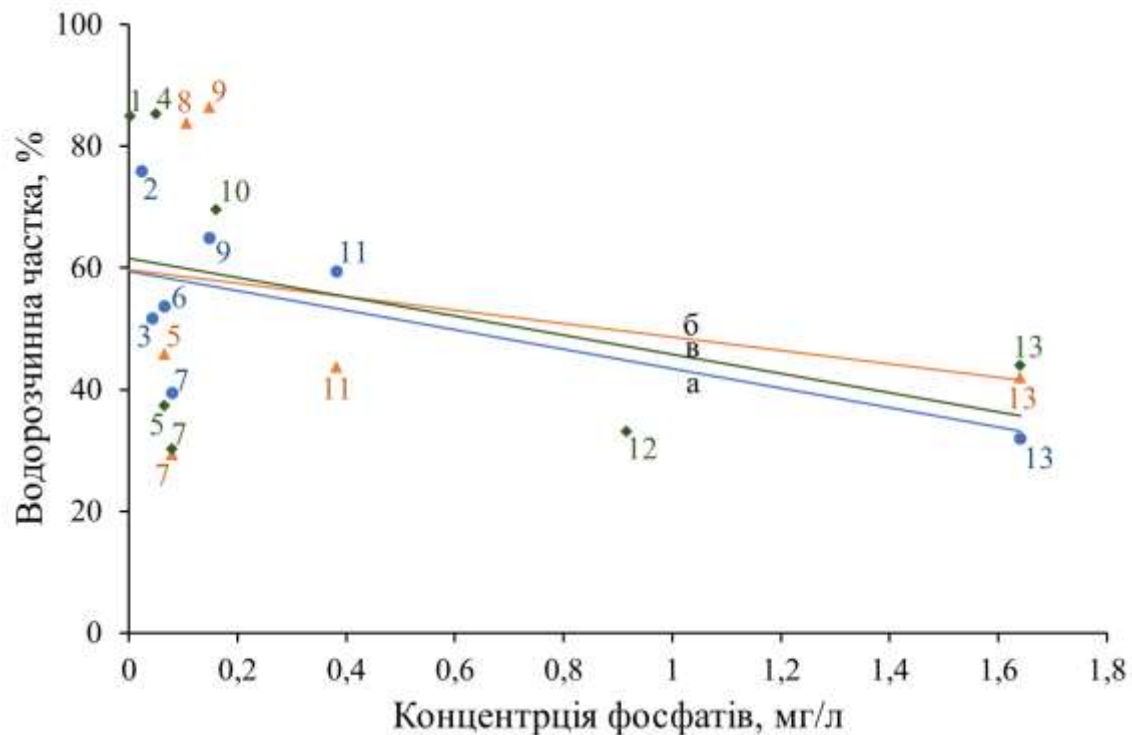


Рис. 5. Залежність середнього значення загальної водорозчинної частки ХОП (а), $r = -0,6286$, $p = 0,1450$; ПХБ (б), $r = -0,2855$, $p = 0,5933$; ПАВ (в), $r = -0,4064$, $p = 0,3762$ від сумарної концентрації фосфатів у воді (вміст фосфатів вказано в переводі на фосфор). Цифрами позначено назви природних водних систем: 1 – озеро Маггіоре, 2 – лагуна Ріа Формоза, 3 – затока Сяншань, 4 – дельта р. Дунай, 5 – річки регіону Шанхай, 6 – р. Тибр, 7 – р. Ельба, 8 – дельта р. Янцзи, 9 – р. Ебро, 10 – р. Хуанхе, 11 – р. Даляо, 12 – дельта р. Перлинна, 13 – р. Дніпро.

Результати визначення дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ, ПАВ можна застосувати при розробці ефективних систем водоочистки, а також для оцінки біодоступності цих сполук та екологічної загрози, яку вони можуть створити. В даному дослідженні показано, що високі значення ХСК, концентрації нітратів, амонію та фосфатів у воді свідчать про низьку водорозчинну частку ХОП, ПХБ та ПАВ. Якщо більша частина даних забруднюючих речовин перебуває у природній воді у зв'язаному стані із суспендованими частинками, то на етапі водопідготовки за умови правильного вибору коагулянтів та флокулянтів разом із суспендованими частинками з води можна видалити значну частку органічних екотоксикантів і знизити їх концентрацію у воді в декілька разів.

ВИСНОВКИ

Проаналізовано дані щодо дисперсно-фазового розподілу ХОП, ПХБ і ПАВ у водах різних водних систем світу. Досліджено вплив таких показників, як ХСК, вміст нітратів, амонію та фосфатів, на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у поверхневій воді для 14 водних систем. Показано, що загальні водорозчинні частки ХОП, ПХБ та ПАВ у воді зменшуються при зростанні значення ХСК, вмісту нітратів, амонію та фосфатів. Встановлено відповідні залежності та проведено їх статистичну обробку.

Із 15 кореляцій 3 є значимими, чіткими та достовірними. Для них коефіцієнт кореляції r складає від $-0,7294$ до $-0,9306$. Ще 4 кореляції мають досить високий коефіцієнт кореляції ($r > 0,6$) та критерій ймовірності p , що наближається до $0,05$.

Найбільш важливим показником, що впливає на дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у водних системах, є ХСК. Концентрації нітратів, амонію та фосфатів також впливають на водозчинну частку ХОП, ПХБ та ПАВ, але не є ключовими показниками, які визначають їх дисперсно-фазовий розподіл у воді.

З наведених результатів випливає, що дисперсно-фазовий розподіл органічних екотоксикантів у водній системі залежить від параметрів самої водної системи, таких як ХСК, вміст нітратів, амонію та фосфатів. У деяких випадках встановлені кореляційні залежності є чіткими та достовірними. За допомогою значення ХСК, концентрації нітратів, амонію та фосфатів можна оцінити дисперсно-фазовий розподіл ХОП, ПХБ та ПАВ у воді.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Мілюкін М.В., Гончарук В.В. Хімічний моніторинг органічних екотоксикантів у водних системах. – К.: Наук. думка, 2016. – 312 с.
2. Fiedler H. The Stockholm Convention: A tool for the global regulation of persistent organic pollutants / H. Fiedler, R. Kallenborn, J. de Boer, L.K. Sydnes // Chem. Int. – 2019. – 41 (2). – P. 4–11.
3. Milyukin M.V. Chemical monitoring of organic ecotoxicants in aqueous systems / M.V. Milyukin, V.V. Goncharuk // J. Water Chem. Technol. – 2019. – 41 (5). – P. 307–312.

4. Ho K.T. Contaminants, mutagenicity and toxicity in the surface waters of Kyiv, Ukraine / K.T. Ho, I.M. Konovets, A.V. Terletskaia, M.V. Milyukin [et al.] // *Mar. Pollut. Bull.* – 2020. – 155, 111153.
5. Milyukin M.V. Monitoring and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface river water and suspended particulate matter / M.V. Milyukin, M.V. Gorban, M.M. Skrynnyk // *Methods Objects Chem. Anal.* – 2019. – 14 (3). – P.117–129.
6. Milyukin M.V. Concentrations and regularities of disperse-phase distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in natural water / M.V. Milyukin, M.V. Gorban // *Mediterr. J. Chem.* – 2021. – 11 (1). – P. 32–42.
7. Milyukin M.V. Patterns of the disperse-phase distribution of organic ecotoxicants in the water of the world river systems / M.V. Milyukin, M.V. Gorban // *Methods Objects Chem. Anal.* – 2022. – 17 (3). – P. 133–140.
8. Heemken O.P. Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany / O.P. Heemken, B. Stachel, N. Theobald, B.W. Wenclawiak // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 2000. – 38. – P. 11–31.
9. СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод, ч. 1, т. 1. – М.: Изд-во СЭВ, 1987.
10. Guhr H. Shifts in the processes of oxygen and nutrient balances in the River Elbe since the transformation of the economic structure / H. Guhr, B. Karrasch, D. Spott // *Acta hydrochim. hydrobiol.* – 2000. – 28 (3). – P. 155–161.
11. Pompei L. The non-native goby *Padogobius bonelli* in the River Tiber, Italy and its effect on the reproductive potential of the native goby, *P. nigricans* / L. Pompei, D. Giannetto, M. Lorenzoni // *Aquatic Invasions.* – 2016. – 11 (1). – P. 83–92.
12. Di Lascio A. Stable isotope variation in macroinvertebrates indicates anthropogenic disturbance along an urban stretch of the river Tiber (Rome, Italy) / A. di Lascio, L. Rossi, P. Carlino, E. Calizza [et al.] // *Ecol. Indic.* – 2013. – 28. – P. 107–114.
13. Ceschin S. Aquatic bryophytes as ecological indicators of the water quality status in the Tiber River basin (Italy) / S. Ceschin, M. Aleffi, S.

- Bisceglie, V. Savo // *Ecol. Indic.* – 2012. – 14. – P. 74–81.
14. Barbulescu A. Assessing the water quality of the Danube River (at Chiciu, Romania) by statistical methods / A. Barbulescu, L. Barbes // *Environ. Earth Sci.* – 2020. – 79, 122.
 15. Newton A. Lagoon-sea exchanges, nutrient dynamics and water quality management of the Ria Formosa (Portugal) / A. Newton, S. M. Mudge // *Estuarine Coastal Mar. Sci.* – 2005. – 62. – P. 405–414.
 16. Bouza-Deano R. Trend study and assessment of surface water quality in the Ebro River (Spain) / R. Bouza-Deano, M. Ternero-Rodríguez, A.J. Fernandez-Espinosa // *J. Hydrol.* – 2008. – 361. – P. 227–239.
 17. Fenocchi A. Model simulations of the ecological dynamics induced by climate and nutrient load changes for deep subalpine Lake Maggiore (Italy/Switzerland) / A. Fenocchi, M. Rogora, A. Marchetto, S. Sibilla [et al.] // *J. Limnology.* – 2020. – 79 (3). – P. 221–237.
 18. Zhu Z. Water pollution and degradation in Pearl River Delta, South China / Z. Zhu, Q. Deng, H. Zhou, T. Ouyang [et al.] // *Ambio.* – 2002. – 31 (3). – P. 226–230.
 19. Yang X. Occurrence and fate of PPCPs and correlations with water quality parameters in urban riverine waters of the Pearl River Delta, South China. *Environ* / X. Yang, F. Chen, F. Meng, Y. Xie [et al.] // *Sci. Pollut. Res.* – 2013. – 20 (8). – P. 5864–5875.
 20. Cheung K.C. Assessment of metal and nutrient concentrations in river water and sediment collected from the cities in the Pearl River Delta, South China / K.C. Cheung, B.H.T. Poon, C.Y. Lan, M.H. Wong // *Chemosphere.* – 2003. – 52. – P. 1431–1440.
 21. Gao, X. Spatial distribution and diurnal variation of chemical oxygen demand at the beginning of the rainy season in the Changjiang (Yangtze) River Estuary / X. Gao, J. Song, N. Li, X. Li // *Chin. J. Oceanol. Limnol.* – 2007. – 25 (3). – P. 254–260.
 22. Liu, Y.X. Microscopic view of phytoplankton along the Yangtze River / Y.X. Liu, X.M. Xu, T. Wang, J.R. Ni // *Sci. China: Technol. Sci.* – 2019. – 62. – P. 1873–1884.
 23. Zhao C. Recognition of key regions for restoration of phytoplankton communities in the Huai River basin, China / C. Zhao, C. Liu, J. Xia, Y. Zhang [et al.] // *J. Hydrol.* – 2012. – 420–421. – P. 292–300.
 24. Zhang L. Major element chemistry of the Huai River basin, China / L.

- Zhang, X. Song, J. Xia, R. Yuan [et al.] // *Appl. Geochem.* – 2011. – 26. – P. 293–300.
25. Zhang Y. Water quality assessment and source identification of Daliao river basin using multivariate statistical methods / Y. Zhang, F. Guo, W. Meng, X.-Q. Wang // *Environ. Monit. Assess.* – 2009. – 152 – P. 105–121.
 26. Li H. Application of positive matrix factorization to source apportionment of surface water quality of the Daliao River basin, northeast China. *Environ* / H. Li, P.K. Hopke, X. Liu, X. Du [et al.] // *Environ. Monit. Assess.* – 2015. – 187, 80.
 27. Zhao J. Influences of land use on water quality in a reticular river network area: A case study in Shanghai, China / J. Zhao, L. Lin, K. Yang, Q. Liu [et al.] // *Landsc Urban Plan.* – 2015. – 137. – P. 20–29.
 28. Zhang Y. Combining citizen science and land use data to identify drivers of eutrophication in the Huangpu River system / Zhang Y., Ma R., Hu M., Luo J. [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2017. – 584–585. – P. 651–664.
 29. Chen H. Characterization and source apportionment of water pollution in Jinjiang River, China / H. Chen, Y. Teng, W. Yue, L. Song // *Environ. Monit. Assess.* – 2013. – 185. – P. 9639–9650.
 30. Chen H. A framework of characteristics identification and source apportionment of water pollution in a river: a case study in the Jinjiang River, China / H. Chen, Y. Teng, J. Wang // *Water Sci. Technol* – 2012. – 65 (11). – P. 2071–2078.
 31. Chen L. The chemical characteristics and evaluation of water environment in Xiangshan Harbor of the East China Sea / L. Chen, G. Zhu, Q. Shi, M. Jin [et al.] // *Int. Conf. Biomed. Eng. Biotechnol.* – 2012. – P. 1783–1786.
 32. Montuori P. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Tiber River and Estuary: Occurrence, distribution and ecological risk / P. Montuori, S. Aurino, F. Garzonio, M. Triassi // *Sci. Total Environ.* – 2016. – 571. – P. 1001–1016.
 33. Patrolecco L. Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy) / L. Patrolecco, N. Ademollo, S. Capri, R. Pagnotta [et al.] // *Chemosphere.* – 2010. – 81. – P. 1386–1392.
 34. Maldonado C. Sources, distribution and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northwestern Black Sea water / C. Maldonado, J.M. Bayona, L. Bodineau // *Environ. Sci.*

- Technol. – 1999. – 33 (16). – P. 2693–2702.
35. Cruzeiro C. Occurrence and seasonal loads of pesticides in surface water and suspended particulate matter from a wetland of worldwide interest – the Ria Formosa Lagoon, Portugal / C. Cruzeiro, M.A. Pardal, E. Rocha, M.J. Rocha // *Environ. Monit. Assess.* – 2015. – 187, 669.
 36. Gomez-Gutierrez A.I. Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River inputs / A.I. Gomez-Gutierrez, E. Jover, L. Bodineau, J. Albaiges [et al.] // *Chemosphere.* – 2006. – 65. – P. 224–236.
 37. Olivella M.A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy / M.A. Olivella // *Chemosphere.* – 2006. – 63. – P. 116–131.
 38. Wurl. O. Distribution of organochlorines in the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China / O. Wurl, J.P. Obbard, P.K.S. Lam // *Mar. Pollut. Bull.* – 2006. – 52. – 768–777.
 39. Niu, L. Dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water column of Pearl River estuary (China): Seasonal pattern, environmental fate and source implication / L. Niu, H. Cai, P.H.A.J.M. Van Gelder, P. Luo [et al.] // *Appl. Geochem.* – 2018. – 90. – P. 39–49.
 40. Zhang L. Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the surface water of the Yangtze River Delta, China / L. Zhang, S. Shi, L. Dong, T. Zhang [et al.] // *Chemosphere.* – 2011. – 85. – P. 399–405.
 41. Liu M. Spatial-temporal distributions, sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface water and suspended particular matter from the upper reach of Huaihe River, China / M. Liu, J. Feng, P. Hu, L. Tan [et al.] // *Ecol. Eng.* – 2016. – 95. – P. 143–151.
 42. Tan L. Distribution and sources of organochlorine pesticides in water and sediments from Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China) / L. Tan, M. He, B. Men, C. Lin // *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* – 2009. – 84. – P. 119–127.
 43. Men B. Distributions of polychlorinated biphenyls in the Daliao River estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China) / B. Men, M. He, L. Tan, C. Lin // *Mar. Pollut. Bull.* – 2014. – 78. – P. 77–84.
 44. Zheng B. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic

- aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area, China / B. Zheng, L. Wang, K. Lei, B. Nan // *Chemosphere*. – 2016. – 149. – P. 91–100.
45. Wang X. Distribution, sources, and risk assessment of polychlorinated biphenyls in surface waters and sediments of rivers in Shanghai, China / X. Wang, J. Han, C. Bi, X. Huang [et al.] // *Front. Earth Sci.* – 2017. – 11 (2). – P. 283–296.
46. Bi C. Spatial variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons influenced by intensive land use in an urbanized river network of East China / C. Bi, X. Wang, J. Jia, Z. Chen // *Sci. Total Environ.* – 2018. – 627. – P. 671–680.
47. Yang D. Organochlorine pesticides in soil, water and sediment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, southeast China / D. Yang, S. Qi, J. Zhang, C. Wu [et al.] // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2013. – 89. – P. 59–65.
48. Li W. Residues of organochlorine pesticides in water and suspended particulate matter from Xiangshan Bay, East China Sea / W. Li, H. Yang, Q. Gao, H. Pan [et al.] // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2012. – 89. – P. 811–815.

РОЗДІЛ 4

ОРГАНІЧНІ ЕКОТОКСИКАНТИ У ВОДНИХ СИСТЕМАХ УКРАЇНИ

Мілюкін Михайло

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
бульвар Академіка Вернадського, 42, Київ
m_milyukin@ukr.net*

Анотація. Розроблено методологію дослідження хлорорганічних пестицидів (ХОП), поліхлорованих біфенілів (ПХБ) та поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у донних відкладеннях з різних водних систем України. Дослідження стійких органічних забруднювачів (СОЗ) включає наступні етапи: рідинну екстракцію, попереднє концентрування, ідентифікацію та визначення цих сполук з використанням адекватних методів пробопідготовки, сучасних хроматографічних та хромато-мас-спектрометричних методів, таких як газова хроматографія/мас-спектрометрія з мас-селективним детектуванням за сумарним іонним струмом та селективним іонним моніторингом (режими SCAN, SIM), газова хроматографія з електронно-захоплюючим детектуванням та високоефективна рідинна хроматографія з флуоресцентним детектуванням. Проведено моніторинг ХОП, ПХБ та ПАВ у донних відкладеннях з різних водних систем України (дельти р. Дунай, Дніпро-Бузького лиману, кримських річок Бельбек та Чорна, а також навколо гирл р. Бельбек та р. Чорна у внутрішній частині Севастопольської бухти (залив Інкерман) та в Південному рукаві Севастопольської бухти) з їх оцінкою згідно ймовірних критеріїв токсичності. Визначено концентрації цих сполук у точках моніторингу.

Отримана, узагальнена та представлена інформація про рівні цих органічних забруднюючих речовин відповідно до загальноприйнятих нормативних стандартів, що визначають токсичність сполук цих класів. Встановлено закономірності зміни концентрацій екоотоксикантів в донних відкладеннях досліджуваних водних систем. Зареєстровані рівні ХОП, ПХБ та ПАВ в багатьох пробах донних відкладень перевищували значення ТЕС (Threshold Effect Concentration) и РЕС (Probable Effect Concentration), а також рівні РЕС, які нормалізовані до 1 % ТОС. Рівні РЕС вказують на те, що гідробіонти придонного шару можуть бути значно забруднені

сполуками цих класів, і далі можливо біоконцентрування останніх вищими організмами по трофічному ланцюгу.

Отримані результати свідчать про те, що токсичні забруднюючі речовини накопичуються у значних кількостях у донних відкладеннях.

Ключові слова: хлорорганічні пестициди, поліхлоровані біфеніли, поліциклічні ароматичні вуглеводні, моніторинг, донні відкладення, ймовірна концентрація впливу.

ВСТУП

В останні роки для оцінки екологічних ризиків від надходження токсичних СОЗ у поверхневі води використовуються результати вивчення їх поширеності, шляхів переміщення (міграції), ступеня накопичення та біодоступності в об'єктах водного середовища.

З метою оцінки екологічного стану водних систем розроблено аналітичну методологію досліджень, яка включає стадії пробопідготовки: екстракційного виділення, попереднього концентрування, ідентифікації та визначення обмежено-летких органічних сполук, в тому числі стійких органічних забруднень (СОЗ) – хлорорганічних пестицидів (ХОП), поліхлорованих біфенілів (ПХД), поліароматичних вуглеводнів (ПАВ), які містяться у воді, донних відкладеннях та тканинах гідробіонтів з використанням сучасних хроматографічних та хромато-мас-спектрометричних методів аналізу – ГХ/ЕЗД, ВЕРХ з УФ/Вид/Флу детектуванням, ГХ/МС з мас-селективним детектуванням (режими SCAN, SIM), що забезпечують отримання точних та правильних результатів [1–5].

Для вирішення завдань моніторингу ХОП, ПХБ та ПАВ розроблено, апробовано та застосовано схеми аналізу природних та питних вод, донних відкладень та гідробіонтів басейну річки Дніпро, а також донних відкладень та гідробіонтів Чорного моря [1–5].

Визначено рівні вмісту екотоксикантів та простежено закономірності їх змін в об'єктах п'яти водних систем басейну р. Дніпро та Чорного моря (Балаклавська, Севастопольська бухти, Дніпро-Бузький лиман, дельта Дунаю). За результатами моніторингу наведено закономірності зміни вмісту ХОП, ПХБ та ПАВ в донних відкладеннях відносно ТЕС (Threshold Effect Concentration) та PEC (Probable Effect Concentration), вмісту ХОП відносно ТЕФ (Toxicity Equivalent Factor) та ПХБ в гідробіонтах відносно

TEQ (Toxicity Equivalent – toxic equivalent or equivalent of dioxin relative to 3,4,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioxine) (Еквівалент Токсичності – токсичний еквівалент або еквівалент діоксину відносно 3,4,7,8-тетрахлор-добензо-*p*-діоксину) з метою оцінки їх токсичності для цих водних систем. Токсичність донних відкладень та гідробіонтів оцінювали в багатьох точках моніторингу [1, 6–9].

Вміст ХОП, ПХБ та ПАВ в донних відкладеннях досліджуваних водних систем у більшості точок моніторингу перевищував нижню межу ТЕС. Верхньою межею діапазону концентрацій ТЕС є РЕС токсикантів. Рівні сумарного вмісту ХОП, ПХБ та ПАВ, які перевищують ці значення, свідчать про ймовірну токсичність донних відкладень для гідробіонтів придонного шару. В окремих точках моніторингу (25–30 %) вміст цих екотоксикантів наближається або перевищує РЕС [1, 6, 9].

Отримані результати підтвердили, що токсичні забруднювачі накопичуються у значних кількостях у донних відкладеннях, а їх вміст у гідробіонтах характеризує біодоступність СОЗ.

Мета даного дослідження – встановлення рівнів вмісту органічних екотоксикантів – ХОП, ПХБ і ПАВ у донних відкладеннях різних водних систем України – дельти р. Дунай, Дніпро-Бузького лиману, та кримських річок Бельбек та Чорна, а також навколо гирл р. Бельбек та р. Чорна у внутрішній частині Севастопольської бухти (залив Інкерман) та в Південному рукаві Севастопольської бухти з оцінкою їх згідно ймовірних критеріїв токсичності.

Дана робота є продовженням процитованих раніше у вступі робіт, які виконані у цій галузі.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Методи дослідження органічних екотоксикантів

Розроблено методики та схеми досліджень донних відкладень та біологічного матеріалу гідробіонтів хроматографічними та хромато-мас-спектрометричними методами, які детально наведені у монографії та попередніх публікаціях [1–5, 9].

2.2. Методи оцінки рівня хімічного забруднення донних відкладень

Рівень хімічного забруднення донних відкладень оцінювався за

інтервалами порогових концентрацій ТЕС та ПЕС, які для СОЗ у донних відкладеннях дорівнюють відповідно для: ХОП (4,4'-ДДЕ + 4,4'-ДДД + 4,4'-ДДТ) – 5.3–572; ПХБ – 60–670; ПАУ – 1600–22800 мкг/кг маси сухої речовини (згідно з Consensus-based Sediment Quality Guidelines, 2003) [1, 6].

2.3. Методи оцінки точності та правильності розроблених методик та схем аналізу

Для оцінки точності та правильності методик пробопідготовки, розроблених методик та схем аналізу, визначення ХОП та ПХБ у воді, донних відкладеннях, гідробіонтах методами ГХ/МС, ГХ/ЕЗД, а також ПАВ методами ГХ/МС, ВЕРХ використовували результати аналізу проб порівняльних раундів, міжлабораторних порівнянь та стандартних атестованих матеріалів – донних відкладень, тканин гідробіонтів (мідій): Standard Reference Material (SRM) 1944 NIST (New York / New Jersey Waterway Sediments), SRM 2977 NIST Mussel Tissue (Organic Contaminants and Trace Elements), BS-1/OC (Україна, Монако) (органічні забруднювачі в донних відкладеннях Чорного моря) [1, 6, 9–11].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Станції моніторингу

Проби річкових та морських донних відкладень та гідробіонтів відбирали восени 2009 р. у відповідних станціях моніторингу, що наведено на рисунку (карті-схемі) 1.

На рис. 1 показана карта станцій відбору проб (2009 р.) навколо гирл р. Бельбек (1) та р. Чорна (2) у внутрішній частині Севастопольської бухти (залив Інкерман) та в Південному рукаві Севастопольської бухти, що характеризуються найбільшим вмістом токсикантів у донних відкладеннях.

Розташування станцій відбору проб донних відкладень та гідробіонтів дельти р. Дунай, Дніпро-Бузького лиману співпадає з попереднім дослідженням та наведено у [9]. Для Кримського півострів – вздовж русел кримських річок Бельбек (ст. 32–36) та Чорна (ст. 37–40) у відповідних населених пунктах.

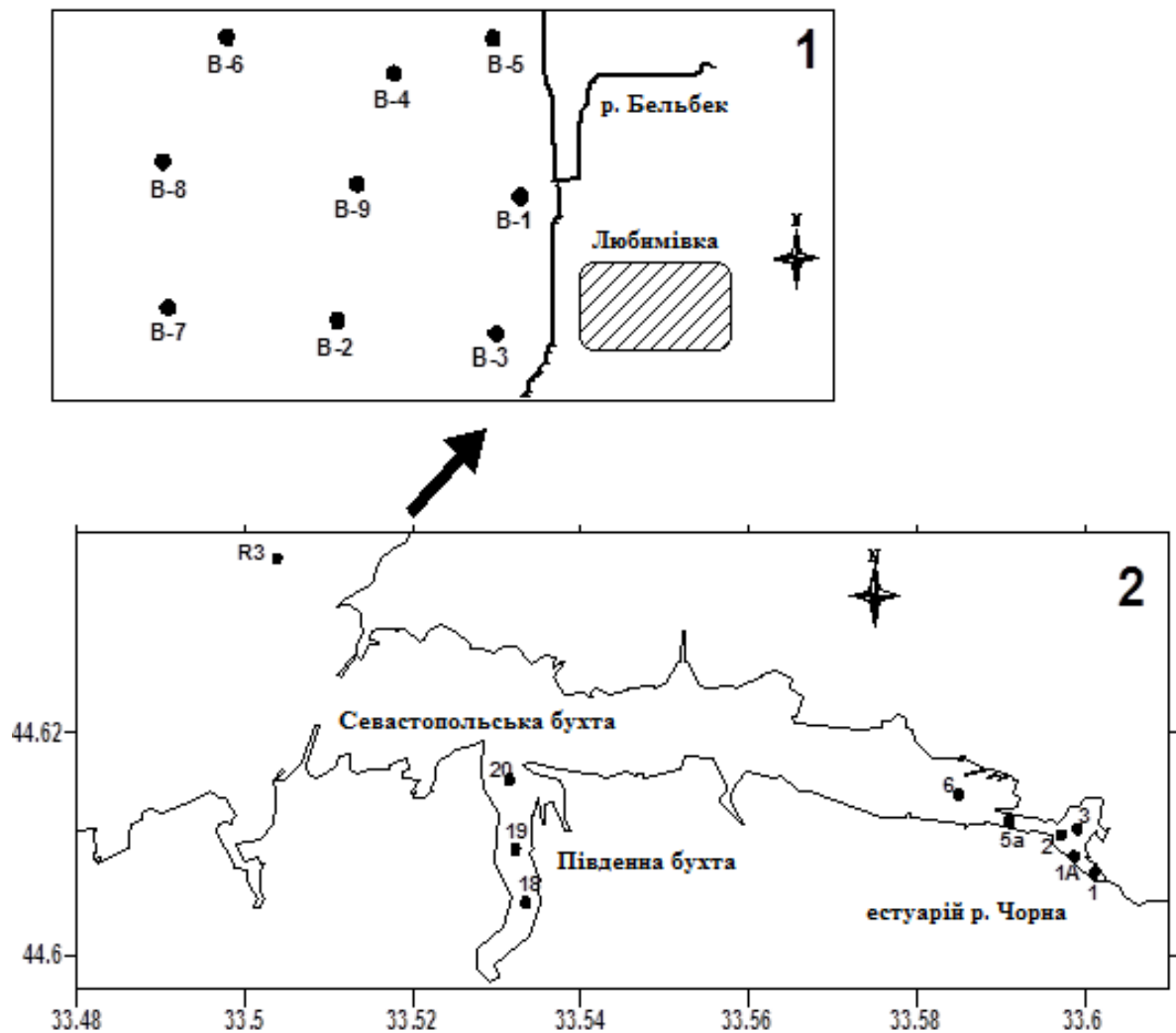


Рис. 1. Карта станцій відбору проб (2009 р.) навколо гирл р. Бельбек (1) та р. Чорна (2) у внутрішній частині Севастопольської бухти (залив Інкерман) та в Південному рукаві Севастопольської бухти; карта станцій відбору проб (2009 р.) в районі дельти р. Дунай (ст. Dan20, Dan22, Dan23, Dan29), Дніпро-Бузького лиману (DB2(0), DB2(3), DB(4) в районі м. Херсон) співпадає з попереднім дослідженням та наведена у [9]; вздовж русел кримських р. Бельбек (ст. 32–36: 32 – Любимівка, 33 – Красний Мак, 34 – Велике Садове, 35 – Ароматне, 36 – Щастливе) та р. Чорна (ст. 37–40: 37 – Озерне, 38 – Чорна Річка, 39 – Інкерман, 40 – Інкерман).

3.2. Хлорорганічні пестициди

У табл. 1 наведено рівні вмісту ХОП (4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 4,4'-ДДТ та їхня сума 4,4'-ДДЕ+4,4'-ДДД+4,4'-ДДТ) (мкг/кг маси сухої речовини) у донних відкладеннях річок Криму (р. Бельбек, станції відбору проб 32, 33,

34, 35, 36; р. Чорна, станції відбору проб 37, 38, 39, 40), дельти р. Дунай (станції відбору проб 20, 22, 23, 29) і Дніпро-Бузького лиману (станції відбору проб 2(0), 2(3), 2(4)). Найвищі концентрації кожного з цих пестицидів та їхня сума визначені в донних відкладеннях Дніпро-Бузького лиману (станції 2(3) і 2(4), де сумарна концентрація пестицидів становить відповідно 86,4 і 184,2 мкг/кг маси сухої речовини). З річок Криму найбільш забрудненими виявилися донні відкладення р. Бельбек (11,8–27,6 мкг/кг маси сухої речовини), причому усереднені величини концентрацій пестицидів для всіх станцій відбору р. Бельбек і р. Чорна можна розташувати в ряд $C_{4,4'-\text{ДДЕ}} < C_{4,4'-\text{ДДД}} < C_{4,4'-\text{ДДТ}}$, р. Дунай – $C_{4,4'-\text{ДДЕ}} < C_{4,4'-\text{ДДТ}} < C_{4,4'-\text{ДДД}}$. Для станцій відбору Дніпро-Бузького лиману концентрація 4,4'-ДДЕ перевищує концентрацію 4,4'-ДДТ і порядок змінюється на – $C_{4,4'-\text{ДДД}} < C_{4,4'-\text{ДДТ}} < C_{4,4'-\text{ДДЕ}}$.

У табл. 1 наведено також рівні вмісту зазначених ХОП у морських донних відкладеннях – естуаріїв р. Бельбек (st. 1, 3, 4, 5) і затоки Інкерман (st. 1, 1а, 2, 3, 5а, 6), Південної бухти (Севастопольська бухта) (st. 18, 19, 20). Для порівняння наведено рівні вмісту ХОП у референсних точках R3 і R3U. Найбільш забрудненими є донні відкладення Південної бухти. Рівні сумарного вмісту ХОП перебувають в інтервалі 55,9–171,7 мкг/кг маси сухої речовини. Усереднені величини концентрацій пестицидів для всіх станцій відбору морських донних відкладень можна розташувати в ряд $C_{4,4'-\text{ДДЕ}} < C_{4,4'-\text{ДДД}} < C_{4,4'-\text{ДДТ}}$. Найменш забрудненими є донні відкладення, відібрані в референсних точках.

Проведено порівняння рівнів сумарного вмісту ХОП (мкг/кг маси сухої речовини) у річкових і морських донних відкладеннях, з якого випливають наступні результати. Середній рівень сумарного вмісту пестицидів був вищим у річкових донних відкладеннях р. Бельбек (21,2) порівняно з морськими (14,2). Найбільш забрудненими є річкові донні відкладення Дніпро-Бузького лиману (91) і р. Бельбек (21,2), найменш – р. Чорна (11,5) і р. Дунай (10,3). Усереднені сумарні концентрації ХОП у морських донних відкладеннях естуаріїв р. Бельбек, затоки Інкерман і Південної бухти становлять відповідно 14,2, 19,8 і 122,8 мкг/кг маси сухої речовини. Це може слугувати порівняльною характеристикою забрудненості донних відкладень пестицидами, перевищення становить, відповідно, 8,6 і 6,2 рази.

У результаті отримано, що сумарна концентрація пестицидів у

Таблиця 1. Рівні вмісту органічних екотоксикантів (ХОП, ПХБ і ПАВ, мкг/кг маси сухої речовини) у річкових і морських донних відкладеннях у визначених станціях (точках) моніторингу*, 2009 р.

Станції моніторингу	4,4'-ДДЕ	4,4'-ДДД	4,4'-ДДТ	Сума ХОП	Ізомери ПХБ				Сума ПХБ	Сума ПАВ
					Тетра-	Пента-	Гекса-	Гепта-		
Річкові донні відкладення										
Bel32	0,45	2,40	8,95	11,80	24,2	108,0	74,9	13,2	220,4	0
Bel33	0,55	6,30	6,70	13,55	13,2	58,7	40,7	7,2	119,7	0
Bel34	0,35	6,05	19,8	26,20	20,9	93,2	64,7	11,4	190,2	674
Bel35	4,90	4,10	18,6	27,6	5,7	25,4	17,6	3,1	51,8	864
Bel36	10,3	5,25	11,3	26,8	3,7	16,5	11,4	2,0	33,6	4812
Chern37	0,35	5,75	4,60	10,7	14,5	65,0	45,2	7,9	132,6	0
Chern37	0,15	6,90	4,50	11,55	14,7	65,3	45,3	8,0	133,3	0
Chern38	1,70	2,65	7,95	12,3	2,3	10,3	7,1	1,3	21,0	0
Chern39	1,25	2,05	7,70	11,0	2,6	11,6	8,0	1,4	23,6	0
Chern40	1,25	4,05	6,9	12,2	37,4	166,4	115,5	20,4	339,6	184
Dan20	0,95	7,7	1,55	10,2	4,6	20,6	14,3	2,5	42,1	709
Dan22	1,45	8,0	2,3	11,75	5,5	24,3	16,8	3,0	49,6	2115
Dan23	0,8	6,6	1,15	8,55	3,8	16,9	11,7	2,1	34,5	72
Dan29	0,95	4,1	5,5	10,55	6,4	28,4	19,7	3,5	58,0	767
DB2(0)	0,3	1,35	0,8	2,45	3,3	14,5	10,1	1,8	29,6	2090
DB2(3)	43,4	7,35	35,7	86,4	36,4	162,1	112,5	19,8	330,8	4383
DB2(4)	108,8	36,4	39,0	184,2	37,7	168,0	116,6	20,6	343,0	3937
Морські донні відкладення										
Bel.st.1	1,8	8,1	1,25	11,15	3,2	14,4	10,0	1,8	29,3	0
Bel.st.3	1,3	8,2	1,55	11,05	1,8	8,2	5,7	1,0	16,7	0
Bel.st.4	0,65	2,35	5,0	8,0	3,7	16,5	11,5	2,0	33,8	0
Bel.st.5	2,5	4,5	19,75	26,75	25,9	115,5	80,2	14,1	235,8	649
Ink.st.1	1,0	7,8	0,4	9,2	2,0	9,0	6,2	1,1	18,3	0
Ink.st.1a	4,25	1,95	11,85	18,05	220,2	980,9	680,6	120,1	2001,8	3581
Ink.st.2	3,9	0,25	16,1	20,25	48,3	215,4	149,4	26,4	439,5	1886
Ink.st.3	6,05	1,4	9,65	17,1	120,7	537,9	373,2	65,9	1097,7	0
Ink.st.5	1,85	2,95	11,95	22,75	262,9	1171,3	812,7	143,4	2390,4	0
Ink.st.5a	4,75	5,3	22,4	32,45	91,9	409,2	283,9	50,1	835,1	3836
Ink.st.6	3,4	10,4	7,8	21,6	186,3	829,9	575,9	101,6	1693,7	0
SB, st.18	5,75	36,45	13,65	55,85	501,5	2233,8	1550,0	273,5	4558,8	81125
SB, st.19	27,95	19,8	93,15	140,9	410,9	1830,3	1270,0	224,1	3735,4	16562
SB, st.20	16,15	49,4	106,1	171,65	378,5	1686,3	1170,1	206,5	3441,4	22637
R3	0,15	0,55	1,6	2,3	5,2	23,1	16,0	2,8	47,1	0
R3U	0,14	0,73	1,1	1,97	2,4	10,9	7,5	1,3	22,2	0

* Позначення: Bel32, Bel33, Bel34, Bel35, Bel36 – р. Бельбек; Chern37, Chern38, Chern39, Chern40 – р. Чорна; Dan20, Dan22, Dan23, Dan29 – дельта р. Дунай; DB2(0) DB2(3) DB2(4) – Дніпро-Бузька затока; Bel.st.1, Bel.st.3, Bel.st.4, Bel.st.5 – естуарії р. Бельбек; Ink.st.1a, Ink.st.2, Ink.st.3, Ink.st.5, Ink.st.6 – затока Інкерман; SB st.18, SB st.19, SB st.20 – Південна бухта; R3, R3U – референтні точки

більшості зразків річкових і морських донних відкладень перевищує рівень ТЕС (5,2 мкг/кг маси сухої речовини), але не перевищує рівень РЕС (572 мкг/кг маси сухої речовини). Сумарні концентрації пестицидів у всіх досліджених точках значно нижчі за значення $РЕС_{ХОП}$.

Після приведення сумарної концентрації ДДТ і його метаболітів до 1% ТОС отримано такі результати: нормалізована сумарна концентрація ДДТ і його метаболітів для морських донних відкладень змінюється від 2,4 до 20,0 мкг/кг маси сухої речовини, найзабрудненішими ділянками є станції 19 і 20 у Південній бухті (34,4 і 49,0 мкг/кг маси сухої речовини) і станція 5 у гирлі р. Бельбек (134 мкг/кг маси сухої речовини). Концентрація сумарних ДДТ у реперній точці R3U найнижча – 0,9 мкг/кг маси сухої речовини. Середні значення концентрації окремих пестицидів для всіх станцій відбору проб збільшуються в такому порядку: $C_{4,4'-ДДЕ} < C_{4,4'-ДДД} < C_{4,4'-ДДТ}$; концентрація ДДД у Південній бухті (станції 18, 20) досягла найвищого рівня.

Після нормалізації сумарної концентрації ДДТ і його метаболітів до 1 % ТОС результати аналізу річкових донних відкладень стають іншими: найзабрудненішими ділянками є Дніпро-Бузький лиман, станція 2(4) (31,8 мкг/кг маси сухої речовини), а концентрація ДДТ змінюється від 3,5 до 31,8 мкг/кг маси сухої речовини.

Порівняння вимірних значень концентрації в донних відкладеннях із рівнями РЕС для окремих ізомерів показало, що рівень $РЕС_{ДДД}$ (7,81 мкг/кг маси сухої речовини) було перевищено в затоці Інкерман, станція 6; Південній бухті, станції 18–20 і Дніпро-Бузькому лимані, станція DB2(4).

Концентрація ДДЕ на більшості станцій була значно нижчою за рівень $РЕС_{ДДЕ}$ (37,4 мкг/кг маси сухої речовини), за винятком станцій DB2(3) і DB2(4).

Рівні вмісту ДДТ у донних відкладеннях майже на всіх станціях русла річки та естуарію були значно вищими за рівень $РЕС_{ДДТ}$ (4,77 мкг/кг маси сухої речовини), за винятком станцій Бельбецького естуарію 1, 3 та 4, Dan-20, 22, 23, DB2(0) та обох референтних станцій R3 та R3U.

3.3. Поліхлоровані біфеніли

У табл. 1 наведено ізомерно-специфічний склад поліхлорованих біфенілів (ПХБ) за групами ізомерів (тетра-, пента-, гекса- і гептахлорізомери) у річкових донних відкладеннях (р. Бельбек, р. Чорна, р.

Дунай і Дніпро-Бузький лиман). З цієї таблиці видно, що пента- і гексахлорізомери ПХБ містяться у вищих концентраціях порівняно з тетра- і гептахлорізомерами, причому концентрація групи пентахлорізомерів вища, ніж гексахлорізомерів.

У табл. 1 наведено також ізомерно-специфічний склад за групами ізомерів ПХБ (тетра- - гептахлорізомери) у морських донних відкладеннях естуаріїв р. Бельбек, затоки Інкерман і Південної бухти. Звідси також впливає аналогічна залежність концентрацій пента- і гексахлорізомерів ПХБ, які містяться у вищих концентраціях порівняно з тетра- і гептахлорізомерами, і концентрація групи пента- і гексахлорізомерів вища, ніж гексахлорізомерів.

Проведено порівняння рівнів сумарного вмісту ПХБ у річкових і морських донних відкладеннях. Звідси впливає, що значно вищі сумарні концентрації ПХБ визначено в морських донних відкладах, за винятком р. Бельбек (станції 1, 1а, 5а, 6). Бельбек (станції 1, 1а, 2, 3, 5а, 6). Найбільш забрудненими за сумою всіх ізомерів ПХБ є донні відкладення р. Бельбек і р. Чорна та Дніпро-Бузького лиману, найменш забрудненими – р. Дунай. Середні значення по всіх точках відбору становлять відповідно 123,1, 130,0, 234,5 і 46,1 мкг/кг маси сухої речовини. Найвищу забрудненість мають донні відкладення естуаріїв затоки Інкерман і Південної бухти (входить до Севастопольської бухти). Середні значення суми ПХБ у морських донних відкладеннях для станцій відбору естуаріїв р. Бельбек, затоки Інкерман і Південної бухти відповідно становлять 78,9, 1014,4 і 3911,9 мкг/кг маси сухої речовини. Для порівняння наведено рівні вмісту ПХБ у референсних точках R3 і R3U.

Проведене порівняння сумарних концентрацій ПХБ у річкових і морських донних відкладеннях відносно $PEC_{ПХБ}$ показує, що сумарні концентрації ПХБ у річкових донних відкладеннях нижчі за $PEC_{ПХБ}$ (670 мкг/кг маси сухої речовини). У деяких точках концентрація ПХБ перебуває в інтервалі 100–340 мкг/кг маси сухої речовини, що становить 15–51 % величини $PEC_{ПХБ}$. Концентрації ПХБ у морських донних відкладеннях естуаріїв затоки Інкерман і Південної бухти перевищують величину $PEC_{ПХБ}$, причому в деяких точках моніторингу більш ніж у 2–7 разів. Очевидно, це може свідчити про токсичність донних відкладень в цих станціях.

Загальна концентрація ПХБ у донних відкладеннях становила від 18

до 4559 мкг/кг маси сухої речовини і була досить високою порівняно з рівнем пестицидів. Загальна концентрація ПХБ у пробах середньої та нижньої течії р. Бельбек (станції 34–32) перевищувала рівень РЕС, у той час як гирло р. Бельбек характеризувалося значно меншим вмістом ПХБ, навіть нижчим за рівень РЕС.

Серед річкових найбільш забрудненими виявилися проби донних відкладень р. Бельбек (станції 32, 33, 33, 33). Бельбек (станції 32, 33, 34), р. Чорна (станція 40), Дніпровсько-Бузького лиману (станції 2(3) і 2(4)), де концентрації ПХБ змінювалися від 119 до 343 мкг/кг маси сухої речовини. Менш забрудненими є донні відкладення дельти р. Дунай, р. Бельбек (станції 35, 36), р. Чорна (станції 38, 39), де сумарні концентрації ПХБ становили від 21 до 58,0 мкг/кг маси сухої речовини.

Після нормування на 1 % від ТОС загальний діапазон концентрацій ПХБ становив 15–200 мкг/кг маси сухої речовини.

Сумарна концентрація ПХБ у морських донних відкладеннях перебувала в межах 16,7–4559 мкг/кг маси сухої речовини, найбільш забрудненими ділянками відбору проб виявилися станції 1, 3, 6 затоки Інкерман (1098–2002 мкг/кг маси сухої речовини); станції 18, 19, 20 Південної бухти (3441–4559 мкг/кг маси сухої речовини); найменш забрудненими – р. Бельбек, станції 1, 3, 4 (7–4559 мкг/кг маси сухої речовини); Бельбек, станції 1, 3, 4 (17–18 мкг/кг маси сухої речовини) і R3 (22 мкг/кг маси сухої речовини).

Концентрація сумарних ПХБ, нормована на 1 % ТОС, перебувала в межах 11–1180 мкг/кг маси сухої речовини; найбільш забрудненими були станції: затока Бельбек, станція 5 (1180 мкг/кг маси сухої речовини); затока Інкерман, станція 1а (621 мкг/кг маси сухої речовини); Південна бухта, станції 19, 20 (920–983 мкг/кг маси сухої речовини).

У донних відкладеннях уздовж усього русла р. Чорна концентрація ПХБ була низька (20–300 мкг/кг маси сухої речовини) і не перевищувала рівень РЕС (за винятком станції 40 нижче за течією). Водночас у межах затоки Інкерман і Південної бухти концентрація ПХБ у донних відкладеннях значно зросла (від 2000 до 4559 мкг/кг маси сухої речовини) і в 3–25 разів перевищувала рівень РЕС_{ПХБ}, який дорівнює 189 мкг/кг маси сухої речовини.

Як і у випадку з пестицидами, ці факти свідчать про те, що в акваторії естуарію затоки Інкерман існують потужні джерела ПХБ, які

впливають на загальний рівень забруднення.

3.4. Поліциклічні ароматичні вуглеводні

Проаналізовано сумарні концентрації (у мкг/кг маси сухої речовини) 16 пріоритетних ПАВ в річкових (р. Бельбек, р. Чорна, р. Дунай, Дніпро-Бузький лиман) і морських донних відкладеннях (естуарії р. Бельбек, затоки Інкерман і Південної бухти). Найбільш забрудненими ПАВ є донні відкладення Дніпро-Бузького лиману та Південної бухти (табл. 1).

Проаналізовано сумарні концентрації ПАВ у річкових і морських донних відкладеннях відносно $PEC_{ПАВ}$. Встановлено, що сумарні концентрації ПАВ у річкових донних відкладеннях нижчі за $PEC_{ПАВ}$ (22800 мкг/кг маси сухої речовини). У всіх точках концентрація ПАВ не перевищує 5000 мкг/кг маси сухої речовини, що становить менше ніж 22 % величини $PEC_{ПАВ}$. Концентрації ПАВ у морських донних відкладеннях естуаріїв р. Бельбек і затоки Інкерман також не перевищують 5000 мкг/кг маси сухої речовини, а Південної бухти практично досягають величини $PEC_{ПАВ}$ і на станції 18 перевищують величину $PEC_{ПАВ}$ у 3,6 рази, що може свідчити про токсичність донних відкладень на цій станції (Південна бухта) (табл. 1).

При порівнянні сумарної концентрації ПАВ, нормованої на 1 % ТОС, для річкових і морських донних відкладень отримано наступні результати.

Концентрація ПАВ у р. Чорна (станції 37–39) та її естуарних станціях затоки Інкерман (1а, 3, 5а) була нижчою за граничний рівень виявлення (< 15 мкг/кг маси сухої речовини). Донні відкладення інших естуарних станцій затоки (1а, 2, 6), навпаки, характеризуються високим вмістом ПАВ (1890–3836 мкг/кг маси сухої речовини). Зіставлення цих результатів свідчить про те, що води річки і загалом водозбірний басейн р. Чорна не можуть розглядатися як основне джерело забруднення ПАВ естуарію Інкерман. Концентрація ПАВ у донних відкладеннях затоки Інкерман добре корелює з розподілом рівня ПХБ по станціях. Максимальну концентрацію сумарних ПАВ виявлено в донних відкладеннях станцій 18–20 Південної бухти, в яких вміст ПАВ у 2,5–11,4 рази перевищував рівень PEC (7071 мкг/кг маси сухої речовини).

Концентрація ПАВ у руслі р. Бельбек (проби 34–36) була досить високою (674–4812 мкг/кг маси сухої речовини) і перевищувала рівень ТЕС у найвищій станції відбору проб 36. Навпаки, естуарна зона

характеризувалася значно меншим вмістом ПАВ. Це свідчить про те, що основним джерелом цих органічних забруднюючих речовин у даній річково-естуарній системі мають бути річкові води та донні відкладення, особливо у верхній і середній течії, де розвинена сільськогосподарська діяльність і досить інтенсивно використовуються різні добрива. Аналогічно до інших класів органічних забруднювальних речовин, дуже низькі концентрації ПАВ (нижчі за граничний рівень виявлення) були зареєстровані на реперних станціях R3 і R3U, що розташовані далеко від наземних джерел органічних забруднювальних речовин.

Досить високий рівень вмісту ПАВ показали донні відкладення Дніпро-Бузького лиману (2090–4380 мкг/кг маси сухої речовини), меншою мірою – станції дельти Дунаю (до 2115 мкг/кг маси сухої речовини), проте на всіх цих станціях концентрація ПАВ у донних відкладеннях не перевищувала рівня PEC. Загалом, більшість донних відкладень обох естуарій можна вважати помірно забрудненими ПАВ.

При порівнянні сумарної концентрації ПАВ і концентрації ПАВ, що нормована на 1 % ТОС, серед річкових донних відкладень найбільш забрудненими є проби з р. Бельбек, станція 36 (сумарна і нормована концентрація) і з Дніпро-Бузького лиману, станція 2(0) (нормована концентрація); у всіх точках відбору концентрація ПАВ не перевищує 5000 мкг/кг маси сухої речовини. Концентрація ПАВ у морських донних відкладеннях р. Бельбек і затоки Інкерман не перевищувала 4000 мкг/кг маси сухої речовини.

Для підтвердження отриманого масиву даних щодо ХОП та ПХБ одержано результати визначення пестицидів 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД та 4,4'-ДДТ і 4,4'-ДДТ та суми ПХБ (тетра- – гептахлорізомерів) у стандартному референтному матеріалі SRM 1944. Точність і правильність отриманих результатів методом ГХ/МС становлять, відповідно, 6,6–15,3 і 2,4–25,0 %.

Для підтвердження отриманого масиву даних щодо ПАВ також отримано результати визначення 13 індивідуальних сполук у SRM 1944. Точність і правильність отриманих результатів методом ВЕРХ/УФ становлять, відповідно, 2,5–26,0 і 1,7–15,9 %.

ВИСНОВКИ

За результатами проведених аналізів, включно з прямим визначенням вмісту органічних екотоксикантів у пробах донних і гирлових відкладень, а також оцінкою потенційної токсичності донних відкладень за допомогою підходів PEC, можна зробити висновок, що найзабрудненішою серед кримських річок є р. Бельбек. Рівень забруднення на всьому протязі річки кількома класами донних забруднюючих речовин (особливо ПАВ, ПХБ) перевищував критичний рівень, за якого потенційний ризик для водних угруповань ставав дуже значним. В естуарії р. Бельбек загальний рівень забруднення був значно нижчим (за винятком станції 5) при надходженні забруднюючих речовин у море тільки з водами р. Бельбек. Такі результати свідчать про відсутність локальних джерел органічних забруднюючих речовин в естуарній області р. Бельбек.

Концентрація забруднюючих речовин у донних відкладеннях р. Чорна, навпаки, стабільно знижувалася на всьому протязі потоку і різко зростала (в 2–30 разів) тільки в естуаріях затоки Інкерман. Це свідчить про те, що в цій естуарній ділянці знаходяться виражені джерела ХОП і ПХБ, які роблять свій внесок у загальний рівень забруднення. Дуже високий рівень токсикантів відзначено на станціях 18, 19 і 20 Південної бухти (склад Севастопольської бухти), де їхня концентрація і потенційна токсичність донних відкладень була значно вищою, ніж у пробах затоки Інкерман. Донні відкладення на еталонних ділянках (R3 і R3U) були визнані менш забрудненими. Найбільш токсичними в естуарії Дніпро-Бузького лиману було оцінено донні відкладення станцій DB2(3) і DB2(4). Декілька зразків із русла р. Бельбек, лиману Інкерман, а також станції Dan20 було визнано потенційно дуже токсичними для стану та структури бентосу.

Отримані дані можуть свідчити про значний внесок органічних токсичних речовин у погіршення екологічного стану та структури бентосу в руслі р. Бельбек і в межах затоки Інкерман. Для Дніпро-Бузького лиману та дельти р. Дунай відмічено досить низький рівень загальної токсичності донних відкладень, тому слід очікувати недостатньо сильного негативного впливу накопичених токсичних речовин на бентос.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Милукин М.В., Гончарук В.В. Химический мониторинг органических экотоксикантов в водных системах / Монография, Київ: Наукова думка, 2016, 312 с.
Milyukin M.V., Goncharuk V.V. Chemical monitoring of organic ecotoxicants in water systems. – Kyiv: Naukova dumka, 2016. – 312 с. ISBN 978-966-00-1488-6.
2. Goncharuk V.V. Evaluation of contamination level of Dnieper river basin by organic and inorganic toxicants / V.V. Goncharuk, M.V. Milyukin // Chapter in the Book «Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment – Practical Consequences for the Environment» / [ed. Ph. Baveye, J.C. Block, V.V. Goncharuk]. – Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Acad. Publ., 1999. – NATO ASI Series 2: Environment. – Vol. 64. – P. 35–56.
3. Milyukin M.V. Determination of isomeric-specific composition of polychlorinated biphenyls in natural and drinking waters of Dnieper river basin in Kiev region using gas chromatography and mass spectrometry / M.V. Milyukin // Chapter in the Book «Role of Interfaces in Environmental Protection» / [ed. by S. Barany]. – Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Acad. Publ., 2003. – NATO Science Series: 4. Earth and Environmental Sciences. – Vol. 24. – P. 103–120.
4. Milyukin M.V. Chemical monitoring of organic ecotoxicants in water systems / M.V. Milyukin, V.V. Goncharuk // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2019. – Vol. 41, N 5. – P. 307–312.
DOI: 10.3103/S1063455X18010046
5. Milyukin M.V., Gorban M.V. Concentrations and regularities of disperse-phase distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in natural water / M.V. Milyukin, M.V. Gorban // Mediterr. J. Chem., 2021, 11(1), 32–42.
DOI: 10.13171/mjc10902011211519mvm
6. Burgess R.M. Concentration and distribution of hydrophobic organic contaminants and metals in the estuaries of Ukraine / R.M. Burgess, A.V. Terletskaia, M.V. Milyukin, M.I. Povolotsky, V.Ya. Demchenko, T.A. Bogoslovskaya, Yu.V. Topkin, T.V. Vorobyova, A.N. Petrov, A.V. Lyashenko, K.T. Ho // Marine Pollution Bulletin. – 2009. – Vol. 58, N 8. – P. 1103–1115.
DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.04.013

7. Burgess R.M. Distribution, magnitude and characterization of the toxicity of Ukrainian estuarine sediments / R.M. Burgess, I.M. Konovets, L.S. Kipnis, A.V. Lyashenko, V.A. Grintsov, A.N. Petrov, A.V. Terletskaaya, M.V. Milyukin, M.I. Povolotsky, V.Ya. Demchenko, T.A. Bogoslovskaya, Yu.V. Topkin, T.V. Vorobyova, L.M. Portis, K.T. Ho // *Marine Pollution Bulletin*. – 2011. – Vol. 62, N 11. – P. 2442–2462.
DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.08.023
8. Petrov A. Structure and taxonomic diversity of benthic diatom assemblage in a polluted marine environment (Balaklava Bay, Black Sea) / A. Petrov, E. Nevrova, A. Terletskaaya, M. Milyukin, V. Demchenko // *Polish Botanical Journal*. – 2010. – Vol. 55, N 1. – P. 183–197.
9. Milyukin M.V. Organic ecotoxicants in water systems of Ukraine / M.V. Milyukin // Monograph. Chapter 5 in the Book «Current problems of chemistry, materials science and ecology» (Монографія. «Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології»). Редакційна колегія: Кормош Ж.О., Юрченко О.М., Гулай Л.Д., Корольчук С.І., Савчук Т.І., Лавринюк З.В. [Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Волинського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 6 від 28 квітня 2022 року)]. – Lutsk, 2022. – P. 84–100. [ISBN 978-966-600-735-6].
10. Skrynnyk M.M. Accelerated solvent extraction of the lipid fraction from biota / M.M. Skrynnyk, M.V. Milyukin // *Methods Objects Chem. Anal.* – 2014. – Vol. 9, N 1. – P. 28–38.
DOI: 10.17721/moca.2014.28-38
11. Ho K.T. Contaminants, Mutagenicity and Toxicity in the Surface Waters of Kyiv, Ukraine / K.T. Ho, I.M. Konovets, A.V. Terletskaaya, M.V. Milyukin, A.V. Lyashenko, L.I. Shitikova, L.I. Shevchuk, S.O. Afanasiev, Yu.G. Krot, K.Ye. Zorina-Sakharova, V.V. Goncharuk, M. M. Skrynnyk, M.Cashman, R.M. Burgess // *Marine Pollution Bulletin*. – 2020. – Vol. 155 (June). – Number of paper 111153. – P. 1–14.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111153>

РОЗДІЛ 5 МЕТОДИ ВИДАЛЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ З ВОД

Зуй Олег, Мазна Юлія

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
Київ, Україна
olegzuy@gmail.com

РЕЗЮМЕ

Наявність підвищених концентрацій бромід-іонів у джерелах питного водопостачання призводить до утворення різних бромованих побічних продуктів дезінфекції, які часто є більш токсичними, ніж їхні хлоровані аналоги. Збільшення дефіциту водних ресурсів призводить до використання альтернативних джерел водопостачання, часто з високим рівнем бромиду, що може призвести до продукування більшої кількості бромованих побічних продуктів дезінфекції. Розглянуто методи видалення бромід-іонів, які поділяються на три категорії: мембранні, електрохімічні та адсорбційні. Серед мембранних методів виділено зворотний осмос, нанофільтрацію та електродіаліз, до електрохімічних - електроліз, ємнісна та мембранна ємнісна деіонізація. Видалення бромиду адсорбцією включає шаруваті подвійні гідроксиди, активоване вугілля, вугільні аерогелі та іонообмінні смоли. На основі розглянутих різних способів видалення бромиду визначено кращі з них.

Ключові слова: Сорбенти, органічні аніони, неорганічні аніони, видалення бромиду.

ВСТУП

Броміди є природними компонентами всіх вод. До останнього часу їх присутності у водах приділялося недостатньо уваги. Ситуація змінилася з нещодавнім введенням нормативу вмісту броматів у питній воді, згідно з яким їх вміст не повинен перевищувати 0,01 мг/дм³, що збігається з гранично допустимою концентрацією такого токсиканта, як арсен. Бромати у воді є виникаючими токсикантами, побічними продуктами окиснювальної дезінфекції, які важко контролювати при таких низьких концентраціях і важко видалити з питної води. Оскільки бромати можуть утворюватися у воді лише з існуючих у ній бромідів, підхід, який

передбачає видалення бромідів з джерел питного водопостачання перед окислювальною дезінфекцією, виглядає набагато перспективнішим.

Відомо, що гранична концентрація бромідів, за якої утворюються значні кількості броматів під час знезараження води, становить 0,04 – 0,05 мг/дм³ [1]. Питна вода зазвичай містить менше 1 мг/дм³ бромід-іонів. Гіркий присмак людина починає відчувати при вмісті бромідів у воді від 0,17 до 0,23 мг/дм³. Деякі ґрунтові води, особливо ті, які зазнають проникнення морської води, можуть містити більше 2 мг/дм³ бромідів. Броміди також можуть потрапляти в поверхневі води з промислових стічних вод. Гранично допустима концентрація (ГДК) бромід-іонів у джерелах водопостачання згідно з державними стандартами України (ДСТУ 4808:2007) становить 100 мкг/дм³, у водах очищених, призначених для розливу, – 10 мкг/дм³, що зумовлено, як зазначалося раніше, загрозою утворення токсичних броматів з бромідів під час знезараження таких вод озоном або іншими окисниками.

МЕТОДИ ВИДАЛЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ З ВОД

Мембранні методи. Зворотний осмос (ЗО) – це процес, за допомогою якого вода пропускається через напівпроникну мембрану під тиском для видалення органічних забруднювачів і солей, при цьому утворюється очищена вода. ЗО може видаляти Br⁻, а також BrO₃⁻ з джерел води [2], але це високовартісний процес, оскільки мембранні потоки є низькими та потрібні високі робочі тиски. Методи ЗО успішно видаляють усі іони невибірково. Наприклад, в роботі [3] використовували спіральні модулі поліароматичних амідних мембран зворотного осмосу для очищення морської води на острові Окінава, Японія, щоб видалити більшість іонів, які беруть участь в утворенні побічних продуктів дезінфекції. Необхідність видалення надлишку броміду з вод для отримання питної води обґрунтовано в [4]. Широкий спектр видалення розчинених речовин зворотноосмотичними мембранами дозволяє використовувати морську воду, та солонувату воду як альтернативні джерела питної води [5]. ЗО є найефективнішим методом видалення броміду з усіх досліджених до теперішнього часу методів. Однак він вимагає ретельної попередньої обробки води, має високе енергоспоживання та є чутливим до утворення накипу. Капітальні та

експлуатаційні витрати на ЗО, а також проблема утилізації утвореного концентрату наразі обмежують широке застосування цього методу.

Нанofільтрація (НФ) – це мембранний процес, керований тиском, який є проміжним між ЗО (непористою дифузією) і ультрафільтрацією (пористим просочуванням), і має риси, притаманні обом цим методам. Нанofільтрація, як правило, застосовується при дещо нижчому тиску, ніж зворотний осмос, що зменшує енергетичні витрати. В роботі [6] було систематично досліджено видалення броматів і бромідів нанofільтраційними мембранами, враховуючи тиск, рН, іонну силу, тип мембрани (НФ270 і НФ90) та вплив органічних речовин. Мембранний потік збільшувався разом із системним тиском, а підвищення рН та іонної сили не погіршувало потік. Видалення вказаних аніонів посилювалося з підвищенням рН, а також зі зниженням іонної сили. Серйозного зниження потоку та погіршення видалення аніонів було досягнуто, коли замість гумінових кислот до розчину додавали альгінат натрію. Незалежно від робочих умов, бромат легше видалявся нанofільтраційними мембранами, ніж бромід, що могло бути результатом дії стеричних факторів. У порівнянні з НФ270, НФ90 ефективніше видаляє бромід і бромат.

Було досліджено видалення іонів двома комерційними нанofільтраційними мембранами (НФ90 і НЕ90) при опрісненні морської води [7]. Мембрана NF90 досягала 94-96% видалення броміду. Подібно до неї, мембрана NE90 досягла 94-97% видалення броміду. Автори виявили, що видалення солей загалом посилюється із збільшенням тиску, доки не буде досягнуто максимального порогу видалення, після якого видалення починає зменшуватися зі збільшенням тиску. Це справедливо для всіх зворотноосмотичних та нанofільтраційних мембран. Максимальне видалення броміду спостерігалось при тиску 3,4 МПа.

Автори [8] досягли 63% видалення броміду при проведенні НФ на річковій воді з доданим бромідом. В [9] було продемонстровано, що за низького тиску утримування галогенідів слідує ряду Гофмейстера, однак за високого тиску хлорид і бромід міняються місцями.

Нанofільтрація характеризується нижчими капітальними витратами, значно нижчими експлуатаційними витратами через нижчий робочий тиск, може працювати з вищим виходом води, досягає порівнянного видалення броміду та йодиду [7]. Завдяки цим перевагам застосування НФ зросло, особливо в промисловості та при приготуванні питної води.

Електродіаліз — це процес, який використовує рушійну силу постійного струму для перенесення іонних часточок через пари комірок протилежно заряджених мембран, що дозволяє відокремити іони від води. Ступінь видалення солей прямо пропорційний силі струму та обернено пропорційний швидкості потоку через кожну пару комірок. Мембрани складаються з полімерної матриці з приєднаними зарядженими групами з порами, через які проходять іони. Реверсний електродіаліз - це модифікація процесу електродіалізу, де полярність електродів періодично змінюється під час процесу обробки води, щоб зменшити утворення накипу та очистити поверхні мембрани [10]. У цій же роботі було проведено дослідження щодо впровадження реверсного електродіалізу на станції опріснення води. Реверсний електродіаліз було включено у систему очищення води після обробки гранульованим активованим вугіллям. У середньому під час дослідження було досягнуто понад 75% зниження концентрації броміду. Оптимізація процесу дала можливість досягти зниження концентрації броміду на 80%.

Автори [11] досліджували можливість застосування реверсного електродіалізу як альтернативи зворотньоосмотичній фільтрації в інтегрованих мембранних системах. Інтегрована мембранна система знизилася концентрацію броміду на 72% перед етапом дезінфекції води.

Пермселективність – це міра здатності мембрани розділяти іони. У роботі [12] показано, що пермселективність аніонів залежить від балансу між енергією гідратації аніону і гідрофільністю мембрани. Отже, більш гідрофобні мембрани мають вищу селективність проникнення для менш гідратованих іонів (тобто, іонів з вищою енергією гідратації). Згідно з цим підвищення гідрофобності сильноосновної аніонообмінної мембрани посилювало перенесення броміду та йодиду, зменшуючи при цьому перенесення фториду. Підвищення гідрофільності мембран змінює цю тенденцію.

Основними перевагами електродіалізу порівняно з іншими мембранними методами є: мінімальна попередня обробка води, досягнення вищого виходу питної води, ніж при зворотному осмосі. Термін роботи мембрани реверсного електродіалізу зазвичай вищий, ніж термін служби мембрани зворотного осмосу [10]. Реверсний електродіаліз потребує високого споживання енергії та високих капітальних витрат [13].

Електрохімічні методи. Електроліз – процес, який використовує проходження електричного струму через розчин для стимулювання

хімічного розкладу сполук. Автори [14,15] досліджували доцільність використання електролізу для видалення броміду з джерел питної води. В електролізній комірці використано вугільні стрижневі катоди та розмірно стабільні аноди. Електроліз вхідної води окиснює бромід до суміші гіпоброміту, бромноватистої кислоти та газоподібного бромом. Дегазація цього розчину пропусканням діоксиду вуглецю приводила до зниження рН розчину, стимулюючи перетворення гіпоброміту в бромноватисту кислоту, яка потім випаровувалася разом із газоподібним бромом, що приводило до зниження концентрації броміду в розчині. Швидкість видалення броміду залежить від застосовуваного струму та ефективності очищення током повітря.

Електролітичний процес, який поєднує дезінфекцію з видаленням броміду з вихідної води, був запатентований [16]. В електролізерах використовували срібні катоди та розмірно стабільні аноди, розташовані паралельно. Під час електролізу хлорид окиснювався до хлору, забезпечуючи дезінфекцію, тоді як іони бромом окиснювалися до газоподібного бромом, який випаровувався без необхідності продувки повітрям. Висока ефективність видалення броміду досягається завдяки високій електропровідності срібла та великій площі поверхні електрода у поєднанні з кількома проходами розчину через електролізну комірку. Ефективність цього процесу залежить від співвідношення хлорид : бромід, величини електричного струму, іонної сили води, відстані між електродами, часу перебування води в комірці та матеріалу електрода. Ефективність видалення броміду знижувалася із зниженням концентрації броміду у воді. При низьких концентраціях броміду ($<100 \text{ мг/дм}^3$) досягається 55% видалення, але при високих концентраціях броміду ($>200 \text{ мг/дм}^3$) видалення броміду збільшується до 70%. Було показано, що електролізом можливо видаляти бромід з невеликих об'ємів води, проте доцільність широкомасштабного застосування методу для очищення питної води не була продемонстрована.

Нещодавно розроблена технологія електролізу для видалення іонів з водних розчинів за допомогою пористих активованих або аерогелевих вугільних електродів називається *емісною деіонізацією* [17]. Процес деіонізації відбувається через індуковану різницю електричних потенціалів у водному розчині, який пропускається між протилежно зарядженими пористими електродами. В результаті прикладеного електричного потенціалу іони адсорбуються на електродах, деіонізуючи потік води. Ця

технологія має потенціал перетворитися на недорогу альтернативу мембранному та термальному опрісненню солонуватих вод [18]. Процес ємнісної деіонізації відбувається при температурі та тиску, що близькі до нормальних умов навколишнього середовища, вимагає мінімальної попередньої обробки води, не потребує хімікатів для контролю накипу, потребує низької напруги та характеризується низькими рівнями забруднення та утворення накипу. Адсорбційна здатність вуглецевих аерогелів залежить від характеристик поверхні електродів, у тому числі від площі поверхні, розміру і мікроструктури пор, електропровідності, хімічного складу і електричної двошарової ємності [17]. Галогеніди зазвичай видаляються з розчину шляхом електростатичної сорбції всередині електрода. Для регенерації вугільних аерогелевих електродів полярність електродів змінюють після їх насичення. Загальна здатність до видалення аніонів зростає в порядку $Cl^- < Br^- < I^-$, тому цей метод можна використовувати найбільш ефективно для вибіркового видалення броміду та йодиду з розчинів. Отже, він має потенціал для видалення галогенідів із джерел питної води. Було продемонстровано, що 62% броміду можна видалити з природної води за допомогою ємнісної деіонізації [18]. Використання цього методу в опрісненні солонуватої води привело до найвищого відсотка зниження концентрації броміду з усіх досліджуваних іонів (86,11%) [19].

Мембранна ємнісна деіонізація є модифікацією процесу ємнісної деіонізації, в якій іонообмінні мембрани додаються до ємнісної системи деіонізації [20]. Іонообмінні мембрани розташовують перед відповідними зарядженими електродами. При обробці реальної поверхневої води в оптимальних умовах було виявлено, що найвищий відсоток видалення Br^- становив 91,80% [21].

Переваги методу: мембрани перешкоджають виходу іонів з електродної області, тим самим підвищуючи ефективність видалення солей, а вивільнення іонів з електродної області при регенерації електрода відбувається більш ефективно. Відсоток видалення солей тут вищий, ніж у традиційних ємнісних системах деіонізації. Недоліки електрохімічних методів видалення галогенідів включають обмеження для широкомасштабного застосування через труднощі в збільшенні об'ємів оброблюваної води.

Адсорбційні методи. Хоча мембранні методи можуть успішно знижувати концентрацію броміду у воді, методи сорбції на поверхні є

основним компонентом досліджень по видаленню галогенідів з води через легкість застосування та низьку вартість. В недавніх дослідженнях продовжується розробка недорогих, ефективних адсорбентів броміду. Сорбційні методи включали використання оксидів металів, активованого вугілля, легованого сріблом активованого вугілля та вугільних аерогелів, а також іонообмінних смол.

Шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ), так звані гідроталькітоподібні сполуки, привертають значну увагу завдяки своїй здатності вибірково видаляти забруднення з водних систем [22]. ШПГ складаються з позитивно заряджених шарів гідроксиду металу з аніонами та молекулами води, що розташовані у міжвузловому просторі. Вони мають велику площу поверхні та численні місця для аніонного обміну, що робить їх ідеальними іонообмінниками та адсорбентами. ШПГ виробляються з недорогих прекурсорів, які можна легко регенерувати. Досліджено вплив температури прожарювання ШПГ і молярного співвідношення Mg:Al на адсорбцію броміду з води Mg-Al ШПГ [23]. Адсорбційна ємність кальцинованих ШПГ по відношенню до броміду вища, ніж у некальцинованих ШПГ. Здатність до адсорбції броміду збільшується при підвищенні температури прожарювання від 200°C до 500°C, але різко знижується при температурі прожарювання від 500°C до 800°C. Максимальна адсорбційна ємність по броміду 94,0 мг/г була досягнута після прожарювання ШПГ при 500 °C. Було виявлено, що ШПГ з молярним співвідношенням Mg:Al = 4:1 мають найвищу здатність видаляти бромід із водного розчину. Крім того, було виявлено, що підвищення концентрації адсорбенту з 0,2 г/л до 1,0 г/л значно збільшує видалення броміду з 73,4% до 91,6%, після чого відсоток видалення броміду виходить на плато, досягаючи максимуму в 94% при дозі адсорбенту 5 г/л. ШПГ зберігали однакову здатність видаляти бромід після п'яти циклів регенерації.

Було проведено дослідження видалення броміду з реальної водної матриці за допомогою ШПГ для контролю утворення бромвмісних побічних продуктів дезінфекції в процесі очищення питної води [24]. Два ШПГ, Mg-Fe ШПГ (співвідношення Mg:Fe = 4:1) і Mg-Al-Fe ШПГ (співвідношення Mg:Al:Fe = 8:1:1) порівнювали з комерційно доступною гелевою аніонообмінною смолою Dianion SA10A на основі матриці полістирол-дивінілбензол з функціональними групами четвертинного

аміну. Приблизно 60% зниження вмісту броміду у реальній водній матриці було досягнуто з використанням обох ШПГ, тоді як приблизно 73% зниження вмісту броміду було досягнуто за допомогою смоли Dianion SA10A. Показано, що селективність ШПГ відносно різних аніонів зменшується в ряду: $\text{HCO}_3^- \gg \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-}$ і, отже, ШПГ виявилися кращими для видалення броміду у водній матриці з високим вмістом сульфат-іонів і низькими концентраціями бікарбонатів і нітратів. Однак у присутності бікарбонату видалення броміду утруднене через переважну адсорбцію на ШПГ цього аніону, а не броміду. Ця обставина може обмежити використання пропонуваніх ШПГ для видалення броміду з джерел питної води, оскільки не очікується, що досліджені сорбенти будуть корисними в умовах високого вмісту бікарбонату у воді. Було показано, що реакції іонного обміну відбуваються швидше при використанні ШПГ, ніж при використанні комерційних іонообмінних смол, і не виникало жодних побоювань щодо вторинного забруднення при використанні ШПГ, на відміну від багатьох комерційно доступних іонообмінних смол.

Подвійний оксид, синтезований золь-гель методом. Золь-гель методом синтезовано неорганічний іоніт на основі подвійного водного оксиду ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [25]. Адсорбційну поведінку фторид-, хлорид-, бромід- і бромат-іонів досліджували з варіюванням різних експериментальних параметрів, включаючи час, рН і концентрації адсорбенту. Іонообмінник демонстрував як катіонообмінну, так і аніонообмінну здатність. Адсорбцію окремих аніонів вивчали в діапазоні рН 3,0-8,5, при цьому максимальна адсорбція броміду спостерігалася при рН < 5. Протягом перших 10 хв контакту фаз було адсорбовано 50% бромід-іонів. Максимальна досягнута сорбційна ємність по броміду становила 80 мг/г при концентрації броміду 200 мг/дм³. Дослідження конкурентної адсорбції Br^- і BrO_3^- при їх рівних концентраціях показало, що при концентраціях понад 40 мг/л броміду і бромату конкуренція за місця адсорбції надає перевагу броміду, тоді як для нижчих концентрацій броміду і бромату домінує адсорбція бромату. Нещодавно були синтезовані інші подвійні водні оксиди із застосуванням золь-гель методу, які, як було продемонстровано, здатні видаляти бромід [26]. Потрібні подальші дослідження іонообмінних взаємодій у присутності органічних речовин та складних водних матриць в польових умовах, перш ніж можна

буде більш реально оцінити придатність цих адсорбентів для очищення питної води.

Вуглецеві матеріали. Пористі вуглецеві матеріали широко використовуються в обробці води для видалення різних забруднень через їх велику площу поверхні та високу адсорбційну здатність.

Активоване вугілля та активоване вугілля, імпрегноване сріблом. Гранульоване активоване вугілля було використане для видалення броміду і бромату з питної води як у стендових, так і в пілотних експериментах [27]. У стендових експериментах, коли час контакту з шаром сорбенту становив 5 хвилин, було встановлено, що найвищі показники зниження концентрації Br^- у мінеральній та дистильованій воді становили 74,9% та 91,2% відповідно. У пілотних експериментах мінімальний відсоток видалення Br^- становив 38,5%. Електроадсорбцію броміду з природної води гранульованим активованим вугіллям досліджено в роботі [28]. Наявність електричного поля покращує адсорбційну здатність активованого вугілля. Видалення броміду досягає 46% в одностадійному процесі електроадсорбції. Двостадійний процес, у якому попереднє електрохімічне окислення застосовується перед стадією електроадсорбції, значно підвищує ефективність з 46% при одній стадії електроадсорбції за напруги у 3 В до 59% при двох стадіях електроадсорбції. Обробка гранульованим активованим вугіллям знижує концентрацію природних органічних речовин ефективніше, ніж концентрацію броміду, тому співвідношення концентрації броміду до концентрації розчиненого органічного вуглецю збільшується, що призводить до збільшення вмісту бромованих органічних побічних продуктів дезінфекції в готовій воді [29].

Активоване вугілля, модифіковане сріблом, порівнювали з немодифікованим активованим вугіллям для мінімізації вмісту побічних продуктів дезінфекції та видалення броміду [30]. Перед вивченням впливу кожного вугільного адсорбенту на зразок води застосовували попередню коагуляційну обробку води. При контакті розчину з активованим вугіллям, модифікованим сріблом, було досягнуто $95 \pm 4\%$ видалення броміду. Видалення броміду немодифікованим активованим вугіллям було гіршим. В роботі [31] було досліджено вплив попереднього кондиціонування активованого вугілля, просоченого сріблом, на вилуговування срібла та видалення броміду з води. Експерименти, проведені з модельною водою, показали, що попереднє кондиціонування за рН 10,4 не погіршило здатність активованого вугілля, просоченого сріблом, видаляти бромід, але

значно зменшило вивільнення срібла у формі іонного срібла (Ag^+), броміду срібла (AgBr) і хлориду срібла (AgCl) від 40% для некондиціонованого вугілля до 3% для кондиціонованого активованого вугілля. Це було підтверджено також експериментами з підземною водою. Таким чином, попередньо кондиціоноване активоване вугілля, просочене сріблом, може бути ефективним сорбентом для видалення броміду з мінімізованим вилуговуванням срібла.

Вуглецеві аерогелі, леговані сріблом. Автори [32] провели дослідження ефективності вуглецевих аерогелів, легованих сріблом, для видалення броміду та йодиду з питної води. Адсорбція галогенідів на вуглецевих аерогелях, легованих сріблом, була значно вищою, ніж на активованому вугіллі. Максимальна адсорбційна ємність по хлориду, броміду та йодиду становила 7,32, 3,01 та 1,98 ммоль/г відповідно. Адсорбційна ємність адсорбенту збільшується зі зменшенням радіуса галогеніду (адсорбційна ємність і спорідненість до галогеніду зменшуються в порядку: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$), що вказує на стеричні перешкоди в сорбції галогенідів з більшим іонним радіусом на легованих сріблом аерогелях. Високі концентрації хлориду у воді (40 мг/дм^3) знижували адсорбційну здатність відносно броміду до 36%. Карбонізація та активаційна обробка значно підвищують адсорбційну здатність аерогелю щодо броміду завдяки збільшенню мікропористості, а також завдяки електростатичним взаємодіям. Піддані активації аерогелі підвищили сорбційну здатність відносно броміду до 92% порівняно з неактивованим обробленим сріблом аерогелем. Леговані металами вуглецеві аерогелі можуть знайти широке застосування в обробці води. Висока вартість виробництва сорбентів є основним обмеженням цієї технології.

Іонообмінні смоли. Смола MIEХ (магнітний іонообмінник) — це сильноосновна аніонообмінна смола з оксидом заліза, інтегрованим у макропористу поліакрилову матрицю, що забезпечує швидку кінетику іонного обміну. Окрім видалення природних органічних речовин, вона здатна видаляти бромід [33]. Видалення броміду за допомогою смоли MIEХ значною мірою залежить від лужності води та концентрацій конкуруючих іонів. За оптимальних умов за допомогою MIEХ вдалося знизити концентрацію броміду приблизно на 93%, однак за менш сприятливих умов зазвичай досягалося зниження концентрації приблизно на 60%. У водах з високою лужністю бромід не здатний ефективно конкурувати з іонами бікарбонату за центри обміну на сильноосновній

аніонообмінній смолі. Через це смола МІЕХ часто є неефективною при обробці матриці вихідної води. Існує можливість застосування МІЕХ для видалення бромідів з вод, що мають низьку лужність. Було виявлено [33], що полістирольні смоли більш ефективні для видалення броміду, ніж МІЕХ. Комерційно доступні сильні аніонообмінні смоли здатні адсорбувати бромід, однак їх застосування для очищення питної води обмежене через високу вартість і знижену ефективність видалення броміду у складних матрицях. У міру збільшення концентрації конкуруючих аніонів і природних органічних речовин у водній матриці адсорбція броміду знижується. Існує потенціал для застосування сильних аніонообмінних смол для видалення броміду після попередньої обробки, що видаляє природні органічні речовини та/або конкуруючі аніони. Процеси адсорбції є перспективними для видалення броміду з мінімізацією вмісту побічних продуктів дезінфекції з точки зору економічності, простоти конструкції та експлуатації. Однак для використання в водних матрицях навколишнього середовища необхідне подальше удосконалення цих методів, щоб подолати шкідливий вплив конкуруючих аніонів і природних органічних речовин, присутніх у джерелах питного водопостачання.

ВИСНОВКИ

Отже, методи видалення броміду класифіковані поділом на три категорії: мембранні, електрохімічні та адсорбційні. З'ясовано, що мембранні методи мають високу ефективність видалення броміду, хоча ці методи можуть бути дорогими та енерговитратними. Електрохімічні методи також мають хороший потенціал до видалення броміду, хоча, на відміну від мембранних методів, вони неефективно видаляють природні органічні речовини, що також є важливим для контролю утворення побічних продуктів дезінфекції. Основним обмеженням методів адсорбції є вплив конкуруючих аніонів і природних органічних речовин, що спричиняють зниження адсорбції броміду. Незважаючи на це обмеження, адсорбційні методи продовжують залишатися перспективним напрямком досліджень через відносно низьку вартість і простоту застосування.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Zuy O.V., Goncharuk V.V. Heterogeneous-chemiluminescence analysis in the determination of nanogram quantities of anions. Kyiv: Naukova Dumka, 2013. 252 p.
2. Gyparakis S., Diamadopoulos E. Formation and reverse osmosis removal of bromate ions during ozonation of groundwater in coastal areas. *Separation Sci. Technol.* 2007. Vol. 42, N 7. P. 1465-1476.
3. Magara Y., Aizawa T., Kunikane S., Itoh M., Kohki M., Kawasaki M., Takeuti H. The Behavior of Inorganic Constituents and Disinfection by Products in Reverse Osmosis Water Desalination Process. *Water Sci. Technol.* 1996. Vol. 34, N 9. P. 141-148.
4. Goncharuk V.V. The concept of choosing a list of indices and their regulatory values for determination of hygienic requirements and control over the drinking water quality in Ukraine. *Journal of Water Chemistry and Technology.* 2007. Vol. 29, N 4. P. 163-196.
5. Xu T. Ion exchange membranes: state of their development and perspective. *Journal of Membrane Science.* 2005. Vol. 263, N 1. P. 1-29.
6. Lin D., Liang H., Li G. Factors affecting the removal of bromate and bromide in water by nanofiltration. *Environmental Science and Pollution Research.* 2020. Vol. 27, N 20. P. 24639-24649.
7. Harrison C.J., Le Gouellec Y.A., Cheng R.C., Childress A.E. Bench-scale testing of nanofiltration for seawater desalination. *Journal of Environmental Engineering-ASCE.* 2007. Vol. 133, N 11. P. 1004-1014.
8. Prados-Ramirez M., Ciba N., Bourbigot M. Available techniques for reducing bromate in drinking water. *Water Supply.* 1995. Vol. 13, N 1. P. 61-70.
9. Pontié M., Diawara C.K., Rumeau M. Streaming effect of single electrolyte mass transfer in nanofiltration: potential application for the selective defluorination of brackish drinking waters. *Desalination.* 2003. Vol. 151, N 3. P. 267-274.
10. Valero F., Arbós R. Desalination of brackish river water using Electrodialysis Reversal (EDR): control of the THMs formation in the Barcelona (NE Spain) area. *Desalination.* 2010. Vol. 253, N 1-3. P. 170-174.
11. Van der Hoek J.P., Rijnbende D.O., Lokin C.J.A., Bonné P.A.C., Loonen M.T., Hofman J.A.M.H. Electrodialysis as an alternative for reverse osmosis in an integrated membrane system. *Desalination.* 1998. Vol. 117, N 1-3. P. 159-172.

12. Sata T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions. *Journal of Membrane Science*. 2000. Vol. 167, N 1. P. 1-31.
13. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*. 2010. Vol. 264, N 3. P. 268-288.
14. Kimbrough D.E., Suffet I.H. Electrochemical removal of bromide and reduction of THM formation potential in drinking water. *Water Research*. 2002. Vol. 36, N 19. P. 4902-4906.
15. Kimbrough D.E., Boulos L., Surawanvijit S.I., Zacheis A., Cohen Y. Pilot-testing of electrolysis for bromide removal from drinking water. *Journal AWWA*. 2013. Vol. 105, N 6. P. E299-E309.
16. Bo L. Electrolytic cell and process for removal of bromide ions and disinfection of source waters using silver cathode and/or dimensionally stable anode (DSA): a process for the reduction of disinfectant/disinfection byproducts in drinking water. US patent No. 2007/0187337 A1. Pub. Date: Aug. 16, 2007.
17. Gabelich C.J., Tran T.D., Suffet I.H. Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels. *Environmental Science & Technology*. 2002. Vol. 36, N 13. P. 3010-3019.
18. Xu P., Drewes J.E., Heil D., Wang G. Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology. *Water Research*. 2008. Vol. 42, N 10-11. P. 2605-2617.
19. Welgemoed T.J., Schutte C.F. Capacitive Deionization Technology (TM): an alternative desalination solution. *Desalination*. 2005. Vol. 183, N 1-3. P. 327-340.
20. Biesheuvel P.M., van der Wal A. Membrane capacitive deionization. *Journal of Membrane Science*. 2010. Vol. 346, N 2. P. 256-262.
21. Li Y., Wu J., Yong T., Fei Y., Qi J. Investigation of bromide removal and bromate minimization of membrane capacitive deionization for drinking water treatment. *Chemosphere*. 2021. Vol. 280. Article ID 130857.
22. Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N., Zub V.Ya., Zuy O.V. Removal of Cu (II), Co (II) and Cd (II) from water solutions by layered-double hydroxides with different [Mg (II)]/[Fe (III)] molar ratios. *Bulletin of Materials Science*. 2020. Vol. 43, N 3. P. 1-6.
23. Lv L., Wang Y., Wei M., Cheng J. Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 152, N 3. P. 1130-1137.

24. Echigo S., Itoh S., Kuwahara M. Bromide removal by hydrotalcite-like compounds in a continuous system. *Water Science and Technology*. 2007. Vol. 56, N 11. P. 117-122.
25. Chubar N.I., Samanidou V.F., Kouts V.S., Gallios G.G., Kanibolotsky V.A., Strelko V.V., Zhuravlev I.Z. Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 291, N 1. P. 67-74.
26. Chubar N. New inorganic (an)ion exchangers based on Mg-Al hydrous oxides: (Alkoxide-free) sol-gel synthesis and characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. Vol. 357, N 1. P. 198-209.
27. Zhang Y.Q., Wu Q.P., Zhang J.M., Yang X.H. Removal of bromide and bromate from drinking water using granular activated carbon. *Journal of Water and Health*. 2015. Vol. 13, N 1. P. 73-78.
28. Ribes D., Morallón E., Cazorla-Amorós D., Osorio F., García-Ruiz M.J. Electroadsorption of Bromide from Natural Water in Granular Activated Carbon. *Water*. 2021. Vol. 13, N 5. Article ID 598.
29. Zhang C., Maness J.C., Cuthbertson A.A., Kimura S.Y., Liberatore H.K., Richardson S.D., Stanford B.D., Sun M., Knappe D.R.U. Treating water containing elevated bromide and iodide levels with granular activated carbon and free chlorine: impacts on disinfection byproduct formation and calculated toxicity. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2020. Vol. 6, N 12. P. 3460-3475.
30. Watson K., Farré M.J., Knight N. Comparing a silver-impregnated activated carbon with an unmodified activated carbon for disinfection by-product minimisation and precursor removal. *Science of the Total Environment*. 2016. Vol. 542, Part A. P. 672-684.
31. Rajaeian B., Allard S., Joll C., Heitz A. Effect of preconditioning on silver leaching and bromide removal properties of silver impregnated activated carbon (SIAC). *Water Research*. 2018. Vol. 138. P. 152-159.
32. Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Salhi E., von Gunten U. Ag-doped carbon aerogels for removing halide ions in water treatment. *Water Research*. 2007. Vol. 41, N 5. P. 1031-1037.
33. Hsu S., Singer P.C. Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange. *Water Research*. 2010. Vol. 44, N 7. P. 2133-2140.

РОЗДІЛ 6

ІДЕНТИФІКАЦІЯ, КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ТА ВИЯВЛЕННЯ ФАЛЬСИФІКАЦІЇ МОЛОКА

Корольчук С.І., Савчук Т.І.

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Пр.Волі, 13, м. Луцьк

korolchuk.svitlana@vnu.edu.ua

Молочна галузь займає вагомe місце в структурі харчової промисловості України, та є провідною ланкою у вирішенні продовольчої проблеми країни. Адже, молоко, як один із головних базових продуктів харчування (характерна особливість якого - легка засвоюваність організмом) є важливою складовою здорового раціону.

Молоко та молочні продукти є вагомою складовою раціону харчування людини, їжею щоденного попиту. Важливе значення молока та молочних продуктів у харчуванні людини пояснюється тим, що, по-перше, молоко містить майже всі необхідні для життя речовини: білки, жири, вуглеводи, мінеральні речовини - макро- та мікроелементи, вітаміни, органічні кислоти, ферменти тощо; по-друге, молочні продукти відрізняються хорошою та легкою засвоюваністю. Так, збалансованим є співвідношення між кальцієм та фосфором, чого немає в інших харчових продуктах, а також між білками, жирами, вуглеводами, що робить молоко ідеальною сировиною [1].

Проте починаючи з 2000-х років молокопереробна промисловість відчула катастрофічне погіршення якості заготівельного коров'ячого молока. Про це яскраво свідчать статистичні дані щодо виробництва молока в Україні.

Так, у 1991 році в Україні було вироблено 24,5 млн. тонн коров'ячого молока, серед якого частка сільськогосподарських 10 підприємств складала 18,6 млн. тонн (76 %), а відповідно молока від населення 5,9 млн. тонн (24%). В 2000 році мала місце зовсім інша картина, де сільськогосподарські підприємства виробили тільки 3,7 млн. тонн (29 %), в той час як кількість молока від населення вже складала 9,0 млн. тонн (71 %). В 2014 році сільськогосподарські підприємства виробили 2,65 млн. тонн молока (23 %), а кількість молока від населення складала 8,55 млн. тонн (77 %). Цікавою є також статистична інформація щодо відповідності

молока вимогам ДСТУ 3662–97, який було введено в дію з 01.07.2007 р. Так, наприклад, в 2014 році тільки 0,1% переробленого молока (1,66 тис. тонн) було вищого гатунку, 11,8 % (205,2 тис. тонн) – першого гатунку, 83,6 % (1451,6 тис. тонн) – другого гатунку та 4,5 % (78,6 тис. тонн) – негатурного молока. Це свідчить про значне погіршення якості заготівельного коров'ячого молока в порівнянні з молочною сировиною, яка постачалась на молокопереробні підприємства за часів радянської доби. Зміна орієнтирів у виробництві коров'ячого молока та його дефіцит привели до нового масового ганебного явища – фальсифікації [2].

Переробкою молока на Україні займалося більше 300 підприємств, проте майже 80% ринку контролювало 50 заводів, значна частина яких входила до складу великих холдингів. Станом на кінець 2019 року ми маємо 192 підприємства, які показали результати своєї діяльності. Виробництво молока впало до 6,5 млн тон на рік [3].

У 2020 році Україна виробляла у 4 рази менше молока, ніж на початку 2000-х. За підсумками перших двох місяців 2021 року виробництво молока зменшилося майже на 5% у порівнянні з відповідним періодом минулого року – вироблено усього 1,06 млн т молока. А з початком повномасштабного вторгнення агресора в 2022 році виробництво молока знову скоротилося.

Зміна орієнтирів у виробництві коров'ячого молока та його дефіцит привели до нового масового ганебного явища – фальсифікації. Фальсифікують в основному молоко, що виробляється населенням, безпосередньо селянами, а також заготівельниками, які збирають та доставляють його на молокопереробні підприємства. Це стало можливим через відсутність контролю за виробництвом молока в приватному секторі, послаблення вимог переробниками у зв'язку з дефіцитом молочної сировини. Виробники молока взяли на озброєння нові методи фальсифікації з метою корегування основних фізико–хімічних показників неякісної молочної сировини до відповідних значень, що вимагає державний стандарт на заготівельне коров'яче молоко – ДСТУ 3662–97.

Фальсифікацію коров'ячого молока здійснюють шляхом: додавання хімічних речовин; додавання води; додавання білковомісних субстанцій молочної сировини; додавання біополімерів рослинного походження; додавання антибіотиків; додавання аномального молока; додавання рослинних жирів [4-11].

Таким чином виникає необхідність по дослідженню та ідентифікації якості молока різних торгових марок, що реалізуються на ринку України.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження використовували молоко наступних торгових марок: “Яготинське”, “Ферма”, “Галичина”, “Селянське”. Смак, запах та колір визначали органолептично за допомогою сенсорних аналізаторів людини.

За органолептичними та фізико-хімічними показниками молоко, згідно ДСТУ 2661-94, повинно відповідати вимогам, наведеним у табл.1 [1, 6, 8-11].

Таблиця 1.

Органолептичні показники питного молока

Показник	Характеристика
Зовнішній вигляд та консистенція	Однорідна рідина без осаду, пластівці білка та грудочок жиру
Смак і запах	Чисті без сторонніх запахів, не притаманних свіжому молоку присмаків та запахів. Для пастеризованого та ультрапастерилізованого молока — з легким присмаком пастеризації, для пряженого і стерилізованого молока — виражений присмак пастеризації
Колір	Білий, рівномірний за всією масою; для пряженого молока — від світло-кремового до темно-кремового відтінку, для стерилізованого молока — з легким кремовим відтінком; для нежирного молока — злегка синюватим відтінком; для пряженого молока може бути злегка буруватий відтінок

Визначення фальсифікації молока проводили, використовуючи наступні методики.

Дослід 1. Визначення нейтралізації молока содою із застосуванням бромтимолового синього

Метод ґрунтується на зміні забарвлення розчину індикатора при додаванні його в молоко, яке має домішку соди. Чутливість методу складає 0,05 % доданого карбонату або натрій бікарбонату.

В суху пробірку наливали 5 мл досліджуваного молока і обережно по стінці додавали 7-8 крапель розчину бромтимолового синього. Через 10 хв, не допускаючи струшування пробірки, спостерігали за зміною забарвлення кільця індикатора на молоці. Жовте забарвлення кільця індикатора свідчило про відсутність соди в молоці. Поява зеленого забарвлення різних відтінків (від світло-зеленого до синьо-зеленого) свідчило про присутність соди в молоці.

Дослід 2. Визначення нейтралізації молока содою із застосуванням розолової кислоти

Метод ґрунтується на зміні забарвлення спиртового розчину розолової кислоти при додаванні його в молоко, яке має домішки соди.

У пробірку наливали 3–5 мл досліджуваного молока і додавали таку ж кількість 0,2 % розчину розолової кислоти (0,2 г у 100 мл 96 етилового спирту). Молоко, яке не має домішку соди, забарвлюється в коричнево-жовтий колір, а молоко, яке містить соду – в малиново-червоний.

Дослід 3. Визначення нейтралізації молока аміаком

Якісний аналіз визначення аміаку із застосуванням реактиву Неслера.

В стакан відміряли циліндром 20 мл молока і нагрівали 2-3 хв на водяній бані з терморегулятором до 40-45 °С. У підігріте молоко додавали 1 мл 10 % розчину ацетатної кислоти для коагуляції молока.

Через 10 хв в пробірку відбирали 2 мл сироватки, яка виділилась після коагуляції білків, додавали 1 мл реактиву Неслера, перемішували та через 1 хв спостерігали за зміною кольору сироватки. Світло-жовте забарвлення свідчить про присутність аміаку в молоці в природній концентрації. Помаранчевий колір різної інтенсивності вказує на наявність аміаку вище його природного вмісту.

Дослід 4. Визначення наявності пероксиду водню в молоці

Метод базується на взаємодії доданого в молоко пероксиду водню з калій йодидом, виділенні йоду, який дає синє забарвлення з крохмалем. Чутливість методу складає 0,01 % пероксиду водню.

Готують розчин сульфатної кислоти: одну частину концентрованої сульфатної кислоти змішують в склянці з трьома частинами води. Готують

крохмальний розчин калій йодиду: наважку крохмалю масою 3 г, зважену з похибкою $\pm 0,05$ г, розчиняють в 20 мл води та приливають до 80 мл киплячої води. Після охолодження до крохмального розчину додають наважку калій йодиду масою 3 г, зважену з похибкою $\pm 0,01$ г, розчинену у 5-10 мл дистильованої води. Розчин зберігають в холодильнику та перевіряють періодично з кип'яченим молоком на відсутність синього забарвлення. Зберігати розчин потрібно в темному прохолодному місці не більше 5 діб.

В пробірку до 1 мл досліджуваного молока, не перемішуючи, додавали дві краплі розчину сульфатної кислоти і 0,2 мл крохмального розчину калій йодиду. За зміною кольору вмісту пробірки, поміщеної в штатив, спостерігали, не допускаючи її струшування. Моментальне посиніння вмісту пробірки або поява окремих плям синього кольору протягом 10 хвилин свідчить, що масова частка пероксиду водню у молоці перевищує 0,01 %. Якщо через 10 хвилин сине забарвлення відсутнє – пероксид водню у молоці відсутній.

Дослід 5. Визначення присутності формаліну в молоці

Формалін (40%-вий розчин формальдегіду) додають в молоко в якості консерванта. Молоко, яке містить формалін, не придатне для перероблення та вживання в їжу. Таке молоко утилізують або використовують на кормові цілі.

Якісний аналіз визначення формаліну за допомогою кислотного методу Гербера.

Готують суміш сульфатної та нітратної кислот для визначення: до 100 мл сульфатної кислоти густиною $1,820-1,825$ кг/м³ додають одну краплю нітратної кислоти густиною $1,30$ кг/м³.

В пробірку наливали 2-3 мл суміші кислот, потім обережно приливали таку ж кількість молока. При додаванні молока пробірку слід тримати в нахиленому положенні так, щоб рідини не змішувались, а нашаровувались одна на іншу. При наявності формаліну відразу або через 1-2 хвилини після додавання молока на місці контакту двох рідин з'являється кільце фіолетового або темно-синього кольору; при відсутності формаліну – слабке жовтувато-буре кільце. Після обережного обертання пробірки круговими рухами навколо осі суміш кислот при наявності в молоці формаліну забарвлюється у фіолетовий або темно-синій колір, при відсутності – у жовтувато-бурий колір.

Дослід 6. Визначення наявності миючих засобів у молоці

На скляну пластину нанесли краплю молока. Крапля зберігає свою форму за рахунок поверхневого натягу, якщо воно містить поверхнево-активні речовини (мило господарське, миючі і пральні рідини та порошки), тоді крапля швидко розтікається по пластині не зберігаючи форму.

Дослід 7. Визначення присутності мила в молоці

Для виконання якісного аналізу в пробірку додавали 3–5 мл молока, 2–3 краплі фенолфталеїну, нагрівали до кипіння і витримували 5 хвилин. У випадку присутності мила, суміш в пробірці забарвлюється у рожевий колір.

Дослід 8. Визначення наявності фосфатів у молоці

В пробірку наливають 2 мл досліджуваного молока і додають 2 мл 0,5% розчину аргентум нітрату. У молоці, яке має домішки фосфатів, утворюється жовтий осад.

Дослід 9. Визначення наявності нітратів у молоці

У пробірці змішували 5 мл молока з 2 краплями 10 % розчину формаліну. В іншу пробірку брали 3 мл хімічно чистої сульфатної кислоти густиною 1,815 г/мл і на неї обережно наливали приготувану суміш молока з формаліном.

У молоці торгових марок “ Галичина ” та “ Селянське ” присутні домішки нітратів.

Дослід 10. Визначення фальсифікації молока водою

Краплю молока обережно капнули на фільтрувальний папір. Останній поступово поглинає воду, а навколо краплі з’являється вологе кільце. За часом висихання кільця та його площею можна судити про рівень розбавлення молока водою. Чим більше кільце і чим швидше воно висихає, тим більше води додано в молоко. Так, якщо кільце висихає через годину, то в молоко додано близько 10% води, якщо через 0,5 години, то ступінь розведення складає 30%, якщо кільце висихає через 15–20 хвилин, то це свідчить, що молоко розведене на 50%.

Дослід 11. Визначення фальсифікації молока біополімерами рослинного походження (крохмаль, картопляний відвар, борошно) Визначення наявності крохмалю в молоці за реакцією з йодом

Сутність методу полягає в тому, що молоко, в якому є домішки крохмалю, картопляного відвару або борошна, в результаті реакції йоду з крохмалем забарвлюється в синій колір. Готують 0,5 % розчин йоду (0,5 г йоду розчиняють у 96 % етиловому спирті в мірній колбі на 100 мл і доливають до мітки дистильованою водою). В пробірку вносять 5 мл

досліджуваного молока та 3 мл 0,5 % водно-спиртового розчину йоду, добре перемішують. Поява синього забарвлення свідчить про присутність крохмалю або картопляного відвару, швидке осаджування на дно синього осаду – про наявність у молоці борошна.

Дослід 12. Визначення присутності біополімерів (крохмалю, борошна та інших) в молоці шляхом термічного оброблення

Склянку або інший посуд з молоком нагрівають до температури кипіння. В випадку присутності в молоці крохмалю, борошна та інших схожих за своєю хімічною природою біополімерів в посуді з термічно обробленим молоком утворюється звичайний клейстер.

Дослід 13. Визначення фальсифікації молока крейдою, вапном, гіпсом

Методи визначення:

1) щоб виявити присутність цих домішок у молоці, необхідно процідити 50–100 мл молока через фільтрувальний папір і в профільтроване молоко додати кілька крапель лимонної або ацетатної кислоти. Фальсифіковане молоко на відміну від натурального молока почне пускати бульбашки від виділення вуглекислоти.

2) після центрифугування пробірки з молоком на або при витримці її в стані спокою 0,5–1,5 години на дні посуду має місце осад. Також, осад крейди, вапна або гіпсу утворюється на фільтрувальному папері, через який пропускають молоко.

Дослід 14. Визначення фальсифікації молока саліциловою або борною кислотами

Метод визначення: застосування синього та червоного лакмусових папірців. В пробірку вносять 5 мл досліджуваного молока. Після цього опускають в пробірку опускають червоний лакмусовий папірець. У випадку присутності в молоці борної або саліцилової кислот, червоний лакмусовий папірець не змінює свого кольору.

Дослід 15. Визначення термічного оброблення молока

Методи визначення: проба на пероксидазу (реакція з йодокалієвим крохмалем). У пробірку вносять 5 мл досліджуваного молока, додають 5 крапель йодокалієвого крохмалю, 5 крапель 0,5 % розчину пероксиду водню і вміст пробірки перемішують. Сире молоко швидко забарвлюється в темно – блакитне забарвлення; молоко, нагріте вище 85 °С або витримане при 75 °С не менше 10 хвилин, забарвлення не змінює.

Дослід 16. Визначення наявності у молоці сухого молока (незбираного або знежиреного), сухої сироватки або лужних розчинів казеїну

Методи визначення: реакція з йодкалієвим крохмалем. У пробірку вносять 2 мл досліджуваного молока і додають 5 крапель йодокалієвого крохмалю, перемішують. Додають 1 краплю 2 % пероксиду водню та струшують. Сире молоко швидко забарвлюється в темно-блакитне забарвлення, а відновлене молоко – забарвлення не змінює.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Органолептичне визначення показників якості молока. Для дослідження використовували молоко різних торгових марок. Смак, запах та колір визначали органолептично за допомогою сенсорних аналізаторів людини. Результати досліджень зведені до таблиці 2.

Таблиця 2.

Результати дослідження органолептичних показників

№	Торгова марка молока	Зовнішній вигляд та консистенція	Смак і запах	Колір
1.	Торгова марка “Яготинське”	Однорідна рідина без осаду	Смак – легкий присмак пастеризації. Без сторонніх запахів.	Світло-білий
2.	Торгова марка “Ферма”	Однорідна рідина без осаду	Смак - легкий присмак пастеризації, терпкуватий смак. Без сторонніх запахів.	Кремовий
3.	Торгова марка “Галичина”	Однорідна рідина без осаду	Смак - легкий присмак пастеризації, присмак порошку. Без сторонніх запахів.	Білий з блакитним відтінком
4.	Торгова марка “Селянське”	Однорідна рідина без осаду	Смак - легкий присмак пастеризації. Без сторонніх запахів.	Білий
5.	Коров'яче молоко	Однорідна рідина без осаду	Приємний солодкуватий смак	Білий

Таблиця 3.

Порівняльна таблиця визначень фальсифікації питного молока

	Коров'яче молоко	ТМ “Галичина “1%”	ТМ “Яготинськ є” 1%”	ТМ “Селянське ”2,5%”	ТМ “Ферма” 2,5%”
Дослід 1.	-	-	-	-	-
Дослід 2	-	-	-	-	-
Дослід 3	-	+	+	+	+
Дослід 4	-	-	-	-	-
Дослід 5	-	-	-	-	-
Дослід 6	-	-	-	-	-
Дослід 7	-	-	-	-	-
Дослід 8	-	-	-	-	-
Дослід 9	-	+	-	+	-
Дослід 10	-	+	+	+	+
Дослід 11	-	-	-	-	-
Дослід 12	-	-	-	-	-
Дослід 13	-	-	-	-	-
Дослід 14	-	-	-	-	-
Дослід 15	-	-	-	-	-
Дослід 16	-	-	-	-	-

- + позитивний результат означає прояв фальсифікації,
 – негативний результат - фальсифікація відсутня.

Згідно отриманих результатів можна зробити наступні висновки:

Дослід 1. В усіх зразках молока в ході реакції спостерігається жовте забарвлення кільця індикатора – це свідчить про відсутність соди в молоці.

Дослід 2. В усіх зразках молока спостерігається коричнево - жовте забарвлення під час проведення хімічної реакції. Це свідчить, що домішки соди в молоці відсутні.

Дослід 3. Згідно проведених досліджень, у коров'ячому молоці є природний вміст аміаку, про що свідчить утворення світло-жовтого забарвлення з реактивом Несслера. Адже, аміак природно знаходиться у молоці у вигляді солей органічних кислот (зв'язаний аміак), і у вільному

стані, як один із кінцевих продуктів азотистого обміну речовин. Його вміст у свіжому молоці становить близько 0,5-0,6 мг %.

У всіх зразках молока вище згаданих торгових марок йде утворення в процесі реакції бурого забарвлення з реактивом Несслера. Це свідчить про те, що всі виробники додавали водний розчин аміаку у свою продукцію з метою розкислення – штучного зниження кислотності. А це означає, що продукт може довше зберігатися, кислотність його не підвищується

і молоко довше може продаватися.

Дослід 4. Перекис водню у всіх зразках молока відсутній.

Дослід 5. В усіх пробах молока утворюється слабке жовтувато-буре кільце в процесі реакції, що свідчить про відсутність формаліну.

Дослід 6. Всі проби молока не містять миючих засобів.

Дослід 7. Всі проби молока не містять мила.

Дослід 8. У всіх пробах відсутні домішки фосфатів.

Дослід 9. У молоці торгових марок “ Галичина ” та “ Селянське ” виявлено домішки нітратів.

Молоко, як правило, містить незначну кількість нітратів (0,2 - 0,8 г/кг) та нітритів (2,0 - 3,0 мкг/кг). Нітрати можуть переходити у корми з ґрунту. Нітрати кормів та нітрити, які утворюються з них у рубці корови, майже повністю розкладаються в організмі тварини. При надмірній кількості нітратів в деяких кормах (силосі, гідролізних дріжджах тощо) може спостерігатись більш активний перехід нітратів та нітритів у молоко. Нітрати й нітрити дуже шкідливі для людини, оскільки ініціюють утворення в молочних продуктах та організмі людини N-нітрозамінів, які стимулюють розвиток ракових пухлин в організмі людини.

Останнім часом у молоко додають нітрати для подовження терміну його зберігання. Нітрати натрію (калію), які додають у молоко, добре дисоціюють у молоці і сприяють підвищенню в ньому осмотичного тиску, що пригнічує розвиток деяких груп мікроорганізмів і сприяє подовженню тривалості зберігання.

Отож, виробники молока торгових марок “ Галичина ” та “ Селянське ” додавали домішки нітратів для підвищення тривалості зберігання даного продукту.

Дослід 10. В процесі досліджень було виявлено, що всі досліджувані проби молока, окрім коров'ячого, розведені водою на 30%.

Дослід 11. Біополімерами рослинного походження в усіх зразках не виявлено.

Дослід 12. Борошна та інших схожих за своєю хімічною природою біополімерів не виявлено у всіх зразках.

Дослід 13. Крейди, вапна, гіпсу в досліджуваних зразках не виявлено.

Дослід 14. В досліджуваних пробах не виявлено борної або саліцилової кислот в ході хімічних реакцій.

Дослід 15. В усіх пробах досліджуваних молока присутнє сире молоко.

Дослід 16. В усіх пробах присутнє сире молоко, колір досліджуваних проб під час визначення змінився на темно - блакитне забарвлення.

ВИСНОВКИ

Проведено органолептичну оцінку якості молока торговельних марок “Галичина”, “Селянське”, “Ферма” та “Яготинське”. Молоко усіх досліджуваних торгових марок, відповідає органолептичними показникам, згідно ДСТУ 2661-94.

Проведено визначення фальсифікації молока. Виявлено, що у всіх виробників присутня навмисна фальсифікація. А саме, всі досліджувані проби молока, окрім коров'ячого, розведені водою на 30%. Всі виробники додавали у свою продукцію водний розчин аміаку, тим самим продовжували термін його зберігання. Виробники торговельних марок “Галичина” та “Селянське” у свою продукцію додавали домішки нітратів, а це пригнічувало розвиток деяких груп мікроорганізмів і сприяло подовженню тривалості зберігання молока. Таким чином навмисна фальсифікація дозволяє довше даному продукту знаходитися на полицях магазинів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Машкін М.І. Технологія молока і молочних продуктів / М.І. Машкін, Н.М. Париш - К.: Вища освіта, 2006. – 351 с.
2. https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=77350
3. https://pidru4niki.com/15100827/ekonomika/moloko_molochni_produkti
4. <https://studfile.net/preview/5437472/page:2>
5. Чагаровський О. П. Фальсифікація молока. Методи визначення. Практичні рекомендації. Навчальний посібник. /О. П. Чагаровський, Н. А. Ткаченко, Т. А. Лисогор – К., 2016. – 127 с.

6. Стецюк Я.Ю. Розвиток молочної галузі України / Я.Ю. Стецюк // Ефективна економіка. – 2015. - № 6. – С. 23-26.
7. Ромоданова В.О. Технохімічний контроль підприємств молочної промисловості / В.О. Ромоданова, Т.А. Скорченко, Т.П. Костенко, В.Є Зубко- НУХТ – Луганськ: Елтон-2, 2002 р.
8. https://pidru4niki.com/15100827/ekonomika/moloko_molochni_produkti
9. Дубініна А. А. Методи визначення фальсифікації товарів / Дубініна А. А., Овчиннікова І. Ф., Дубініна С. О. та ін.. — К.: «Видавничий дім «Професіонал», 2010. – 272 с.
10. Назаренко Л. О. Ідентифікація та фальсифікація продовольчих товарів: Слайд–курс. Навчальний посібник / Л. О. Назаренко – К.: «Центр учбової літератури», 2014. – 248 с
11. Технологія молока та молочних продуктів : навчальний посібник / Власенко В. В., Головка М. П., Семко Т. В., Головка Т. М. – Харківський державний університет харчування та торгівлі. – Харків : ХДУХТ, 2018. – 202 с.

РОЗДІЛ 7

КВАЗІПОТРІЙНІ СИСТЕМИ $Tl_2Se-Zn(Cd)Se-Si(Ge, Sn)Se_2$

Селезень Андрій, Парасюк Олег, Юрченко Оксана, Піскач Людмила

Волинський національний університет імені Лесі Українки,

Луцьк, Україна

piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua

У квазіпотрійних системах $Tl_2Se-Zn(Cd)Se-Si(Ge, Sn)Se_2$ досліджено методами РФА, ДТА та МСА фізико-хімічну взаємодію між бінарними халькогенідами при 570 К, побудовано ряд політермічних перерізів та поверхні ліквідуса систем $Tl_2Se-CdSe-Ge(Sn)Se_2$.

У літературних джерелах вказано декілька варіантів побудованих діаграм стану системи $Tl_2Se-CdSe$, що відрізняються між собою характером фазових рівноваг та методами дослідження: евтектичного типу [1] та з утворенням конгруентної сполуки складу $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$ [2].

Діаграму стану системи $Tl_2Se-SiSe_2$ побудовано в межах концентрацій 0–52,5 мол. % $SiSe_2$; встановлено існування двох сполук Tl_4SiSe_4 та Tl_2SiSe_3 з конгруентним типом плавлення [3].

У системі $Tl_2Se-GeSe_2$ [4] утворюються три сполуки складів Tl_4GeSe_4 , Tl_2GeSe_3 та $Tl_2Ge_2Se_5$; дві перші утворюються конгруентно, а третя – інконгруентно.

У системі $Tl_2Se-SnSe_2$ встановлено існування трьох сполук. Згідно з результатами [5] сполука Tl_4SnSe_4 утворюється конгруентно, а сполуки Tl_2SnSe_3 та $Tl_2Sn_2Se_5$ – інконгруентно.

Дослідження квазіподвійних систем $ZnSe-Ge(Sn)Se_2$, що проведені у роботах [6-8], вказують на евтектичний тип взаємодії.

В системах $CdSe-Si(Ge)Se_2$ інконгруентно утворюються сполуки складу $Cd_4Si(Ge)Se_6$ [9-11].

Діаграма стану системи $CdSe-SnSe_2$ згідно з [6, 7] є евтектичного типу.

СИСТЕМА $Tl_2Se-ZnSe-GeSe_2$

В системі $Tl_2Se-ZnSe-GeSe_2$ досліджено три квазібінарні перерізи.

Переріз $Tl_2Se-ZnSe$ є двофазною рівновагою з обмеженою розчинністю (α , β – тверді розчини на основі Tl_2Se та $ZnSe$), розчинність

на основі Tl_2Se становить 8 мол. % $ZnSe$, на основі $ZnSe$ – до 3 мол. % Tl_2Se при 570 К. Побудована діаграма належить до перитектичного типу: $L_p + \beta \rightleftharpoons \alpha$ (IV тип за Розебомом). Координати перитектичної точки становлять 33 мол. % $ZnSe$, 710 К.

Побудовано діаграму стану квазібінарної системи Tl_2GeSe_3-ZnSe , для якої також характерний евтектичний тип взаємодії $L_e \rightleftharpoons \epsilon + \beta$ (V тип за Розебомом). Криві ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації ϵ - та β -твердих розчинів на основі Tl_2GeSe_3 та $ZnSe$ перетинаються в евтектичній точці, координати якої становлять 7 мол. % $ZnSe$, 681 К. Розчинність на основі вихідних компонентів становить до 5 мол. %.

При дослідженні рівноваг в цій системі не виявлено утворення проміжних тетраарних фаз при співвідношенні 1:1:1 вихідних компонентів, як у багатьох аналогічних системах, де двовалентним металічним елементом є Кадмій, Меркурій, Плюмбум.

Ізотермічний переріз системи $Tl_2Se-ZnSe-GeSe_2$ при 570 К зображено на рис. 1. Встановлено утворення нової тетраарної сполуки $Tl_2ZnGe_3Se_8$, що утворюється при співвідношенні граничних компонентів 1:1:3.

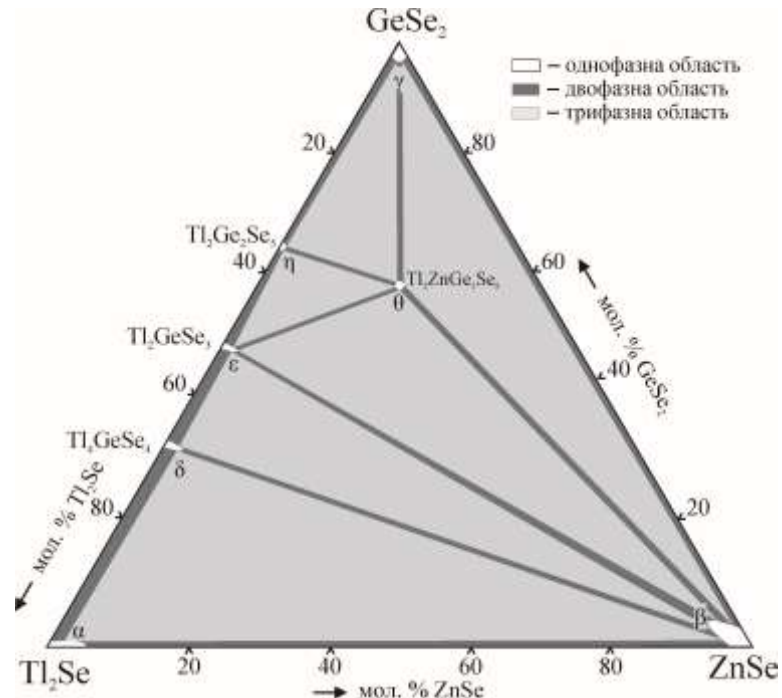


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $Tl_2Se-ZnSe-GeSe_2$ при 570 К

Ізотермічний переріз системи $Tl_2Se-ZnSe-GeSe_2$ при 570 К характеризується існуванням семи однофазних полів, що відповідають α ,

β , γ , δ , ε , η , θ -твердим розчинам на основі Tl_2Se , ZnSe , GeSe_2 , Tl_4GeSe_4 , Tl_2GeSe_3 , $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ та $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$, що розділені дванадцятьма двофазними (α - β , α - δ , δ - ε , ε - η , η - γ , γ - β , δ - β , ε - β , ε - θ , θ - β , η - θ , γ - θ), які обмежені шістьма трифазними (α - β - δ , δ - β - ε , ε - β - θ , ε - θ - η , η - θ - γ , γ - θ - β) полями. Розчинність α -твердих розчинів на основі Tl_2Se становить до 8 мол. %, а на основі інших сполук – до 5 мол. %.

СИСТЕМА Tl_2Se - ZnSe - SnSe_2

В системі Tl_2Se - ZnSe - SnSe_2 побудовано діаграми стану двох політермічних перерізів, які триангулюють її на дві підсистеми.

Система Tl_4SnSe_4 - ZnSe характеризується евтектичним типом взаємодії $L_c \Leftrightarrow \delta + \beta$ (V тип за Розебомом). Дві криві ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації δ - та β -твердих розчинів на основі Tl_4SnSe_4 та ZnSe , перетинаються в евтектичній точці, координати якої становлять 11 мол. % ZnSe , 676 К. Розчинність на основі вихідних компонентів системи становить до 5 мол. %.

Діаграма стану квазібінарної системи Tl_2SnSe_3 - ZnSe характеризується утворенням тетрарної сполуки складу $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ за перитектичною реакцією $L_p + \beta \Leftrightarrow \sigma$ з координатами перитектичної точки 18 мол. % ZnSe , 674 К. Дві криві ліквідусу, що відповідають первинній кристалізації ε - та σ -твердих розчинів на основі Tl_2SnSe_3 та $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$ відповідно, перетинаються в евтектичній точці, координати якої становлять 15 мол. % ZnSe і 602 К. Розчинність ε - та β -твердих розчинів на основі Tl_2SnSe_3 та ZnSe становить до 5 мол.

Ізотермічний переріз системи Tl_2Se - ZnSe - SnSe_2 при 570 К зображено на рис. 2. При мольному співвідношенні бінарних компонентів 1:1:1 утворюється на перерізі Tl_2SnSe_3 - ZnSe нова тетрарна сполука $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$, яка пов'язана двофазними рівновагами із чотирма сполуками цієї системи.

Переріз характеризується існуванням шести однофазних полів, що відповідають α , β , γ , δ , ε та σ -твердим розчинам на основі Tl_2Se , ZnSe , SnSe_2 , Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 та $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$. Десять двофазних рівноваг (α - β , α - δ , δ - ε , ε - γ , γ - β , γ - σ , ε - σ , δ - σ , σ - β , δ - β) розділяють п'ять трифазних (α - β - δ , δ - β - σ , δ - σ - ε , ε - σ - γ та σ - γ - β) полів. Розчинність α -твердих розчинів на основі Tl_2Se становить до 8 мол. %, на основі інших сполук – до 5 мол. %.

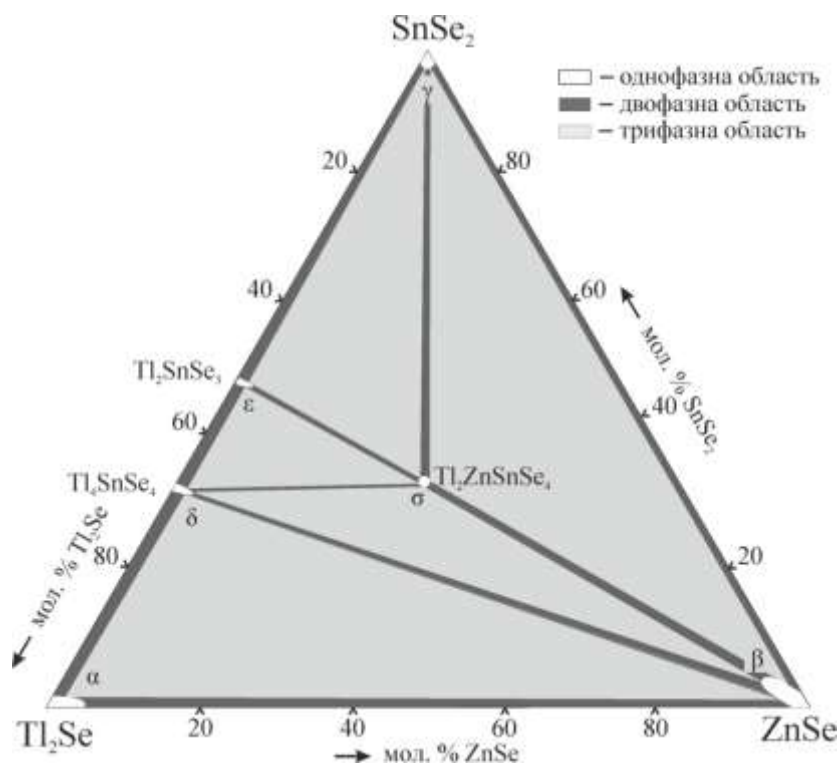


Рис. 2. Ізотермічний переріз системи $Tl_2Se-ZnSe-SnSe_2$ при 570 К

СИСТЕМА $Tl_2Se-CdSe-SiSe_2$

В системі $Tl_2Se-CdSe-SiSe_2$ досліджено шість політермічних перерізів, які є квазібінарними системами.

Через неоднозначність результатів [1, 2] щодо рівноваг між Tl_2Se і $CdSe$ проведено дослідження фізико-хімічної взаємодії $Tl_2Se-CdSe$. Результати РФА представлено на рис. 3. Протяжності граничних α -твердих розчинів на основі сполуки Tl_2Se (ПГ $P4/ncc$) та β -твердих розчинів – на основі сполуки $CdSe$ (ПГ $P6_3mc$), що були досліджені при температурі гомогенізуючого відпалу (570 К), знаходяться у межах до 7 та 3 мол. % відповідно. За результатами РФА сплав, що відповідає складу 5 мол. % $CdSe$ є однофазним, а складу 95 мол. % $CdSe$ – двофазний, хоча спостерігається невелике зміщення дифракційних відбиттів у обох випадках. Утворення сполуки складу $Tl_{16}Cd_3Se_{11}$ [2] не підтвердилось. Побудовано діаграму стану системи $Tl_2Se-CdSe$, яка відноситься до V типу діаграм стану за класифікацією Розебома. Бінарний евтектичний нонваріантний процес $L_e \Leftrightarrow \alpha + \beta$ проходить при 622 К, склад евтектичної точки становить 13 мол. % $CdSe$ (рис. 4).

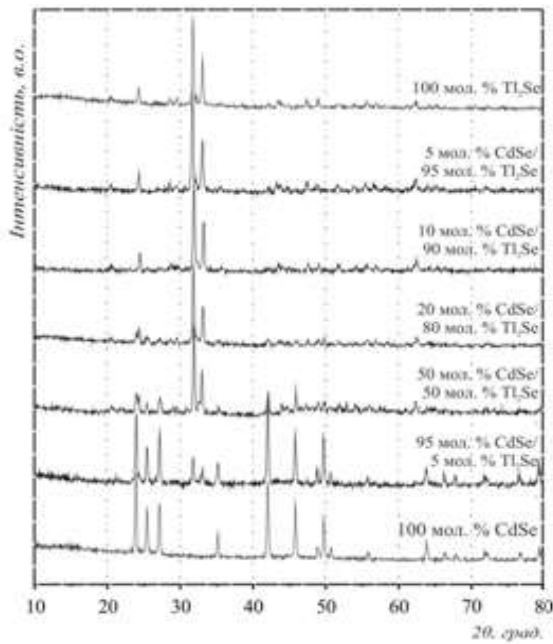


Рис. 3. Дифрактограми зразків системи $Tl_2Se-CdSe$ при 570 К [12]

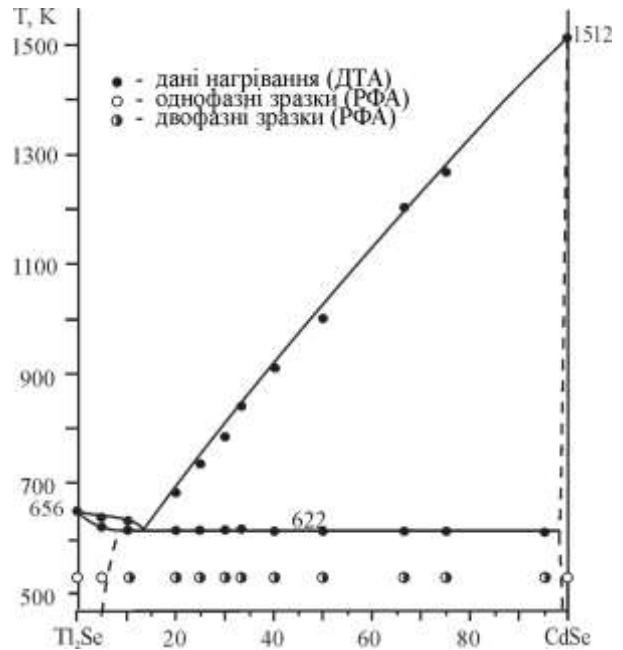


Рис. 4. Переріз $Tl_2Se-CdSe$ [12]

Політермічний переріз $Tl_2Se-SiSe_2$ побудовано в роботі [3] до 52,5 мол. % $SiSe_2$, де наведено дані про утворення двох конгруентних сполук складів Tl_4SiSe_4 та Tl_2SiSe_3 . Нами підтверджено ці результати та досліджено фазові рівноваги в цій системі в інтервалі 55-100 мол. %

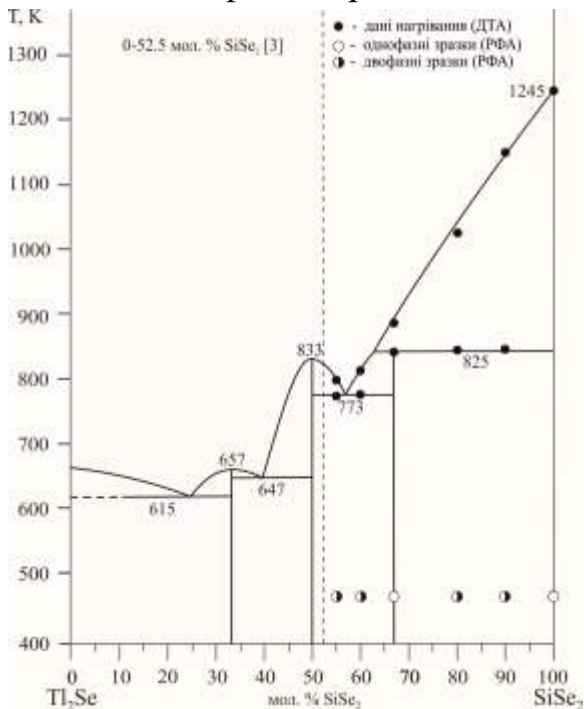


Рис. 5. Переріз $Tl_2Se-SiSe_2$

$SiSe_2$ та встановлено утворення тернарної сполуки складу $Tl_2Si_2Se_5$ за перитектичною реакцією $L_p + SiSe_2 \Leftrightarrow Tl_2Si_2Se_5$ при 825 К (рис. 5). Склад перитектичної точки становить 63 мол. % $SiSe_2$. Лінії первинної кристалізації сполук Tl_2SiSe_3 та $Tl_2Si_2Se_5$ перетинаються в евтектичній точці складу 57 мол.% $SiSe_2$.

Побудовано діаграму стану системи Tl_4SiSe_4-CdSe , котра є квазібінарною евтектичного типу з координатами евтектичної точки 7 мол. % $CdSe$, 626 К. Розчинність на основі вихідних компонентів є незначна (до 3 мол. %) [12].

Досліджено діаграму стану системи $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3\text{--CdSe}$. Встановлено утворення нової тетравної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ при молярному співвідношенні сполук Tl_2SiSe_3 та CdSe 1:1. Ця сполука утворюється інконгруентно за реакцією $L_p + \beta \rightleftharpoons \sigma$ при температурі 728 К та складі перитектичної точки 11 мол. % CdSe . Розчинність на основі вихідних компонентів є незначною. Евтектичний процес $L_e \rightleftharpoons \beta + \sigma$ проходить при 696 К, склад евтектичної точки – 7 мол. % CdSe [12].

В квазіпотрійній системі виявлено ще одну сполуку $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$. Проведений ДТА аналіз для зразка цього складу вказує, що для неї характерний конгруентний тип плавлення при 887 К.

Політермічний переріз $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3\text{--Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ є квазібінарним евтектичного типу: $L_e \rightleftharpoons \epsilon + \theta$. Координати евтектичної точки становлять 25 мол. %, 698 К. Їх встановлено екстраполяцією двох ліній ліквідусу, які відповідають первинній кристалізації ϵ - і θ -твердих розчинів на основі Tl_2SiSe_3 та $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$.

Також є квазібінарним евтектичного типу є політермічний переріз $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8\text{--CdSe}$. Він характеризується проходженням при 858 К відповідного процесу $L_e \rightleftharpoons \theta + \beta$, склад евтектичної точки – 20 мол. % CdSe . У підсолідусній області у рівновазі перебувають θ - та β -тверді розчини на основі $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$ та CdSe , розчинність на основі сполук незначна.

Побудовано ізотермічний переріз системи при 570 К (рис. 6) [12].

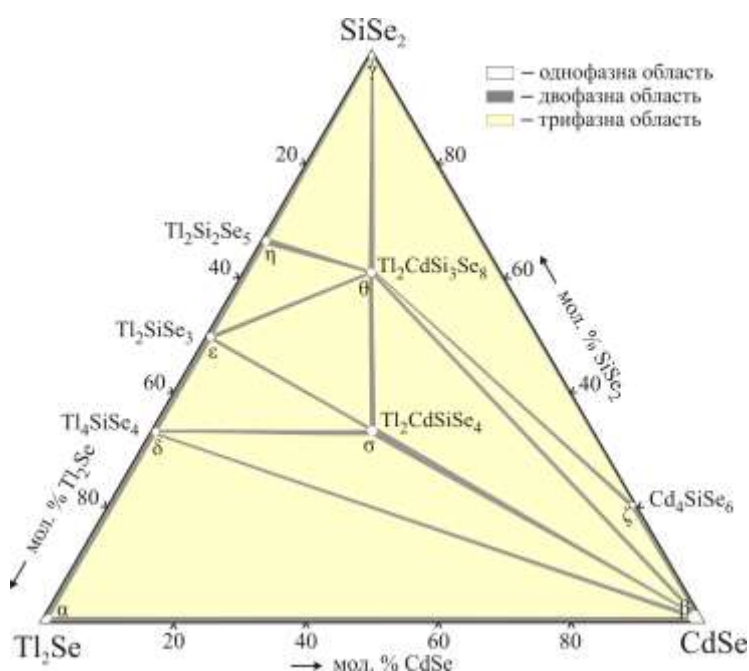


Рис. 6. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--SiSe}_2$ при 570 К

В рівновазі перебувають дев'ять однофазних (α -, β -, γ -, δ -, ε -, η -, ζ -, σ -, θ -твердим розчинам на основі Tl_2Se , CdSe , SiSe_2 , Tl_4SiSe_4 , Tl_2SiSe_3 , $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$, Cd_4SiSe_6 , $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$ та $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$), сімнадцять двофазних (α - β , α - δ , δ - ε , ε - η , η - γ , γ - ζ , ζ - β , δ - β , δ - σ , ε - σ , σ - β , ε - θ , η - θ , γ - θ , θ - σ , θ - ζ , θ - β) та дев'ять трифазних (α - β - δ , δ - β - σ , δ - σ - ε , ε - σ - θ , ε - θ - η , η - θ - γ , γ - θ - ζ , ζ - θ - β , β - θ - σ) полів. Розчинність на основі CdSe становить до 5 мол. %, а на основі інших сполук – менше 3 мол. %.

СИСТЕМА Tl_2Se – CdSe – GeSe_2

В квазіпотрійній системі Tl_2Se – CdSe – GeSe_2 побудовано шість політермічних перерізів, з яких три квазібінарні, а четвертий лише в частині складів [12-14].

Діаграма стану системи Tl_4GeSe_4 – CdSe є евтектичного типу з обмеженою розчинністю: $L_e \Leftrightarrow \delta + \beta$ (δ та β – тверді розчини на основі Tl_4GeSe_4 та CdSe) [12]. Склад евтектичної точки становить 8 мол. % CdSe та 634 К. Розчинність на основі вихідних компонентів системи є незначна (до 3 мол. %).

Переріз Tl_2GeSe_3 – CdSe є квазібінарною системою [12], в якій утворюється нова тетрарна сполука $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$. На основі сполук перерізу розчинність незначна. Тетрарна сполука утворюється інконгруентно за перитектичною реакцією $L_p + \beta \Leftrightarrow \sigma$ (σ – тверді розчини на основі $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$) при еквімолярному співвідношенні компонентів CdSe та Tl_2GeSe_3 . Ліквідус представлено трьома кривими первинної кристалізації, що відповідають ε -, β - та σ' -твердим розчинам на основі Tl_2GeSe_3 , CdSe та ВТМ $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ відповідно. Склад перитектичної точки становить 21 мол. % CdSe при 809 К. Евтектична взаємодія, що відповідає перетворенню $L_e \Leftrightarrow \varepsilon + \sigma'$, проходить при 702 К з координатою 14 мол. % CdSe . В системі присутня ще одна нонваріантна рівновага при 683 К, що відповідає поліморфному фазовому перетворенню НТ \leftrightarrow ВТ модифікацій тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$. Результати ДТА підтверджують, що розчинність на основі вихідних компонентів є незначною, так як термічні ефекти, що відповідають перитектичному та евтектичному процесам проявляються на крайніх складах.

В квазіпотрійній системі Tl_2Se – CdSe – GeSe_2 , як і в аналогічній сіліцієвмісній, утворюється ще одна нова сполука при співвідношенні

бінарних сполук 1:1:3 – $Tl_2CdGe_3Se_8$ [14]. Її склад потрапляє на переріз ' Tl_2CdSe_2 '– $GeSe_2$, що проходить через тетраарну сполуку $Tl_2CdGeSe_4$ (50 мол. % $GeSe_2$). Проведений ДТА аналіз зразка складу $Tl_2CdGe_3Se_8$ показує конгруентний тип плавлення при 835 К. Переріз ' Tl_2CdSe_2 '– $GeSe_2$ є квазібінарним лише в межах 75–100 мол. % $GeSe_2$ [13]. Ліквідус перерізу складається з трьох кривих, що відповідають первинній кристалізації β -, θ -, γ -твердих розчинів на основі $CdSe$, $Tl_2CdGe_3Se_8$ та $GeSe_2$, та перетинаються в перехідній точці складу 64 мол. % $GeSe_2$ при 809 К і в евтектичній точці складу 79 мол. % $GeSe_2$ при 828 К між сполуками $Tl_2CdGe_3Se_8$ та $GeSe_2$. Нижче солідусу до 50 мол. % $GeSe_2$ переріз перетинає два трифазні поля і двофазну рівновагу (Tl_4GeSe_4 – $CdSe$), горизонталі при температурах 583, 615 К, відповідають двом потрійним нонваріантним процесам: евтектичному E_1 ($L_E \Leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$) та перитектичному U_1 ($L_U + \beta \Leftrightarrow \delta + \sigma$). В межах 50-100 мол. % $GeSe_2$ для перерізу характерні двофазні рівноваги. В частині 50-75 мол. % $GeSe_2$ переріз є з'єднуючою прямою потрійного перитектичного процесу U_2 ($L_U + \beta \Leftrightarrow \sigma' + \theta$) при 764 К (табл.1). Розчинність на основі сполук менша 3 мол. %.

Переріз Tl_2GeSe_3 – $Tl_2CdGe_3Se_8$ неквазібінарний та є з'єднуючою прямою перитектичного потрійного процесу U_5 ($L_U + \eta \Leftrightarrow \varepsilon + \theta$) (табл.1) [13]. Координати перехідної точки (25 мол. %, 693 К) встановлено екстраполяцією ліній ліквідусу, які показують первинну кристалізацію розплавів на основі $Tl_2Ge_2Se_5$ (η) та $Tl_2CdGe_3Se_8$ (θ). При температурі відпалу (570 К) в рівновазі знаходяться ε - та θ -тверді фази на основі Tl_2GeSe_3 та $Tl_2CdGe_3Se_8$ відповідно. Розчинність на основі Tl_2GeSe_3 є менше 3 мол. %.

Переріз $Tl_2CdGe_3Se_8$ – $CdSe$ квазібінарний евтектичного типу [13]. Первинно кристалізуються θ - та β -тверді розчини на основі $Tl_2CdGe_3Se_8$ і $CdSe$. Цей нонваріантний процес, що одночасно є солідусом системи, можна представити реакцією: $L_e \Leftrightarrow \theta + \beta$, має координати евтектичної точки 25 мол. % $CdSe$, 825 К. Розчинність на основі $CdSe$ є менша 3 мол. %.

Переріз Tl_4GeSe_4 – $Tl_2CdGeSe_4$ неквазібінарний [13]. Ліквідусу відповідає первинна кристалізація твердих розчинів на основі Tl_4GeSe_4 (δ) та $Tl_2CdGeSe_4$ (σ). Солідус системи представлено горизонтальною лінією при 615 К (табл. 1), що є зв'язуючою прямою перитектичного нонваріантного процесу U_1 ($L_U + \beta \Leftrightarrow \delta + \sigma$). Нижче солідусу у рівновазі

перебувають тверді розчини на основі Tl_4GeSe_4 (δ) та $Tl_2CdGeSe_4$ (σ). Розчинність на основі Tl_4GeSe_4 є менша 3 мол. %.

Ізотермічний переріз системи $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$ при 570 К (рис.7) подібний до ізотермічного перерізу системи $Tl_2Se-CdSe-SiSe_2$ та характеризується наявністю дев'яти однофазних полів, що відповідають α , β , γ , δ , ε , η , ζ , σ , θ -твердим розчинам на основі Tl_2Se , $CdSe$, $GeSe_2$, Tl_4GeSe_4 , Tl_2GeSe_3 , $Tl_2Ge_2Se_5$, Cd_4GeSe_6 , $Tl_2CdGeSe_4$ та $Tl_2CdGe_3Se_8$ [12]. Вони розділені сімнадцятьма двофазними ($\alpha-\beta$, $\alpha-\delta$, $\delta-\varepsilon$, $\varepsilon-\eta$, $\eta-\gamma$, $\gamma-\zeta$, $\zeta-\beta$, $\delta-\beta$, $\delta-\sigma$, $\varepsilon-\sigma$, $\sigma-\beta$, $\varepsilon-\theta$, $\eta-\theta$, $\gamma-\theta$, $\theta-\sigma$, $\theta-\zeta$, $\theta-\beta$) та дев'ятьма трифазними ($\alpha-\beta-\delta$, $\delta-\beta-\sigma$, $\delta-\sigma-\varepsilon$, $\varepsilon-\sigma-\theta$, $\varepsilon-\theta-\eta$, $\eta-\theta-\gamma$, $\gamma-\theta-\zeta$, $\zeta-\theta-\beta$, $\beta-\theta-\sigma$) полями. Розчинність на основі $CdSe$ становить до 5 мол. %, а на основі інших сполук є меншою 3 мол. %.

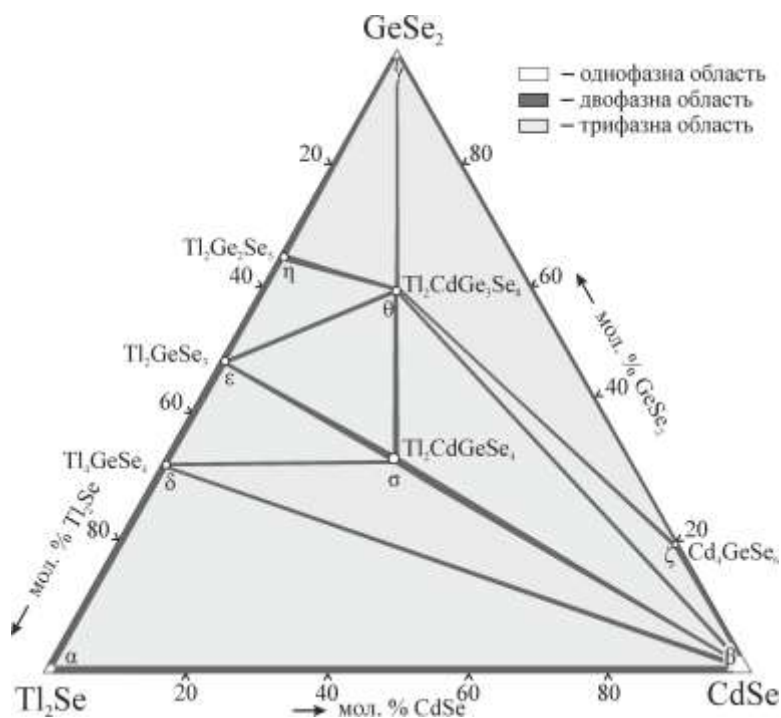


Рис. 7. Ізотермічний переріз системи $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$ при 570 К

На основі семи побудованих політермічних перерізів, літературних даних по обмежуючих квазібінарних перерізах $Tl_2Se-GeSe_2$ [4] та $GeSe_2-CdSe$ [10, 11], а також по результатах ДТА окремих зразків всередині концентраційного трикутника, побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$ [13]. Два квазібінарні перерізи

$\text{Tl}_4\text{GeSe}_4\text{-CdSe}$ та $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-CdSe}$ триангулюють квазіпотрійну систему $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-GeSe}_2$ на три підсистеми: $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-GeSe}_2$, $\text{Tl}_4\text{GeSe}_4\text{-CdSe}$ та $\text{Tl}_2\text{GeSe}_3\text{-CdSe}$.

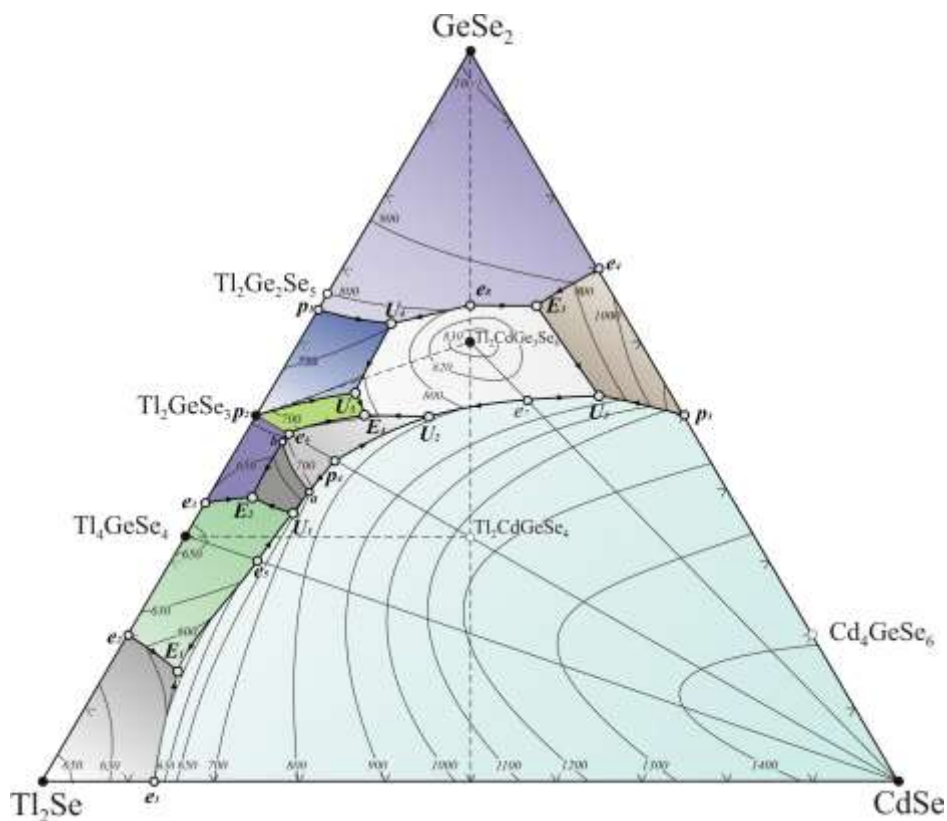


Рис. 8. Проекція поверхні ліквідусу $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-GeSe}_2$

Проекція поверхні ліквідусу складається із десяти полів первинної кристалізації фаз: α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, η -, σ -, σ' -, θ - та ζ -твердих розчинів на основі Tl_2Se , CdSe , SnSe_2 , Tl_4GeSe_4 , Tl_2GeSe_3 , $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, НТ і ВТ модифікацій $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ та Cd_4GeSe_6 відповідно. Дані поля з'єднані двадцятьма двома моноваріантними кривими та сходяться у двадцяти одній потрійній нонваріантній точці. Усі сполуки з обмежуючих сторін і дві тетраїрні сполуки $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ (НТ і ВТ модифікації), $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$ мають свою область первинної кристалізації.

У табл. 1 наведено нонваріантні процеси, що проходять у досліджуваній системі. В середині на квазібінарних перетинах знаходиться один перитектичний p_4 , чотири евтектичні e_5 - e_8 процеси. В квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se-CdSe-GeSe}_2$ є сім перитектичних: U_1 - U_5 (табл. 1) та два процеси в точках a та b (U_6 , U_7), які пов'язані з фазовим перетворенням тетраїрної фази $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$ ($\sigma \leftrightarrow \sigma'$), що відбувається при 683 К і

відповідають реакціям: $L_{U6}+\sigma' \rightleftharpoons \beta+\sigma$ та $L_{U7}+\sigma' \rightleftharpoons \varepsilon+\sigma$, та чотири евтектичні E_1 - E_4 процеси (табл. 1).

Таблиця 1

Нонваріантні точки та їх склади у системі $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$

№ п.п.	Нонв. точка	Нонваріантний процес	Т, К	Склад, мол. % $Tl_2Se/CdSe/GeSe_2$
1	p_1	$L_{p1}+\gamma \rightleftharpoons \eta$	778	36/0/64
2	p_2	$L_{p2}+\eta \rightleftharpoons \varepsilon$	706	50/0/50
3	p_3	$L_{p3}+\beta \rightleftharpoons \zeta$	1136	0/50/50
4	p_4	$L_{p4}+\beta \rightleftharpoons \sigma'$	809	44/12/44
5	e_1	$L_{e1} \rightleftharpoons \alpha + \beta$	622	87/13/0
6	e_2	$L_{e2} \rightleftharpoons \alpha + \delta$	610	80/0/20
7	e_3	$L_{e3} \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$	624	62/0/38
8	e_4	$L_{e4} \rightleftharpoons \gamma + \zeta$	989	0/20/80
9	e_5	$L_{e5} \rightleftharpoons \delta + \beta$	634	60/10/30
10	e_6	$L_{e6} \rightleftharpoons \varepsilon + \sigma'$	702	48/5/47
11	e_7	$L_{e7} \rightleftharpoons \theta + \beta$	825	17/31/52
12	e_8	$L_{e8} \rightleftharpoons \gamma + \theta$	828	17,5/17,5/65
13	U_1	$L_{U1}+\beta \rightleftharpoons \delta + \sigma$	615	52,5/11/36,5
14	U_2	$L_{U2}+\beta \rightleftharpoons \sigma' + \theta$	764	30/20/50
15	U_3	$L_{U3}+\beta \rightleftharpoons \theta + \zeta$	813	8/39/53
16	U_4	$L_{U4}+\gamma \rightleftharpoons \eta + \theta$	753	28/9/63
17	U_5	$L_{U5}+\eta \rightleftharpoons \varepsilon + \theta$	686	37/10/53
18	E_1	$L_{E1} \rightleftharpoons \alpha + \beta + \delta$	583	77/8/15
19	E_2	$L_{E2} \rightleftharpoons \delta + \varepsilon + \sigma$	585	57/5/38
20	E_3	$L_{E3} \rightleftharpoons \gamma + \zeta + \theta$	818	10/25/65
21	E_4	$L_{E4} \rightleftharpoons \varepsilon + \theta + \sigma$	687	37,5/12,5/50

СИСТЕМА $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$

В квазіпотрійній системі $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ побудовано вісім політермічних перерізів, з яких чотири є квазібінарними системами [12, 15,16].

Переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$ є квазібінарним евтектичного типу: $L_e \Leftrightarrow \delta + \beta$ з координатами евтектики 15 мол. % CdSe при 703 К. Тверді розчини на основі компонентів Tl_4SnSe_4 (δ) та CdSe (β) складають 10 та ~3 мол. % відповідно при 570 К [12].

Політермічний переріз $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$ є квазібінарною системою. Встановлено, що при еквімолярному співвідношенні вихідних сполук утворюється нова тетрарна сполука $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ [15]. Розчинність на основі вихідних компонентів є менше 5 мол. %. Усі зразки містять дві фази, одна з яких – $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$. Ліквідус даної системи характеризується наявністю чотирьох кривих, що відповідають первинній кристалізації граничних δ -, β -, σ -та σ' -твердих розчинів на основі Tl_2SnSe_3 , CdSe , НТ і ВТ модифікацій сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$. Тетрарна сполука $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ утворюється за перитектичною реакцією: $L_p + \beta \Leftrightarrow \sigma'$ при температурі 860 К. Склад перитектичної точки становить ~ 25 мол. % CdSe . Евтектичний процес проходить при 720 К (11 мол. % CdSe) і відповідає перетворенню: $L_e \Leftrightarrow \delta + \sigma'$. В системі при 687 К присутня ще одна нонваріантна рівновага, що відповідає поліморфному фазовому переходу твердих розчинів на основі тетрарної сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ ($\sigma \Leftrightarrow \sigma'$).

Політермічний переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ неквазібінарний та є з'єднуючою прямою потрійного перитектичного процесу U_1 ($L_U + \beta \Leftrightarrow \delta + \sigma'$, табл. 2), перетинає поля кристалізації підсистеми $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$ [16]. На основі Tl_4SnSe_4 в квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--SnSe}_2$ найбільший твердий розчин (при 570 К близько 7 мол. % по цьому перерізу).

Політермічний переріз $\text{Tl}_2\text{Se--Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ неквазібінарний та перетинає квазібінарний переріз $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$ [16]. Розчинність при 570 К на основі Tl_2Se та $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ незначна та сягає 1-2 мол. %.

Політермічний переріз $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{--CdSe}$ є неквазібінарним [16] так як $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ утворюється інконгруентно та твердофазно розкладається. У квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se--CdSe--SnSe}_2$ він перетинає об'єми кристалізації підсистеми $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe--SnSe}_2$.

Політермічний переріз $A\text{--SnSe}_2$ (A – зразок складу 50 мол. % $\text{Tl}_2\text{Se}/50$ мол. % CdSe) перетинає два квазібінарні перерізи $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{--CdSe}$ та $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{--CdSe}$ і є двофазною рівновагою в інтервалі 50-100 мол. % SnSe_2 в квазіпотрійній системі [16]. Ліквідусу є кристалізація β - та γ -твердих розчинів на основі CdSe та на основі SnSe_2 . Два потрійні нонваріантні

процеси: евтектичний E_1 та перитектичний U_1 (0-50 мол. % SnSe_2) та з'єднуюча пряма потрійного нонваріантного процесу U_2 (0-50 мол. % SnSe_2) є в солідусі перерізу (табл. 2).

Політермічний переріз В–С (ізоконцентрата 5 мол. % CdSe) є найскладнішим [16]. Він перетинає п'ять областей первинної кристалізації α -, δ -, ε -, η -, γ -твердих розчинів на основі Tl_2Se , Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 , $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ та SnSe_2 , чотири двофазні рівноваги ($\delta+\beta$, $\delta+\sigma$, $\varepsilon+\sigma$, $\gamma+\sigma/\sigma'$), п'яту ($\eta+\sigma/\sigma'$) вище температури твердофазного розпаду $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$. Усі потрійні нонваріантні процеси E_1 , U_1 , E_2 , E_3 , U_3 та U_2 (відповідно від В до С) є в солідусі перетину (табл. 2).

Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ при 570 К представлено на рис. 9 [14, 17]. На квазібінарному перерізі $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3-\text{CdSe}$ нова тетрарна сполука $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ утворюється при мольному співвідношенні компонентів 1:1, що відповідає співвідношенню 1:1:1 бінарних компонентів системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$. Він характеризується наявністю шести однофазних полів, що відповідають α , β , γ , δ , ε , σ -твердим розчинам на основі Tl_2Se , CdSe , SnSe_2 , Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 та $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, розділених десятьма двофазними ($\alpha-\beta$, $\alpha-\delta$, $\delta-\varepsilon$, $\varepsilon-\gamma$, $\gamma-\beta$, $\delta-\beta$, $\delta-\sigma$, $\varepsilon-\sigma$, $\sigma-\beta$, $\gamma_2-\sigma$) та п'ятьма трифазними ($\alpha-\beta-\delta$, $\delta-\beta-\sigma$, $\delta-\sigma-\varepsilon$, $\varepsilon-\sigma-\gamma$, $\gamma-\sigma-\beta$) полями.

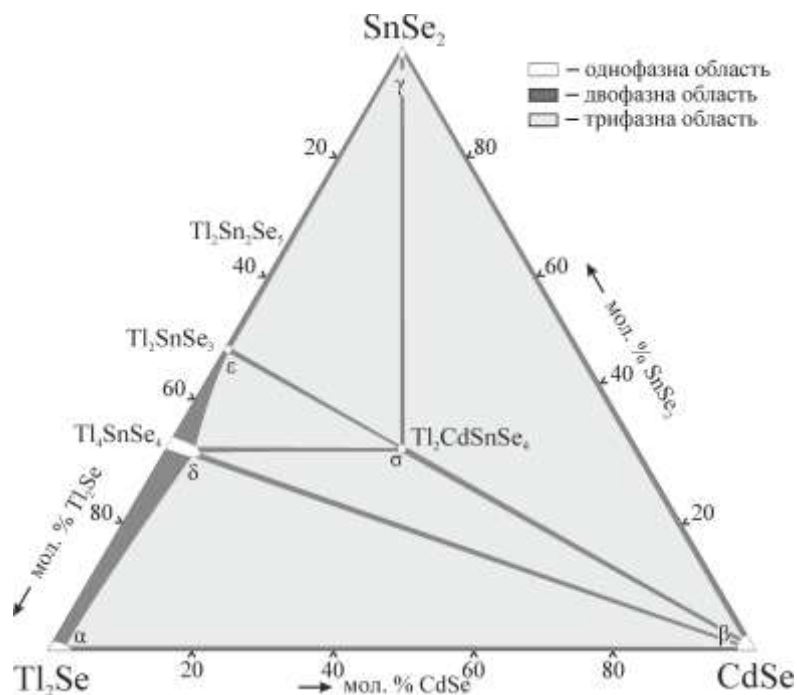


Рис. 9. Ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ при 570 К

Розчинність для Tl_4SnSe_4 складає 10 мол.% $CdSe$ вздовж перерізу Tl_4SnSe_4 – $CdSe$, для Tl_2Se – 3 мол.% вздовж перерізу Tl_2Se – $CdSe$, для $CdSe$ – 3 мол.% вздовж перерізів Tl_2Se – $CdSe$, Tl_4SnSe_4 – $CdSe$ та Tl_2SnSe_3 – $CdSe$, на основі інших сполук – менше 3 мол. %.

Поверхня ліквідусу системи Tl_2Se – $CdSe$ – $SnSe_2$ (рис. 10) побудована за даними досліджень вище представлених політермічних перерізів [16], а також за літературними даними [5, 6] по обмежуючих діаграмах стану досліджуваної квазіпотрійної системи. Два квазібінарні перерізи (Tl_4SnSe_4 – $CdSe$ та Tl_2SnSe_3 – $CdSe$) триангулюють досліджувану квазіпотрійну систему на три підсистеми: Tl_2Se – $CdSe$ – Tl_4SnSe_4 , Tl_4SnSe_4 – $CdSe$ – Tl_2SnSe_3 та Tl_2SnSe_3 – $CdSe$ – $SnSe_2$.

Проекція поверхні ліквідусу складається із восьми полів первинної кристалізації фаз: α -, β -, γ -, δ -, ϵ -, η -, σ' -, σ -твердих розчинів на основі Tl_2Se , $CdSe$, $SnSe_2$, Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 та НТ і ВТ модифікацій $Tl_2CdSnSe_4$. В квазіпотрійній системі ці поля розділені 21 моноваріантними кривими та 19 нонваріантними точками (табл. 2) У табл. 2 не представлені нонваріантні процеси (U_4 – U_7) пов'язані з фазовим перетворенням тетравної фази $Tl_2CdSnSe_4$, які на поверхні ліквідусу (рис. 10) зображені ізотермами a – b , c – d при 687 К. В цих точках проходять такі процеси: $L_{U_4} + \sigma' \Leftrightarrow \beta + \sigma$ (т. a), $L_{U_5} + \sigma' \Leftrightarrow \epsilon + \sigma$ (т. b), $L_{U_6} + \sigma' \Leftrightarrow \epsilon + \sigma$ (т. c), $L_{U_7} + \sigma' \Leftrightarrow \gamma + \sigma$ (т. d).

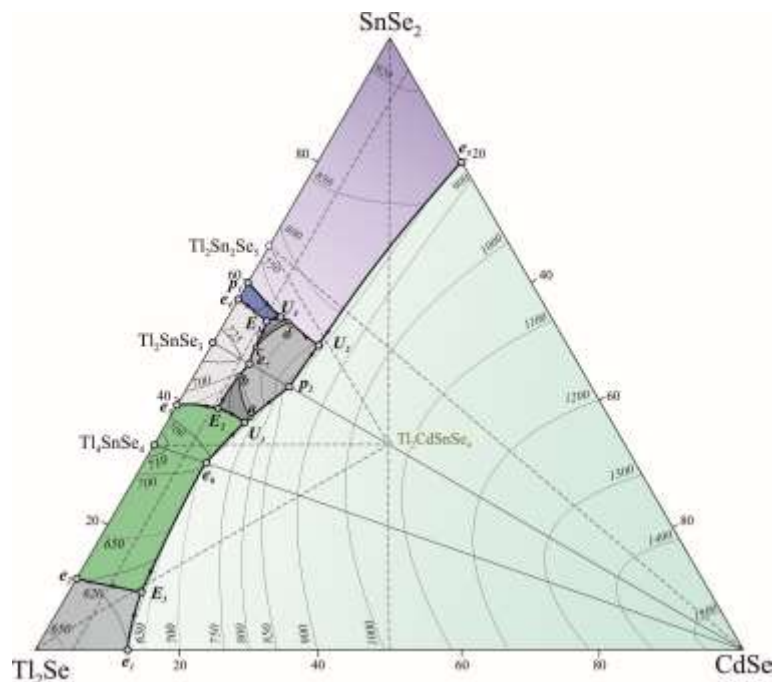


Рис. 10. Поверхня ліквідусу системи Tl_2Se – $CdSe$ – $SnSe_2$

Три просторові діаграми квазіпотрійної системи $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$, що утворилися після триангуляції квазібінарними перерізами Tl_4SnSe_4-CdSe та Tl_2SnSe_3-CdSe , представлено в роботі [15]; взаємодію у кожній із них можна розглядати окремо. Підсистема $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$ є найпростішою, в ній протікає лише один потрійний нонваріантний евтектичний процес $E_1: L_E \Leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$. В іншій $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$ присутні два потрійні процеси: перитектичний $U_1: L_U + \beta \Leftrightarrow \delta + \sigma$ та евтектичний $E_2: L_{E2} \Leftrightarrow \delta + \varepsilon + \sigma$. Найскладніша підсистема $Tl_2SnSe_3-CdSe-SnSe_2$, в ній проходить три потрійні процеси: два перитектичних $U_2, U_3: L_U + \beta \Leftrightarrow \sigma' + \gamma, L_U + \gamma \Leftrightarrow \eta + \sigma'$ та один евтектичний $E_3: L_E \Leftrightarrow \varepsilon + \gamma + \beta$. В двох останніх присутні площини перитектичних процесів U_4-U_7 при 687 К.

Таблиця 2

Нонваріантні точки та їх склади у квазіпотрійній системі $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$

№ п.п.	Нонв. точка	Нонваріантний процес	Т, К	Склад, мол. % $Tl_2Se/CdSe/SnSe_2$
1	p_1	$L_{p1} + \gamma \Leftrightarrow \eta$	732	40/0/60
2	p_2	$L_{p2} + \beta \Leftrightarrow \sigma'$	860	42/14,5/43,5
3	e_1	$L_{e1} \Leftrightarrow \alpha + \beta$	622	13/87/0
4	e_2	$L_{e2} \Leftrightarrow \alpha + \delta$	633	88/0/12
5	e_3	$L_{e3} \Leftrightarrow \delta + \varepsilon$	693	61/0/39
6	e_4	$L_{e4} \Leftrightarrow \varepsilon + \eta$	694	42/0/58
7	e_5	$L_{e5} \Leftrightarrow \gamma + \beta$	891	0/20/80
8	e_6	$L_{e6} \Leftrightarrow \delta + \beta$	703	60,5/9/30,5
9	e_7	$L_{e7} \Leftrightarrow \varepsilon + \sigma'$	720	46/747
10	U_1	$L_{U1} + \beta \Leftrightarrow \delta + \sigma$	680	52/11/37
11	U_2	$L_{U2} + \beta \Leftrightarrow \sigma' + \gamma$	775	35/15/50
12	U_3	$L_{U3} + \gamma \Leftrightarrow \eta + \sigma'$	696	37/8/55
13	E_1	$L_{E1} \Leftrightarrow \alpha + \beta + \delta$	592	84/7/9
14	E_2	$L_{E2} \Leftrightarrow \delta + \varepsilon + \sigma$	665	55/6/39
15	E_3	$L_{E3} \Leftrightarrow \varepsilon + \gamma + \beta$	643	40/6/54

ВИСНОВКИ

Таким чином, досліджено фазові рівноваги в системах $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Zn}(\text{Cd})\text{Se}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ методами РФА, ДТА та МСА. В квазібінарній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{SiSe}_2$ встановлено утворення однієї тетравної сполуки $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$. У квазіпотрійних системах $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}_2$, $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ утворюються при еквімолярних кількостях вихідних компонентів (1:1:1) тетравні сполуки $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_4$, які кристалізуються в тетрагональній сингонії (*ПГ I-42m*) [17]. При співвідношенні 1:1:3 в сіліціє- та германієвмісних квазіпотрійних системах утворюються сполуки $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$, $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$ ромбічної структури (*ПГ P2₁2₁2₁*) [12, 18]. В усіх аналогічних системах з Меркурієм також утворюються при еквімолярних кількостях вихідних компонентів сполуки $\text{Tl}_2\text{HgSi}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_4$ з тетрагональною структурою (*ПГ I-42m*) [19, 20].

ЛІТЕРАТУРА:

1. Guseinov F.H., Babanly M.B., Kuliev A.A. Phase equilibria and intermolecular interaction in the $\text{TlSe}(\text{Tl}_2\text{Se})-\text{CdSe}$ systems // *Zh. Neorg. Khim.* – 1981. – Vol. 26, № 1. – P. 215-217.
2. Mucha I., Wiglusz K. Phase studies on the quasi-binary thallium(I) selenide–cadmium selenide system // *Thermochimica Acta.* – 2011. – № 526(1). – P. 107-110.
3. Lazarev V.B., Peresh E.Yu., Starosta V.I. Phase equilibria in the $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{SiS}_2(\text{Se}_2)$ systems // *Zh. Neorg. Khim.* – 1983. – Vol. 28, № 8. – P. 2097-2099.
4. Глух О. С. Фазові рівноваги та властивості проміжних сполук у системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / О. С. Глух. – Ужгород, 2007. – 18 с.
5. Mucha I., Wiglusz K., Sztuba Z., Gaweł W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium(I) selenide-tin(IV) selenide system // *Calphad.* – 2009. – Vol. 33, № 3. – P. 545-549. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.02.002>
6. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Піскач Л.В. та ін. Квазіпотрійні халькогенідні системи. Т.1. – Луцьк: “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки. – 1999. – 168 с.
7. Galliulin E.A., Odin I.N., Novoselova A.V., $\text{ZnSe}-\text{SnSe}$, $\text{ZnSe}-\text{SnSe}_2$, $\text{CdSe}-\text{SnSe}_2$ systems // *Zh. Neorg. Khim.* – 1982. – Vol. 27, № 1. – P. 266-268.

8. Dudchak, I.V., Piskach, L.V. (2003). Phase equilibria in the Cu_2SnSe_3 – SnSe_2 – ZnSe system // *J. Alloys Compds.* – Vol. 351, № 1-2. – P. 145-150. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01024-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01024-1)
9. Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Piskach L.V. Phase diagrams of the Ag_2Se – $\text{Zn}(\text{Cd})\text{Se}$ – SiSe_2 systems and crystal structure of the Cd_4SiSe_6 compound // *JAAC.* – 2003. – Vol. 354, № 1-2. – P. 138-142. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01358-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01358-0)
10. Quenez P., Maurer A., Gorchov O., Préparation et propriétés de monocristaux de composés de type A_4BX_6 // *J. Phys.* – 1975. – Vol. 36. – P. 83–87.
11. Galiulin E.A., Odin I.N., Astaf'ev S.A., Novoselova A.V., A physicochemical study of the CdSe – GeSe_2 system // *Zh. Neorg. Khim.* – 1983. – Vol. 28, № 5. – P. 1281-1283.
12. В публ. (*J. Alloys Compds.*)
13. В публ. (*J. Phase Equilib. Diff.*)
14. Олексеюк І., Селезень А., Смітюх О., Гулай Л., Піскач Л. Тетрарні халькогеніди систем Tl_2X – $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$ – $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (B^{II} – Cd, Hg, D^{IV} – Si, Ge; X – Se, Te) // *Проблеми хімії та сталого розвитку.* 2021. – Вип. 2. – С. 26-37. (<https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-5>).
15. Selezen A.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V. et al. The Tl_2SnSe_3 – CdSe System and the Crystal Structure of the $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ Compound // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2019. – Vol. 40. – P. 797–801. (<https://doi.org/10.1007/s11669-019-00770-8>).
16. В публ. (*Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*)
17. Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Myronchuk G.L., Smitiukh O.V., Piskach L.V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ (B^{II} –Cd, Hg; D^{IV} – Si, Ge; X–Se, Te) and isothermal sections of the Tl_2Se – CdSe – $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ systems at 570 K // *J. Solid State Chem.* – 2020. – Vol. 289. – P. 121422. (<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121422>).
18. Selezen A., Kogut Y., Piskach L., Gulay L. New Quaternary Chalcogenides $\text{Tl}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}_3\text{Se}_8$ and $\text{Tl}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_4$ // *MPDI: Proceedings.* – 2020. – Vol. 62. – P. 3. (doi: <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062003>)
19. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Physico-chemical interaction in the Tl_2Se – HgSe – $\text{D}^{\text{IV}}\text{Se}_2$ systems (D^{IV} – Si, Sn) // *Mat. Res. Bull.* – 2012. – Vol. 47. – P. 3830–3834. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.056>

20. Mozolyuk M.Yu., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. The $\text{Tl}_2\text{Se-HgSe-GeSe}_2$ system and the crystal structure of $\text{Tl}_2\text{HgGeSe}_4$ // Chem. Met. Alloys. – 2013. – Vol. 6. – P.55-62. <https://doi.org/10.30970/cma6.0229>

РОЗДІЛ 8

ХЕМОСЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ

Кормош Жолт, Юрченко Оксана, Горбатюк Наталія
Волинський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, м. Луцьк
Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини,
вул. Садова, 28, м. Умань
Yurchenko.oksana@vnu.edu.ua

ВСТУП

Із точки зору хіміка-аналітика сенсор є інструментом для виявлення та визначення концентрації речовини. Таким чином, як величезні мас-спектрометри, так і мініатюрні рН-метри також можна називати сенсорами. Однак у хемосенсоріці, біологічній хімії, фізіології та медицині термін сенсор у даний час асоціюється з молекулою або молекулярним пристроєм. Якщо така молекула дає чіткий відгук (аналітичний сигнал) при зв'язуванні визначаючого об'єкта в аналіті, ми маємо справу з органічним хемосенсором [1-3].

За свою відносно коротку історію хемосенсорика досягла великих успіхів і продовжує інтенсивно розвиватися. Відкриття Крамером в 1906 р. залежності електричного потенціалу скляної мембрани від величини рН-розчину призвело до створення скляного електрода, а потім і його теорії (Б.П. Нікольський). У 60-х роках були створені різні іон-селективні електроди, в 70-х – іон-селективні польові транзистори [4].

Класичний хемосенсор повинен мати рецептор, який селективно взаємодіє з субстратом, сигнальний фрагмент і (не обов'язково) провідник (місток) між цими частинами молекули. За механізмом дії розрізняють три основних типи хемосенсорів: хромогенні, флуорогенні та фотохромні.

Хромогенні хемосенсори змінюють свій колір безпосередньо при реакції зі субстратом, флуорогенні утворюють комплекси з виникненням або гасінням флуоресценції, а молекули фотохромних хемосенсорів стають сенсорними після попереднього опромінення, що викликає необхідні перегрупування й активацію рецептора.

Необхідно відзначити, що серед оптичних хемосенсорів флуоресцентні сенсори мають ряд переваг. Флуоресцентні вимірювання дуже чутливі (в окремих випадках вдається детектувати кілька молекул

сполуки), вони недорогі, легкі у виконанні, метод володіє високим розширенням по хвильовій та часовій шкалами вимірювання. Більше того, спектри люмінесценції тонко реагують як на структурні зміни молекул сенсора та субстрату, так і на зовнішні умови [5-7].

Серед біологічно важливих іонів перехідних металів іони заліза відіграють вирішальну роль у багатьох біологічних і екологічних процесах. Дефіцит чи надлишок феруму(III) може викликати серйозні захворювання. Fe^{3+} відіграє вирішальну роль в рості та розвитку живих систем. Ферменти використовують залізо як каталізатор для метаболізму кисню, перенесення електронів.

Тому розробка нових методик, які відповідають сучасним вимогам, є експресними та проситими, залишається на сьогодні важливою та актуальною проблематикою аналітичної хімії. Хемосенсиори, які базуються на використанні нових реагентів із покращеними властивостями, можуть цілком відповідати вимогам, які ставляться до аналітичних систем даного типу. Їх розробка та вивчення дасть змогу прогнозувати поведінку інших систем із подібними властивостями.

Метою роботи є розробка нового хемосенсора на основі реактиву ХС1 та оптимізація умов його роботи.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕРУМУ

Назва “Ферум” походить від лат. “firmus” – міцний. Залізо – один з металів, відомий людству ще з IX століття. Першим джерелом заліза були метеорити, згодом люди навчилися виплавляти його з руд.

Ферум – другий (після Алюмінію) за поширенням метал та четвертий (після Оксигену, Силіцію та Алюмінію) у земній корі (5,2%) елемент. Зустрічається у вільному стані (метеоритне залізо) та у вигляді сполук, які використовують для промислового одержання заліза. Велика кількість самородного заліза (30%) метеоритного походження знаходиться на поверхні Місяця. При виверженні вулканів на Місяці утворюється самородне залізо шляхом відновлення мінералів за високої температури та глибокого вакууму.

Чисте залізо – сріблясто-білий метал, з хорошою теплопровідністю та електропровідністю, пластичний, ковкий. На вологому повітрі залізо тьмяніє, утворюючи пухку плівку гідроксиду, яка не перешкоджає подальшому окисненню металу. Залізо виявляє феромагнітні властивості (речовини, що притягуються магнітом – феромагнетики). Механічні

властивості заліза визначаються наявністю домішок, зі зростанням їх кількості якість металу погіршується.

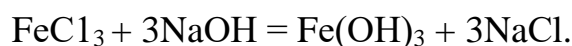
Хімічні властивості визначаються наявністю домішок. Чисте залізо – метал середньої активності. Для Феруму характерне утворення сполук Fe^{+2} і Fe^{+3} , що відповідають оксидам FeO та Fe_2O_3 .

Залізо при нагріванні реагує з киснем, сіркою, галогенами, вуглецем та азотом з утворенням відповідних бінарних сполук, з воднем – безпосередньо не реагує. Також за нормальних умов ферум взаємодіє з водою і киснем, з кислотами-неокисниками (хлоридна або розведена сульфатна) та з кислотами-окисниками (концентрована сульфатна, розбавлена та концентрована нітратна кислоти). Залізо витісняє метали, які розташовані після нього у ряду стандартних електродних потенціалів з водних розчинів їх солей.

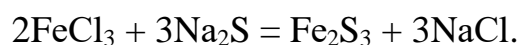
Кислоти високих концентрацій пасивують метал, взаємодія не відбувається і тому концентровані HNO_3 та H_2SO_4 перевозять у залізних цистернах [8].

ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ НА ВИЯВЛЕННЯ КАТІОНІВ Fe^{3+}

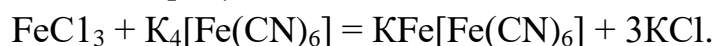
1) Дія розчину аміаку або натрію гідроксиду. Розчин аміаку та натрій гідроксиду утворюють із іонами Феруму (III) аморфний осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ червоно-рудого кольору, розчинний у кислотах і нерозчинний у надлишку луку:



2) Дія натрію сульфїду. Натрій сульфїд осаджує з розчинів солей Феруму (III) осад Fe_2S_3 чорного кольору, розчинний у мінеральних кислотах:

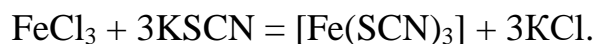


3) Дія калію гексаціаноферату (II) (калію фероціанїду). Калій гексаціаноферат (II) у слабкокислому середовищі утворює темно-синій осад “берлінської блакиті” $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

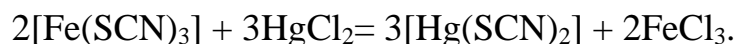


Межа виявлення – 0,2 мкг феруму. Осад не розчиняється у мінеральних кислотах, але розчинний у розчині оксалатної кислоти з утворенням комплексної сполуки. Реакція є специфічною. Проведенню реакції заважають окисники, які окислюють реагент $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а також оксалати та флуориди, які утворюють стійкі комплекси з іонами Феруму (III).

4) Дія тіоціанатів. Калій (амоній) тіоціанат у слабкислому середовищі з солями феруму (III) утворює комплексні сполуки червоного кольору, склад яких, залежно від концентрації іонів феруму (III) та тіоціанат-іонів, коливається від $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$:

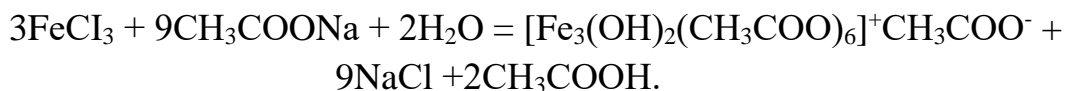


Межа виявлення – 0,25 мкг феруму. Тіоціанатні комплекси феруму екстрагуються органічними розчинниками, а також руйнуються при додаванні розчину HgCl_2 :



Проведенню реакції заважають флуориди, арсенати, фосфати, тартрати і цитрати, які утворюють стійкіші сполуки з іонами Феруму (III), а також нітриту.

5) Дія натрію ацетату. Іони Феруму (III) з натрію ацетатом утворюють складні комплексні катіони червоно-бурого кольору:



Якщо розчин розвести водою та нагріти до кипіння, то утворена сполука гідролізує з утворенням основної солі, яка випадає у вигляді бурого осаду:

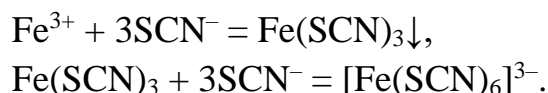


6) Дія калію йодиду. Калій йодид відновлює іони Феруму (III) до іонів феруму (II). В результаті реакції виділяється йод і розчин буріє:



Якщо в ту ж пробірку додати бензол або хлороформ і суміш збовтати, то йод, який перейде у органічний розчинник, забарвить його у фіолетовий колір [9].

7) Характерною реакцією на іон Fe^{3+} , що відрізняє його від іона Fe^{2+} є взаємодія з розчином калій роданіду KSCN або тіоціанат амонію NH_4SCN з утворенням криваво-червоного малорозчинного осаду ферум (III) роданіду $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, який при надлишку роданід-іонів утворює комплексний аніон – гексароданоферат (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$:



Іони Fe^{2+} у цих умовах утворюють безбарвні розчини ферум (II) роданіду [8].

ОПТИЧНІ ХЕМОСЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ Fe^{3+} . ХЕМОСЕНСОР НА ОСНОВІ ЛАКТАМ РОДАМІНУ

У літературі описаний селективний флуоресцентний хемосенсор для визначення Fe^{3+} , який синтезований на основі лактам родаміну (збудження при $\lambda=531$ нм, емісія при $\lambda = 557$ нм) [10]. Присутність у розчинах іонів Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} та Hg^{2+} не викликає жодної зміни в спектрах. Іони металів Cr^{3+} та Fe^{2+} вносять ледве помітний вплив на спектральну поведінку досліджуваних розчинів. Хемосенсор може бути використаний в діапазоні рН 5-9, що є важливим при його застосуванні в пробах навколишнього середовища та живих клітинах, де можлива зміна рН, викликана біологічними подразниками в мікросередовищі.

Завдяки простоті в роботі даний хемосенсор може знайти своє практичне використання в біологічних та екологічних зразках, де вимагається швидкий і точний аналіз іонів Fe^{3+} .

N-(РОДАМІН-6G)ЛАКТАМ-N'-АКРИЛО-ЕТИЛЕНДІАМІН ЯК СЕНСОР НА Fe^{3+}

N-(родамін-6G)лактам-N'-акрило-етилендіамін – це мономер, який змінює своє забарвлення з Fe^{3+} у видимому світлі від безбарвного до рожево-оранжевого, також може випускати флуоресценцію. Інтенсивність кольору розчину, що містить Fe^{3+} , збільшується зі збільшенням концентрації іонів Fe^{3+} . Був синтезований на основі родаміну 6G в два етапи.

Хемосенсор може бути використаний при рН=7,4. При додаванні Fe^{3+} до розчину RN6GAC спостерігається збудження при $\lambda=532$ нм, та емісія при $\lambda=555$ нм. Тим не менше, інші катіони, такі як Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} і Mg^{2+} не спричинили будь-які істотні зміни в інтенсивностях флуоресцентних випромінювань і поглинань при $\lambda=555$ нм і $\lambda=532$ нм, відповідно [11].

ТРИ КОЛОРИМЕТРИЧНІ ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ХЕМОСЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ Fe^{3+} У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

У літературних джерелах описано три нові синтезовані на основі родамін В флуоресцентні сенсори для Fe^{3+} . У присутності Fe^{3+} , складові 1с,

2с і 3с показують задовільні спектри поглинання і значне поліпшення флуоресценції. Сполука 3с показує кращу селективність і чутливість до Fe^{3+} . При додаванні 50 екв. Fe^{3+} в розчин, одразу спостерігається значне поліпшення спектральної поглинальної здатності приблизно при $\lambda=560$ нм, а також зміна забарвлення розчину від безбарвного до фіолетового. При ідентичних умовах, ніякої схожої відповіді не спостерігалось при додаванні інших іонів включаючи Cu^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , K^+ , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} і Na^+ . Тільки Cr^{3+} , Fe^{2+} і Pb^{2+} показали зменшення в інтенсивності спектральної поглинальної здатності.

Добрий колориметричний і флуоресцентний відклик на Fe^{3+} в $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1, v/v), може бути зручно виявлений навіть неозброєним оком [12].

ХЕМОСЕНСОР S1

Жовтий монокристал S1 поверхнево синтезувався з родаміну В. Спектри поглинання S1 проводилися у розчині метанолу. Проба S1 була безбарвною і ледь показувала поглинання в 558 нм. Після зв'язування з Fe^{3+} , інтенсивність піку поглинання різко зросла, у поєднанні з чіткою зміною кольору від безбарвного до рожевого [13]. Це означає, що S1 дозволяє виявлення Fe^{3+} неозброєним оком.

В ІЧ-спектрах, пік при 1703 см^{-1} , що відповідає характеристиці карбонільного поглинання S1, різко не переходить на низькі частоти при додаванні 1 екв. FeCl_3 . Це пояснюється тим, що амід карбоніл оксид насправді не бере участь у координації. Цей факт запропонував прогрес з розкриттям кільця в S1 з Fe^{3+} [14].

ВИЗНАЧЕННЯ Fe^{3+} , ЩО ГРУНТУЄТЬСЯ НА ГАСІННІ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ ПОХІДНИМИ РОДАМІНУ В

Новий метод визначення заліза (III) був розроблений з використанням свого роду похідного родаміну В – родамін амід (РДА), в кислому буферному розчині $\text{HAc} - \text{NaAc}$. Було досліджено флуоресценцію РДА в етанолі – слабка флуоресценція, і в кислому $\text{HAc} - \text{NaAc}$ розчині (рН=3,2) – сильна [15]. Флуоресценція випромінювання РДА може, бути погашеною тільки в синхронній наявності заліза (III) і КІ в розчині $\text{HAc}-\text{NaAc}$.

Інтенсивність флуоресценції РДА значно зменшується при рН рівне від 3,0 до 4,0. Відносна інтенсивність флуоресценції $((F_0-F)/F_0)$ РДА підтримується постійною, коли рН вище 3,4.

Результати експерименту показали, що інтенсивність флуоресценції РДА зменшується поступово при підвищенні температури від 5 °С до 40 °С при рН=3,2. Також, інтенсивність флуоресценції РДА поступово збільшується зі зростанням концентрації розчину РДА в діапазоні від 2,0 до 30,0 μM , але зменшується, коли концентрація вище 30,0 μM через самопоглинання РДА. Інтенсивність відносної флуоресценції залишалася постійною, коли концентрація РДА варіювалася від 2,0 до 8,0 μM .

Порівнюючи з іншими іонами металів, спостерігається близько 10% зниження інтенсивності флуоресценції в РДА для іонів Cu^{2+} і Cd^{2+} [16].

ХЕМОСЕНСОР L ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ Fe^{3+} НА ОСНОВІ РОДАМІН-БЕНЗИМІДАЗОЛУ

Сполука L, яка була синтезована на основі родамін-бензімідазолу, має дуже слабкі смуги при $\lambda = 450$ нм. При додаванні до розчину Fe^{3+} відразу спостерігається значне підвищення оптичної густини при $\lambda = 554$ нм, одночасно відбувається зміна кольору від безбарвного до червоного. За ідентичних умов, не спостерігається ніякої очевидної відповіді при додаванні інших іонів, в тому числі Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Li^+ , Ag^+ , Co^{2+} , Na^+ , окрім Cu^{2+} , який викликає незначний вплив в порівнянні з Fe^{3+} . Результати показали, що L володіє характерно високою селективністю по відношенню до Fe^{3+} в порівнянні з іншими конкурентоспроможними іонами металів.

Інтенсивність флуоресценції L посилюється зі збільшенням концентрації Fe^{3+} . Додавання Fe^{3+} призводить до покращення флуоресценції L порівняно в широкому діапазоні рН (5,8 – 7,4), який спричиняє відкриття родамінового кільця. Отже, L може бути використаний для виявлення Fe^{3+} в певних фізіологічних умовах [17].

ХЕМОСЕНСОР CFe1

Сучасний флуоресцентний сенсор CFe1 був розроблений і синтезований на основі кумарину. Він показав непогану чутливість і селективність для іона Fe^{3+} .

Дослідження показали, що після додавання до розчину іонів Fe^{3+} , спостерігалось переміщення спектрів поглинання від 480 нм до 320 нм. Одночасно відбувалася зміна забарвлення розчину від золотисто-жовтого до світло коричневого, що вказує на утворення нового комплексу. Цікаво, що при додаванні менше 10 екв. Fe^{3+} , флуоресцентне випромінювання при 525 нм поступово зменшується. Після додавання більш ніж 10 екв. Fe^{3+} , в межах 503 нм з'являється нова група з посиленою флуоресценцією [18].

Також було досліджено реакцію флуоресценції CFeI , в тих же умовах, до різних іонів інших металів, включаючи лужні (K^+ , Na^+), лужноземельні (Ca^{2+} , Mg^{2+}) та іони перехідних металів (Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). Проте, ці іони металів показали незначну різницю флуоресценції. Ці результати показують, що CFeI має високу специфічність і селективність до іонів Fe^{3+} [19].

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ (III)

Ефективними аналітичними формами для спектрофотометричного визначення Феруму є іонні асоціати (IA) з органічними похідними гідразину і поліметиновими барвниками. В даній літературі представлені результати дослідження взаємодії катіонів Fe(III) з нафтоїлгідразоном бензоїлацетону та барвником астрафлосином FF. НГБА, який у розчинах знаходиться у формі 1-нафтоїл-3,5-диметил-5-оксипіразолону, одержаний реакцією конденсації нафтоїлгідразину та бензоїлацетону [20].

Утворення IA Fe(III) з НГБА і АФ проходить у слаболужному середовищі. Оптимальними межами кислотності середовища для спектрофотометричного визначення Fe(III) є рН 6,0 – 9,5.

Спостерігається висока вибірковість реакції утворення IA Fe(III) з НГБА і АФ. Спектрофотометричному визначенню Феруму заважають фториди, окремі оксоаніони і сильні відновники. А в присутності НПАР забарвлення розчинів IA Fe(III) з НГБА і АФ стійке протягом 3 годин.

Хіміко-аналітичні характеристики та умови утворення IA Fe(III) з НГБА і АФ у присутності ОП-10 представлені нижче:

λ_{max} реагенту – 538 нм; λ_{max} IA – 575 нм; $\epsilon = 8,34 \times 10^4$; межа виявлення за 3S-критерієм – $1,06 \times 10^{-6}$ М; рН 6,0 – 9,5.

З огляду на високу селективність реакції утворення IA Fe(III) з НГБА і АФ у присутності ОП-10 та їх прийнятні хіміко-аналітичні характеристики, така аналітична форма є достатньо ефективною для

Таблиця 1. Загальна характеристика люмінесцентних хемосенсорів

Хемосенсор	pH	$\lambda_{\text{лог.}}$ нм	$\lambda_{\text{вип.}}$ нм	$C_{\text{мін.}}$ μM	Зміна кольору	Конк урую чі йони	Селективність до Fe^{3+}	Л- ра
На основі лактам родаміну	5–9	531	557	100	від безбарвног о до рожевого.	Zn^{2+}	Володіє більшою селективністю до Fe^{3+} , ніж до Zn^{2+} .	[10]
RH6GAC на основі родамін 6G	7,4	532	555	10	від безбарвног о до рожево- оранжевого	Відсу тні	Володіє високою селективністю і чутливістю до Fe^{3+}	[11]
На основі родамін- салцил альдегіду	–	560	580	15	від безбарвног о до фіолетовог о	Cr^{3+} , Fe^{2+} і Pb^{2+}	Показує високу чутливість і селективність до Fe^{3+} в $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ розчині	[12]
Монокристал S1 синтезовані на основі родаміну B	–	558	580	5	від безбарвног о до рожевого	Відсу тні	Дуже чутливий до іонів Fe^{3+}	[13]
На основі похідного родаміну B – родамін аміду	3– 4	510	575 (70 % зме н.).	0,3	гасіння флуоресцен ції	Cu^{2+} , Cd^{2+}	Володіє високою селективністю по відношенню до Fe^{3+} в порівнянні з іонами Cu^{2+} і Cd^{2+}	[16]
На основі родамін- бензimidазол у	5,8– 7,4	554	600	2,74	від безбарвног о до червоного	Cu^{2+}	Володіє високою селективністю по відношенню до Fe^{3+} в	[17]

							порівнянні з Cu ²⁺	
На основі кумарину	не впливає	320	525	–	від золотисто-жовтого до світло-коричневого	Відсутні	Має високу специфічність і селективність до іонів Fe ³⁺	[19]
На основі нафтоїлгідразон бензоїлацетону	6 – 9,5	λ_{\max} реаг: 538	λ_{\max} ІА: 575	0,106	Забарвлення стійке протягом 3 годин	Заважають фториди, оксоаніони і сильні відновники.	Володіє високою чутливістю і селективністю до іонів Fe ³⁺	[21]

спектрофотометричного визначення Феруму, тому на основі дослідженої системи розроблена методика визначення загального Феруму у харчових продуктах [21].

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ.

ІОН-СЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД НА ОСНОВІ S – МЕТИЛ – N - (КАРБАМОЛОКСИ) – ТІОАЦЕТАМІДУ

У літературних джерелах описаний потенціометричний сенсор на основі S-метил-N-(карбамолокси)-тіоацетаміду, який проявляє лінійність в діапазоні концентрацій від $9,1 \cdot 10^{-6}$ - $1,0 \cdot 10^{-3}$ М Fe³⁺ [22]. Відгук електроду не залежить від рН розчину в межах 3,2 - 4,8. Час відгуку становить 20 секунд, час життя – два місяці. Сенсор володіє високою селективністю по відношенню до широкого спектру лужних, лужноземельних, перехідних та іонів важких металів. Використовується для кількісного визначення Fe(III) у водопроводах і зразках мінеральної води, а також як індикаторний при потенціометричному титруванні Fe³⁺ в присутності ЕДТА.

ІОН-СЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД НА ОСНОВІ ІОННИХ АСОЦІАТИВ $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{3-}$ З ТРИКАПРИЛАМОНІЄВИМИ КАТІОНАМИ

Визначення заліза (III) можна проводити за допомогою мембранного полівінілхлоридного сенсора на основі іонного асоціату $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{3-}$ з трикаприламонієвими катіонами. Мембрана, яка містить 65% дибутилфталату та 5% електродоактивної речовини, наноситься на трубку, в якій міститься графітовий провідник у епоксидній підкладці. Лінійність електродної функції для $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{3-}$ спостерігається в межах концентрацій від $1,0 \cdot 10^{-3}$ М до $1,0 \cdot 10^{-1}$ М з додаванням 1,0 М розчину нітрат-іонів. Крутизна електродної функції становить $19,3 \pm 0,5$ мВ/рС. Робочий діапазон рН лежить в межах від 2 до 7. Час життя електроду менше шести місяців (800 визначень для полімерної мембрани). Межа визначення становить $7,5 \cdot 10^{-4}$ М; відносне стандартне відхилення менше 3% для розчину, який містить $5,0 \cdot 10^{-3}$ М заліза (III).

Електрод успішно застосовується для визначення вмісту Феруму в складі вітамінів. Результати, отримані за допомогою даного сенсора добре узгоджуються з результатами отриманими за допомогою спектрометрії [23].

ФТОРИД-СЕЛЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОД

Фтор-селективний електрод використано для визначення Fe^{3+} . Межа визначення становить 10^{-5} М, із крутизною електродної функції 28,9 мВ/рС при рН 3,4 і швидкості потоку 2,86 мл/хв. Присутність 0,01 М концентрацій інших катіонів не вносить значного впливу на основні електродні характеристики сенсора, за винятком злегка паралельного зсуву (в межах 10 мВ) в нахилі калібрувальної кривої. Присутність у розчині високих концентрацій SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, SO_3^{2-} утруднює визначення Fe^{3+} , однак низькі концентрації даних аніонів в реальних зразках не перешкоджають вірному визначенню Fe^{3+} . Результати визначення заліза (III) з використанням фтор-селективного електроду добре узгоджуються з результатами отриманими за допомогою оптичних методів [24].

ПРИГОТУВАННЯ СТАНДАРТНОГО РОЗЧИНУ ФЕРУМУ

Стандартний розчин Fe^{3+} був приготовлений із залізоамонійного галуна

$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($M=482,17$). Для приготування 250 мл 0,001 М розчину феруму (III) було зважено на аналітичних вагах 2,1585 г галуна і розчинено в невеликій кількості води, що містить концентровану сульфатну кислоту. Потім доводили об'єм розчину дистильованою водою до 250 мл [25].

Розчин стандартизували Трилоном Б. Отримали стандартний розчин феруму (III) концентрацією $1,349 \cdot 10^{-3}$ М.

Розчин Fe^{3+} з меншою концентрацією, готували шляхом послідовного розведення стандартного розчину.

ПРИГОТУВАННЯ БУФЕРНИХ РОЗЧИНІВ

В роботі використовувалися оцтово-ацетатні буферні розчини з $\text{pH} = 4, 5, 6, 7, 8$.

Для приготування цих розчинів відбиралися певні об'єми 1 н розчинів NaOH та CH_3COOH . Співвідношення між цими речовинами визначали за допомогою рН-метра.

1 н розчин NaOH був приготовлений розведенням дистильованою водою 40 г NaOH в мірній колбі об'ємом 1 л.

1 н розчин CH_3COOH (густина $1,68 \text{ г/см}^3$) був приготовлений розведенням дистильованою водою 200 мл концентрованої ацетатної кислоти в колбі об'ємом 1 л [26].

СИНТЕЗ РОДАМІНУ С ЕТИЛЕНДІАМІНАТУ

1. 4,00 г (8,2 ммоль) Родаміну С розчинили в етанолі, додали великий надлишок етилендіаміну, кип'ятили зі зворотним холодильником 6 год. З отриманого червоного розчину відігнали частину розчинника, осад, що випав, відфільтрували, висушили. Одержали 3,04 г (80 %) фіолетових кристалів.

2. 4,5 г (9,4 ммоль) родаміну С розчинили у 25 мл бутанолу, добавили 6 мл (104 ммоль) етилендіаміну і кип'ятили 1 год на колбонагрівачі із зворотнім холодильником, після випарували трохи розчинника та поставили у морозильну камеру на дві доби, випав осад, який профільтрували на лійці Шотта і промили холодним етанолом.

Одержали порошок бежевого кольору з масою 2,9 г (64,4%)
 $T_{\text{пл.}} = 181\text{--}182 \text{ }^\circ\text{C}$.

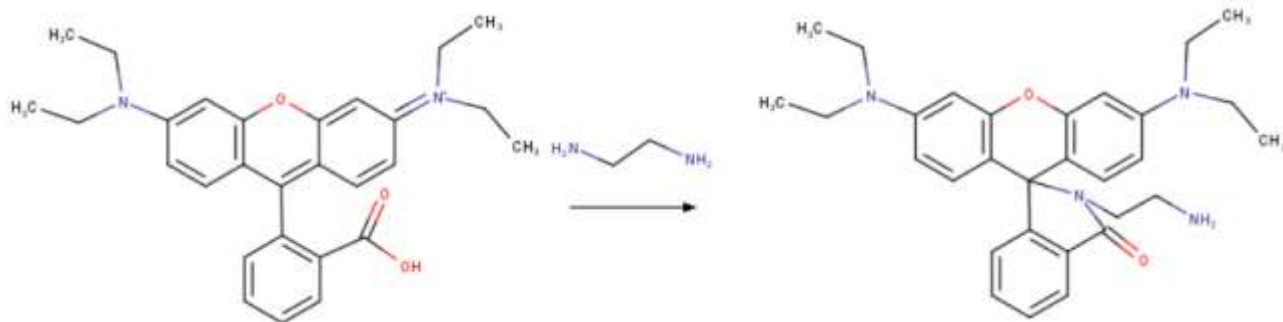


Рис. 1. Синтез Родаміну С етилендіамінату.

СИНТЕЗ НАТРІЄВОЇ СОЛІ 5-СУЛЬФОСАЛІЦИЛОВОГО АЛЬДЕГІДУ

До 50 мл (0,86 моль) концентрованої сульфатної кислоти при перемішуванні на льодяній бані додали протягом 25 хв 6 мл (0,057 моль) саліцилового альдегіду. Реакційна суміш при цьому пожовтіла, а під кінець додавання набула темно-оранжевого кольору. Реакційну суміш нагріли до 40°C і перемішували при цій температурі протягом 7 год, і на наступний день ще 5 год. Темно-оранжеву реакційну суміш вилили при перемішуванні на 200 г льоду. Лід розтанув, до утвореного темно-рожевого розчину добавили порціями 50 г кальцинованої соди, в результаті утворилась рожева суспензія. Відфільтрували на лійці Бюхнера світло-бежевий осад, промили три рази етанолом, три рази ацетоном, висушили при температурі ~100°C.

Одержали 3,98 г (31%) світло-рожевого кристалічного порошку.

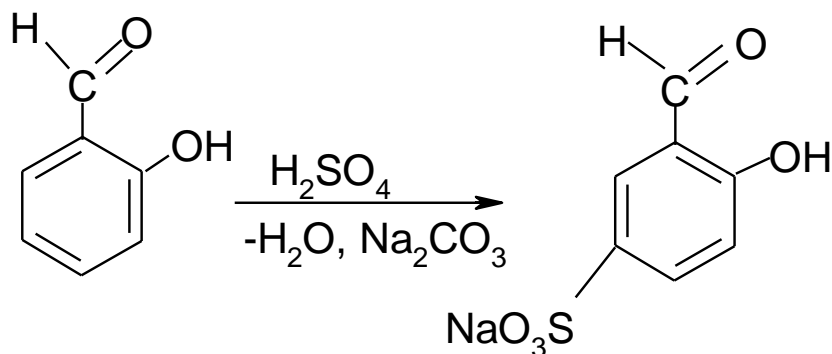


Рис. 2. Синтез Натрієвої солі 5-Сульфосаліцилового альдегіду.

СИНТЕЗ ХС1

До 0,53 г (1,1 ммоль) Родамін С етилендіамінату та 0,25 г (1,1 ммоль) натрій 3-форміл-4-гідроксибензенсульфонату додали 20 мл етанолу. Одержану малинову суспензію нагрівали при перемішуванні при $\sim 65^{\circ}\text{C}$ протягом 3 год, профільтрували. До фільтрату невеликими порціями додавали кальциновану соду доки забарвлення не змінилось з малинового на темно-оранжеве. Реакційну суміш профільтрували, фільтрат випарили, утворену склоподібну масу болотного кольору розчинили в 10 мл бензолу. Одержаний темно-зелений розчин вилили у ~ 50 мл гексану. Сіруватий осад, що при цьому випав, відфільтрували, промили гексаном, висушили при $\sim 75^{\circ}\text{C}$.

Одержали 0,20 г (28 %) світло-сірого із зеленкуватим відтінком порошку.

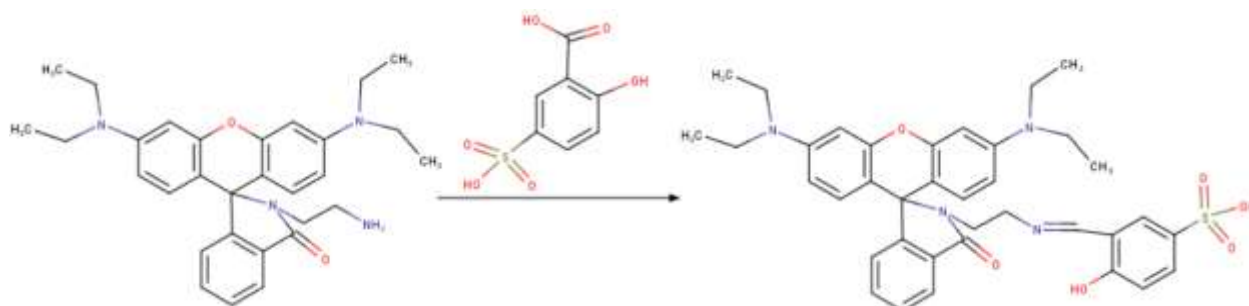


Рис. 3. Синтез ХС1.

ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ РЕАКТИВУ

Для приготування розчину реактиву, формула якого зображена на рис. 4.:

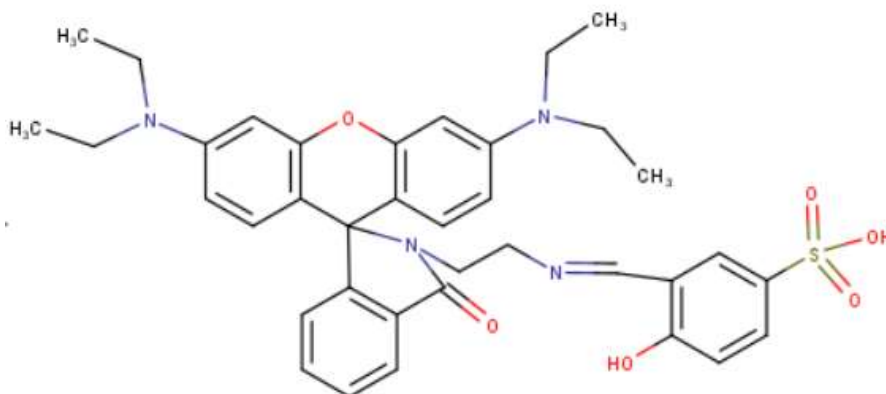


Рис. 4. ХС1 – 3-[[{2-[3',6'-біс(діетиламіно)-3-оксо-2,3-дигідроспіро[ізоіндол-1,9'-ксантен]-2-іл]етил}іміно)метил]-4-гідроксибензол-1-сульфонова кислота.

В колбі на 50 мл розчиняли наважку реагенту, зважену на аналітичних терезах, масою 0,0331 г. Наважку розчиняли у 25 мл етилового спирту (96% розчин) і доводили до мітки дистильованою водою. Отримали розчин реагенту з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М.

ВИКОРИСТАНА АПАРАТУРА

Вимірювання проводили на спектрофотометрі СФ-2000, як розчин порівняння використовували дистильовану воду.

Значення рН контролювали за допомогою електроду ЕС – 10603 на іонімірі АІ – 123.

ПОШУК ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ

СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ

Співвідношення між поглинанням і частотою випромінювання часто служить характеристикою хімічних сполук. Електромагнітне випромінювання поглинається речовинами вибірково: при деяких довжинах хвиль світлопоглинання відбувається інтенсивно, а при деяких світло не поглинається. Інтенсивно поглинаються кванти світла, енергія яких дорівнює енергії руйнування частинки.

Криву залежності поглинання від довжини хвилі або хвильового числа називають спектром поглинання речовини. Криві світлопоглинання дозволяють вибрати оптимальну довжину хвилі для аналітичних вимірювань. Це свідчить про те, що чутливість визначення в значній мірі залежить від спектрального складу світла, в якому проходить вимірювання.

Для визначення області максимального поглинання розчину знімають його спектр поглинання і будують графічну залежність (рис. 5). Таким чином, досліджувана область максимального поглинання в подальшому використовується при дослідженні цієї сполуки і кількісному її визначенні.

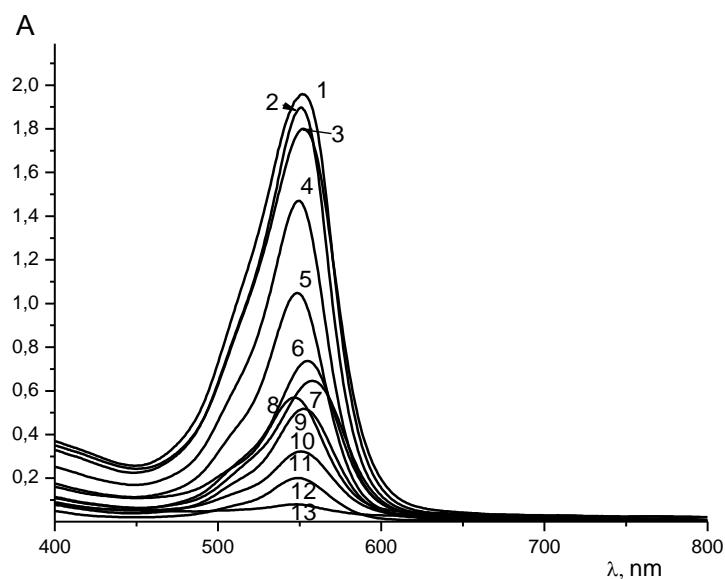


Рис. 5. Спектр поглинання.

1 – 0,5 мл АН (Fe(III)); 2 – 1,0 мл АН (Fe(III)); 3 – 0 мл АН (Fe(III));
 4 – 1,5 мл АН (Fe(III)); 5 – 2,0 мл АН (Fe(III)); 6 – 0,5 мл АН; 7 – 0 мл АН;
 8 – 3,0 мл АН (Fe(III)); 9 – 1 мл АН; 10 – 1,5 мл АН; 11 – 2 мл АН; 12 –
 3 мл АН.

Для визначення області максимального поглинання розчину знімають його спектр поглинання і будують графічну залежність. Розчини готували із реагентом ХС1 та стандартним розчином Fe^{3+} концентрацією $1,349 \cdot 10^{-3}$ М, додавали ацетонітрил та оцтово-ацетатний буфер з рН = 4.

Як видно з (рис. 5.) спектр максимального світлопоглинання для ХС1 спостерігається при $\lambda = 554$ нм.

ВПЛИВ ВОДРОЗЧИННОГО РОЗЧИННИКА

На утворення комплексів впливає вміст водорозчинних органічних розчинників. В якості водорозчинного розчинника використовували ацетонітрил (рис. 6).

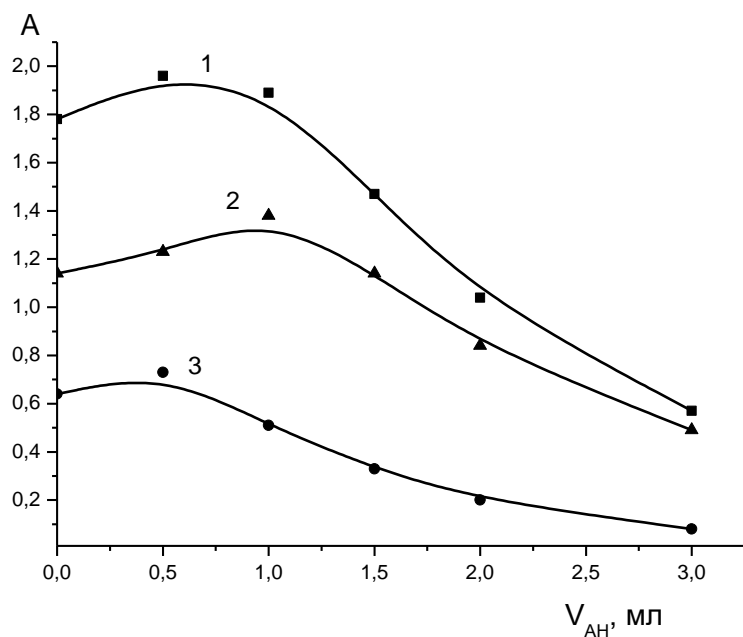


Рис. 6. Вплив ацетонітрилу на оптичну густину комплексу; $C_{Fe} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_R = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; рН = 4; $l = 1$ см; $\lambda = 554$ нм; 1 – комплекс; 3 – розчин порівняння (без Fe(III)); 2 – 1-3.

При додаванні перших порцій водорозчинного розчинника ацетонітрилу значення оптичної густини було мінімальним. При збільшенні кількості ацетонітрилу – зростало значення оптичної густини. Оптимальний вміст ацетонітрилу при якому було стабільне значення оптичної густини становив 1 мл.

ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ РЕАГЕНТУ НА УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСУ

Реагент для спектрофотометричних визначень вибирають перш за все із специфічності взаємодії досліджуваної речовини з певними аналітичними групами органічних реагентів.

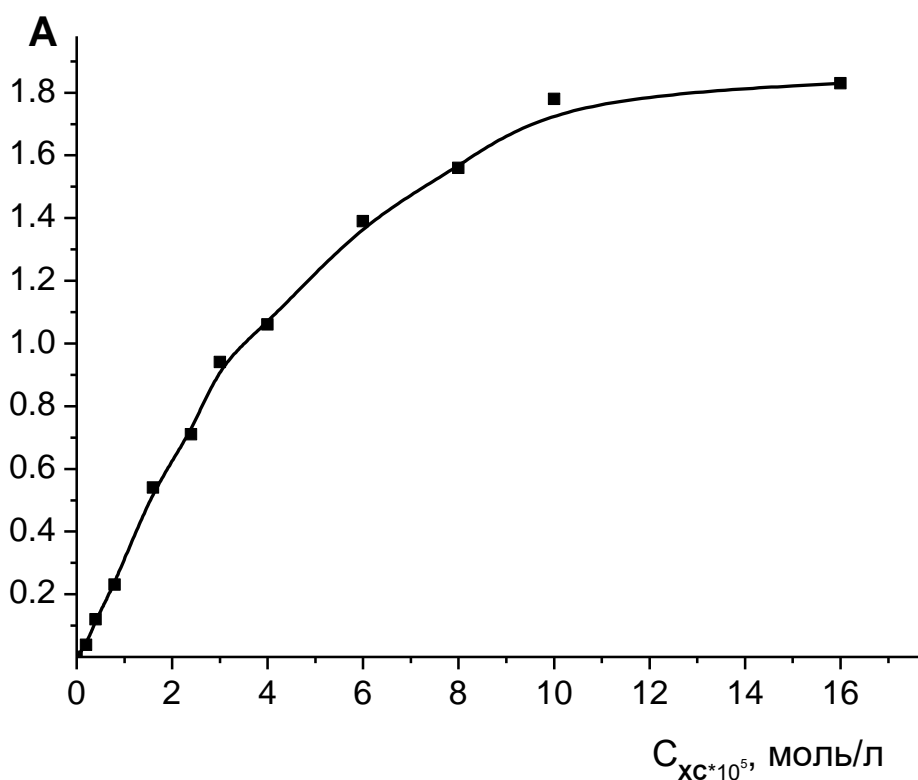


Рис. 7. Залежність оптичної густини від концентрації реагенту; рН=4; $C_{Fe(III)} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; рН = 4; $l = 1$ см; $\lambda = 554$ нм.

МЕТОД ІЗОМОЛЯРНИХ СЕРІЙ

Цей метод застосовується для визначення складу комплексів які утворюються між іонами Fe^{3+} та реагентом ХС1. Метод ізомолярних серій полягає у приготуванні ряду розчинів різної концентрації, але зі сталою сумарною концентрацією їхньої суміші. За результатами дослідження будували графічну залежність (рис. 8) різниці між виміряною оптичною густиною суміші і сумою (розрахованою) оптичних густин розчинів реагентів за умови відсутності їхньої взаємодії. Максимум кривої відповідає молярній частці Феруму(III) у складі комплексу.

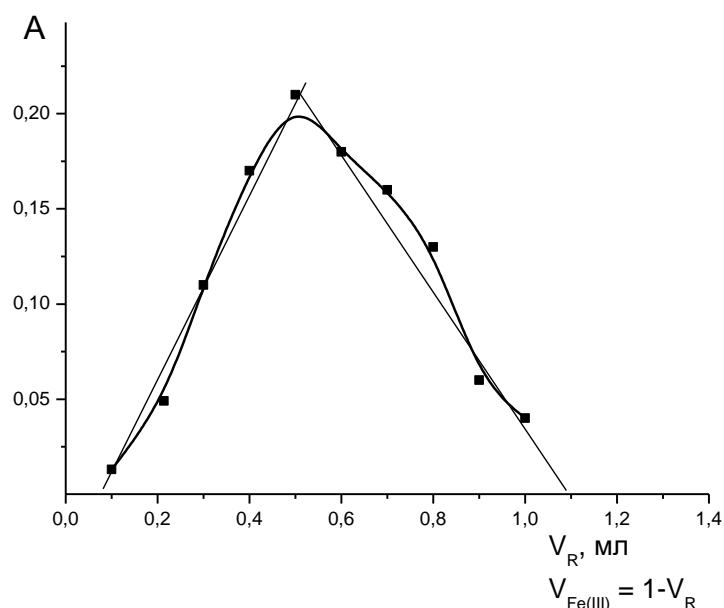


Рис. 8. Ізомолярна серія.

Згідно з графіка (рис. 8) впливає, що співвідношення між кількістю іонів Fe^{3+} та реагентом в комплексі рівне 1:1.



Вимірювали оптичні густини приготовлених розчинів на спектрофотометрі при довжині хвилі 554 нм. Як розчин порівняння використовуємо дистильовану воду.

КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

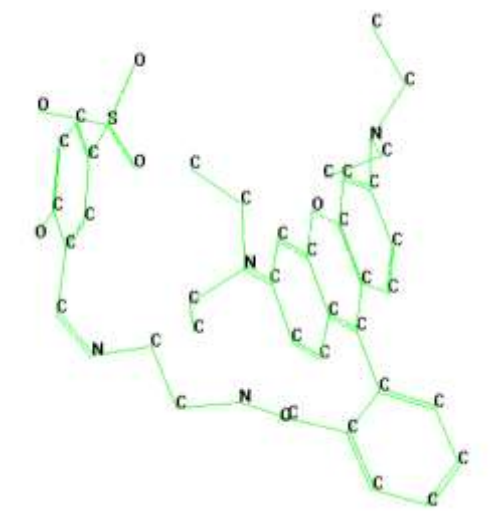
Координаційні сполуки різних металів можуть володіти оптичними властивостями. Тип випромінювання чи поглинання для них визначається декількома факторами: 1) природою центрального атома - металу, 2) природою органічного ліганду, 3) упаковкою молекул в структурі. Перший фактор є найбільш важливим і, можна сказати, вирішальним.

Досліджені нами координаційні сполуки відносяться до таких, смуга поглинання в спектрах, яких обумовлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом молекули із основного (S_0) у збуджений (під дією світла) (S_1) стан (S_0). У таких комплексах електрони металу-комплексоутворювача не беруть участі у формуванні спектрів поглинання. Поглинання енергії відбувається тільки за рахунок електронних переходів між рівнями органічного ліганду, тобто між вищою зайнятою (НОМО) і нижчою вільною (LUMO) молекулярними орбіталями. Роль металу в даному випадку зводиться до: 1) збільшення "жорсткості" структури ліганду, а, отже, молекули комплексу в цілому; 2) зміни енергетичної структури молекулярних орбіталей ліганда при комплексоутворенні і, як наслідок, зміни фотофізичних характеристик комплексу в порівнянні з вихідним органічним лігандом-реагентом (хемосенсором).

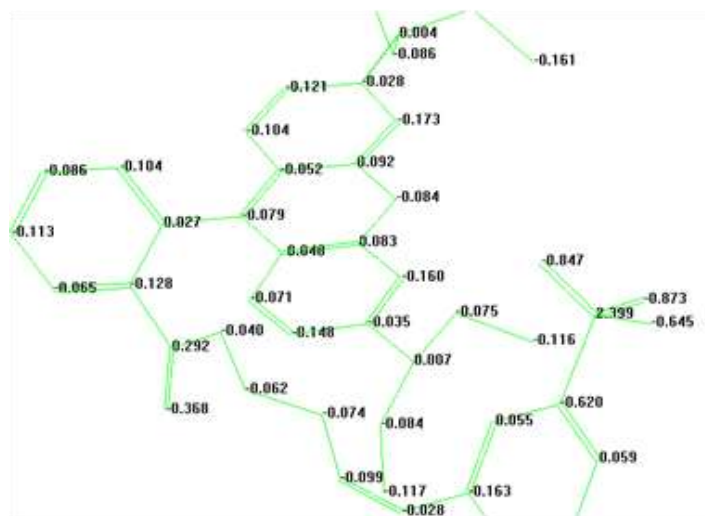
Для розрахунку останніх нам необхідно було:

- розрахувати оптимальну будову комплексів;
- розрахувати розподіл формальних локальних зарядів;
- розрахувати силову матрицю;
- побудувати та візуалізувати цільові параметри.

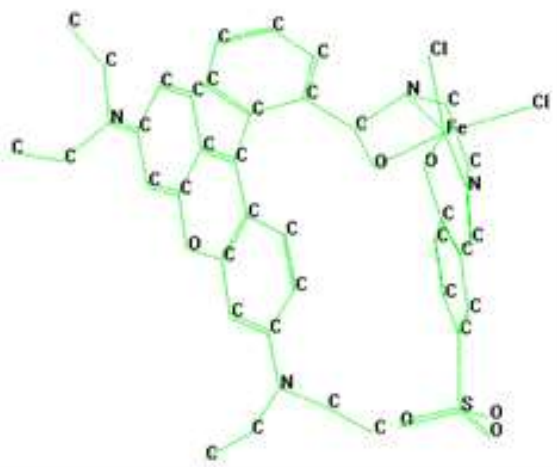
Квантово-хімічні розрахунки проведені в програмі Hyperchem 7.01. Оптимізацію структури проводили методом MM+. Розподіл зарядів проводили в напівемпіричному наближенні з додатковою оптимізацією структури в напівемпіричному наближенні PM3 за алгоритмом Поляка-Рібієрі.



а



б

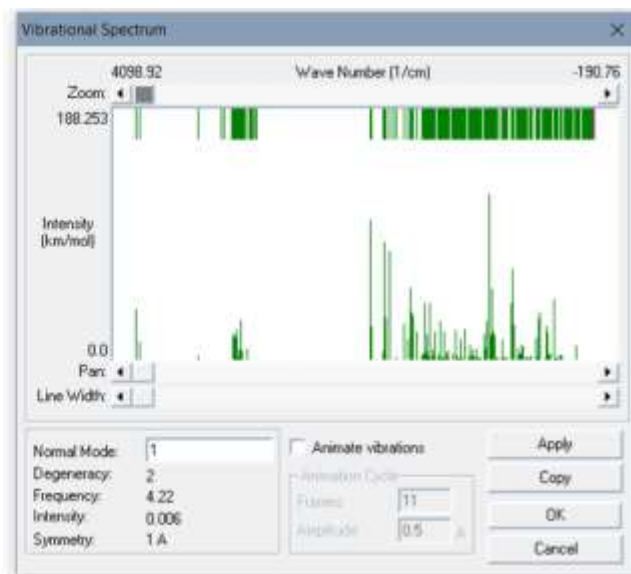
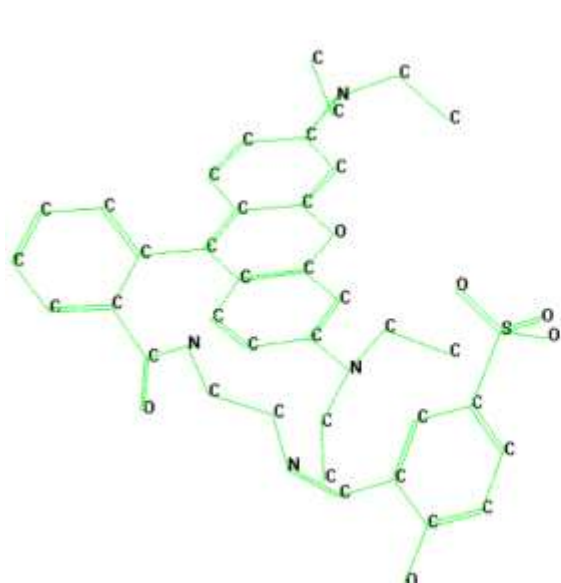


в

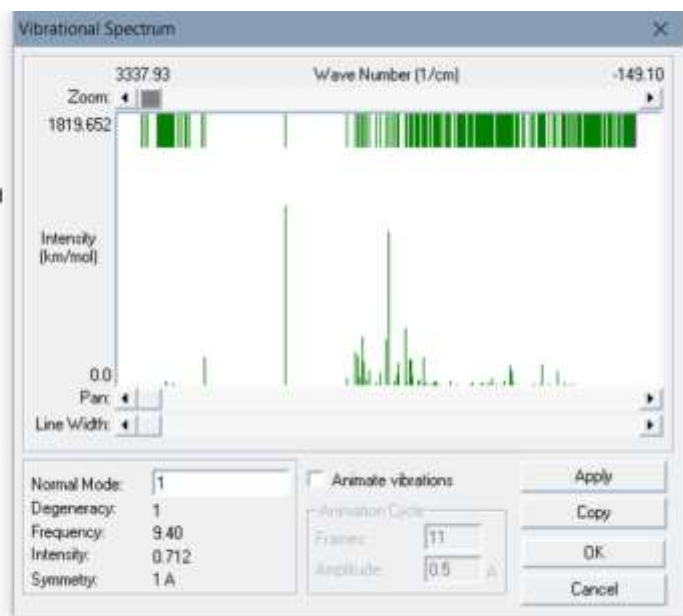
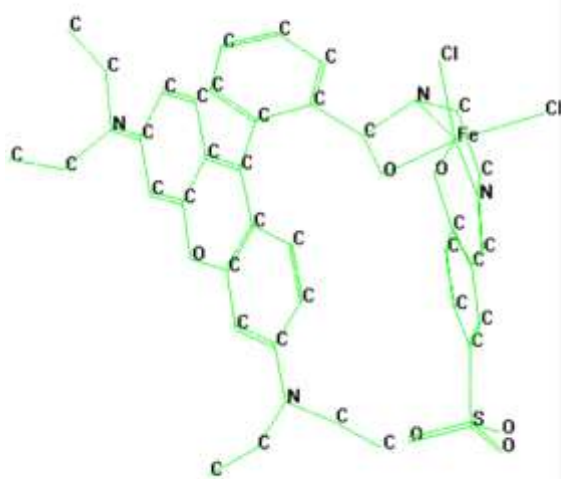


г

Рис. 10. Оптимізована структура (а) та розподіл локальних зарядів (б) у молекулі хемосенсору XC (а), та комплексу FeXC (в, г).

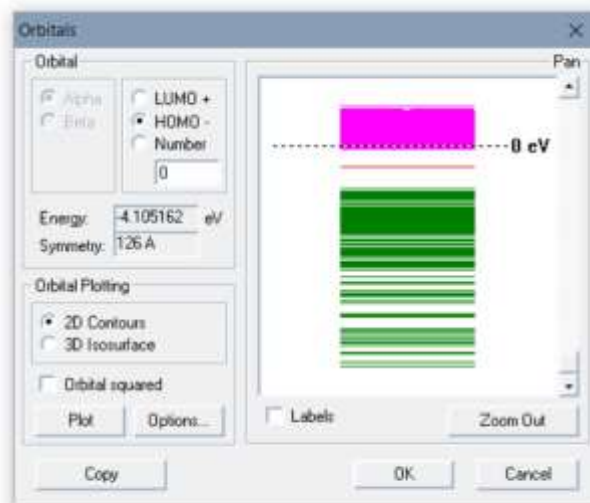
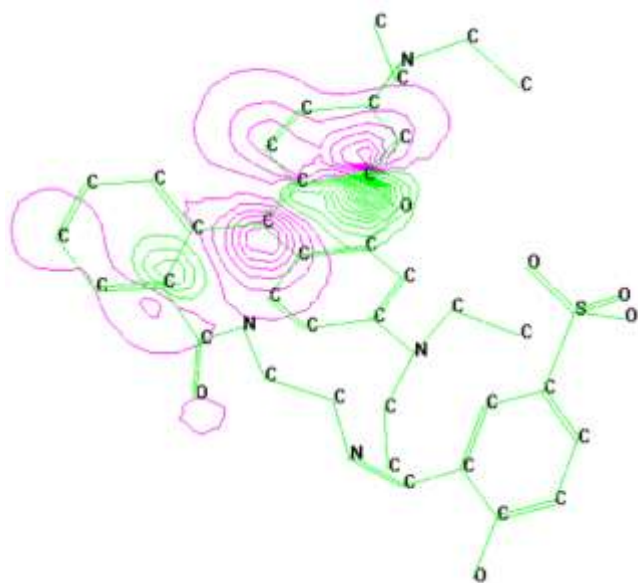


а

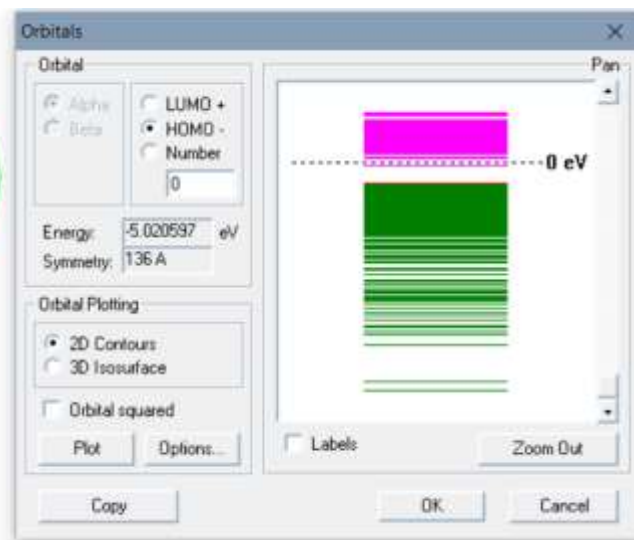
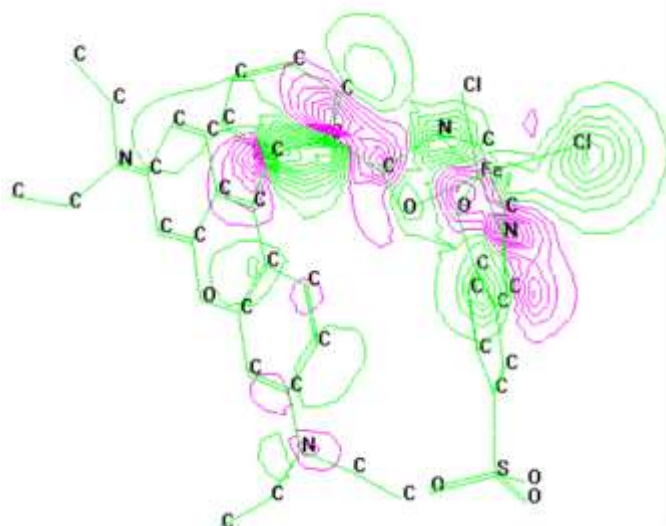


б

Рис. 11. Розраховані частоти коливань атомів у молекулі хемосенсору ХС (а) та комплексу Fe ХС (б).

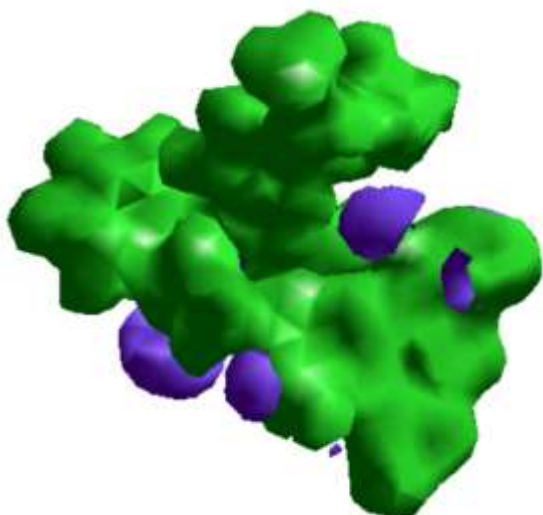


а

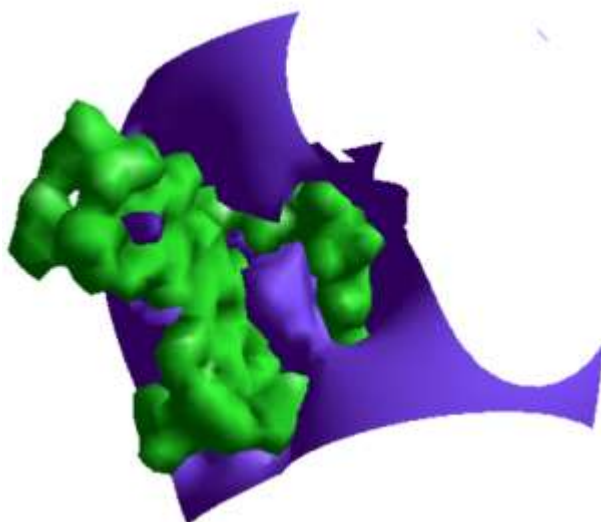
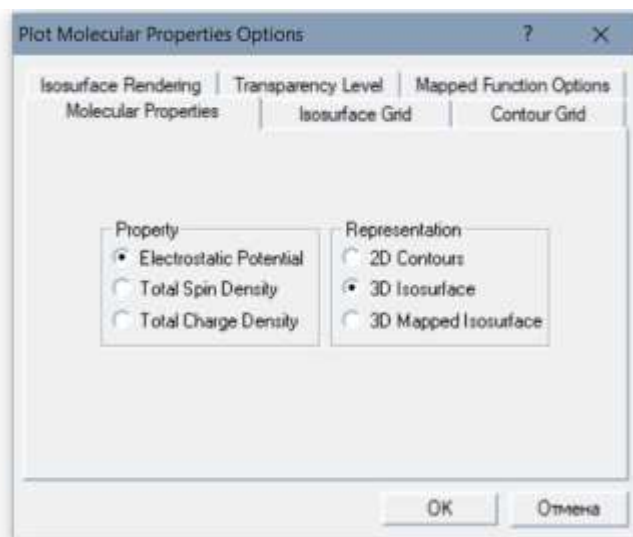


б

Рис. 12. Оптимізована структура та розподіл електростатичного потенціалу (2 D проекція) у молекулі хемосенсору XC(а) та комплексу FeXC (б).



а



б

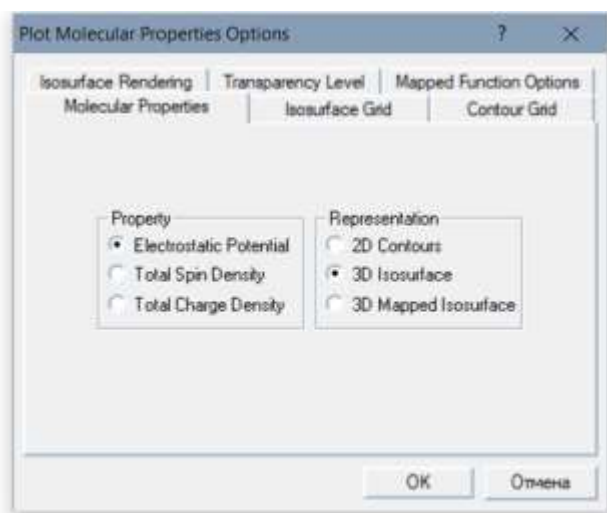
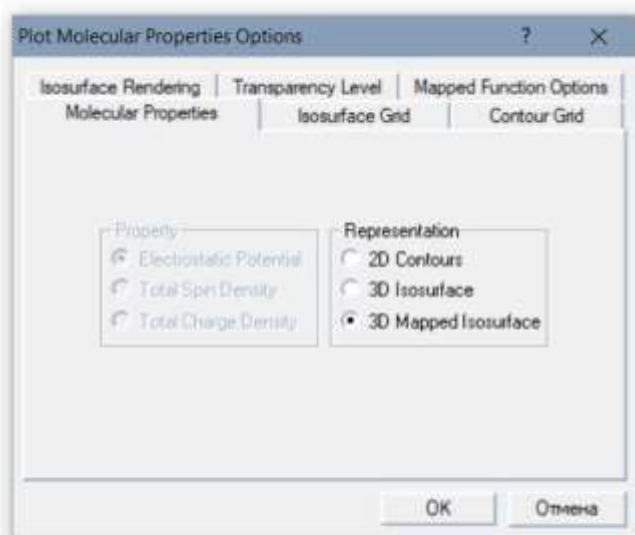
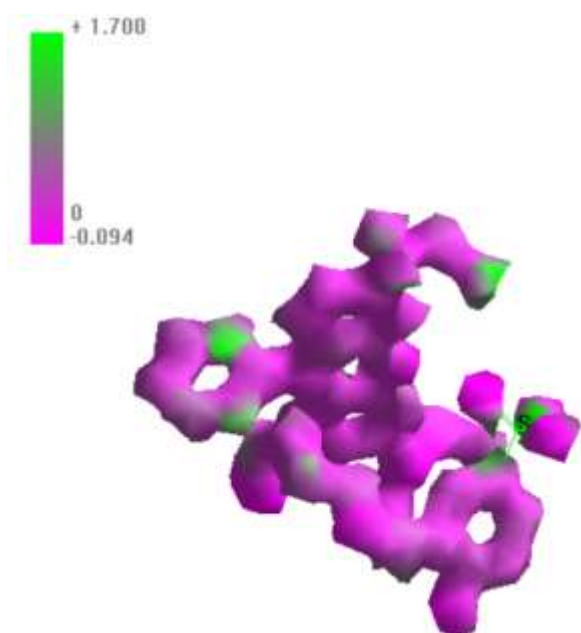
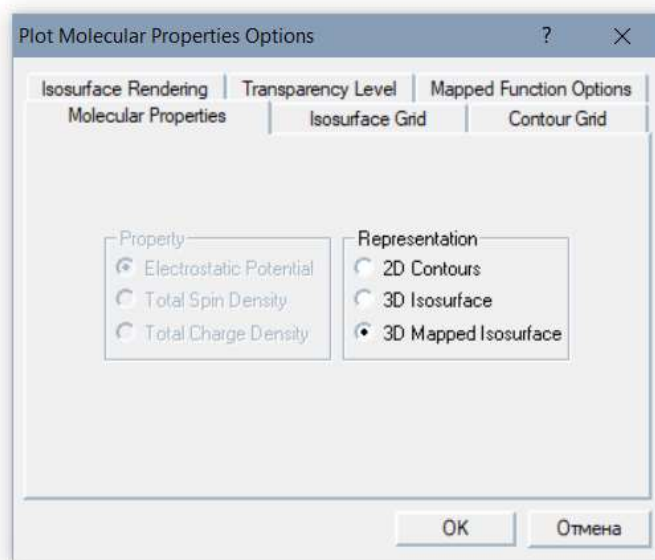
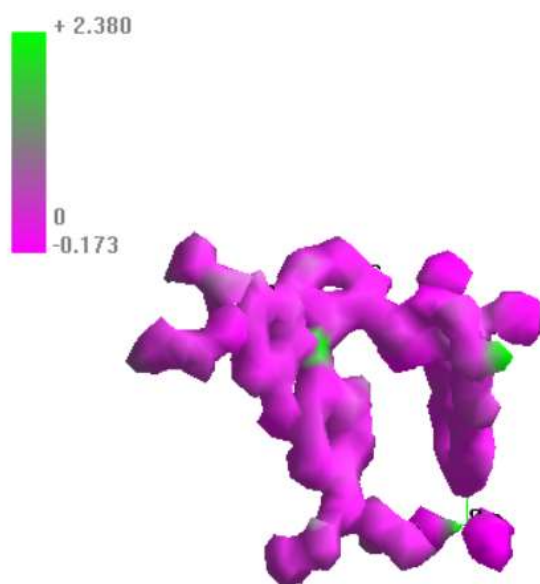


Рис. 13. Оптимізована структура та розподіл електростатичного потенціалу (3 D контур) у молекулі хемосенсору XC (а) та комплексу FeXC (б).

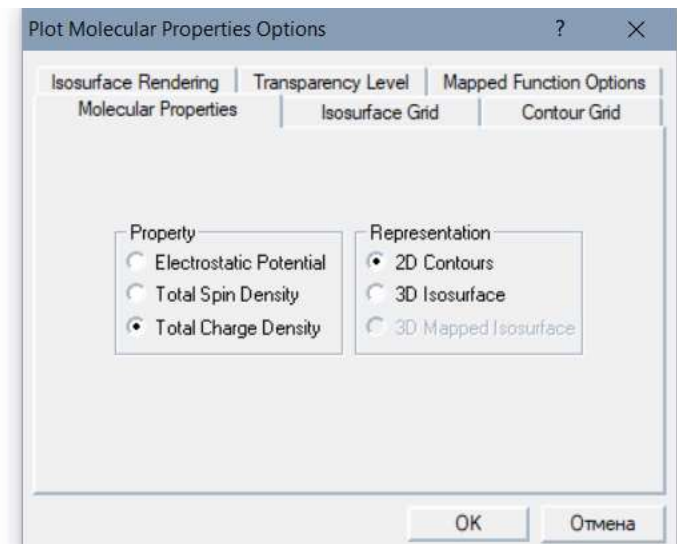
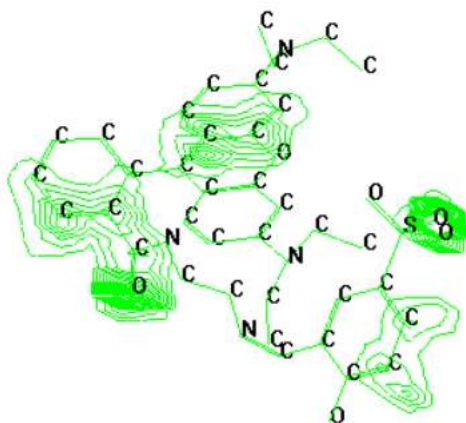


а

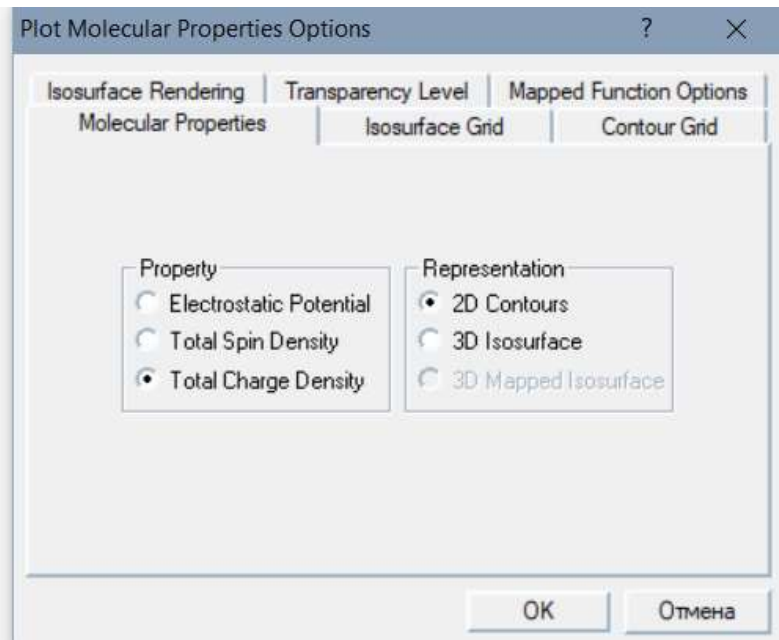
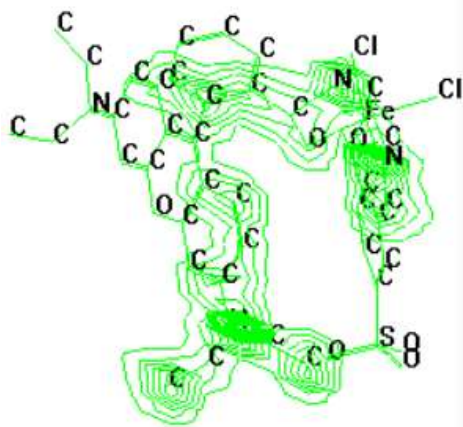


б

Рис. 14. Оптимізована структура та профіль енергетичної ізоповерхні (3 D контур) у молекулі хемосенсору XC (а) та FeXC (б).

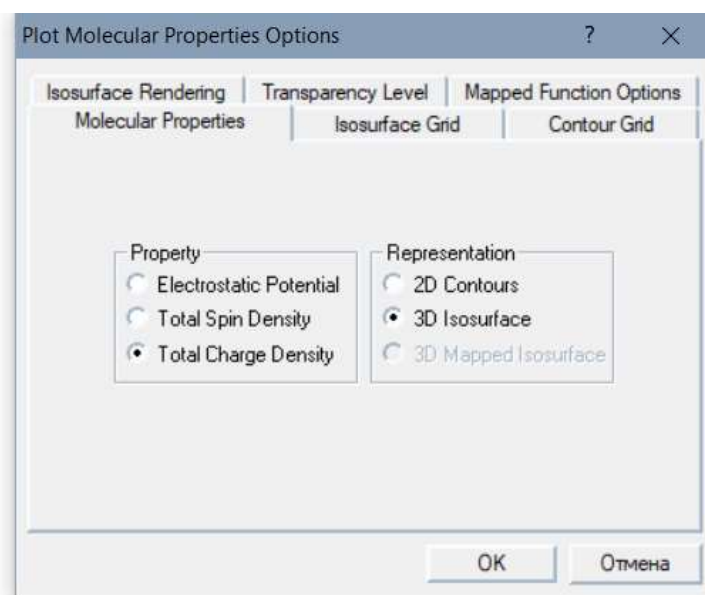
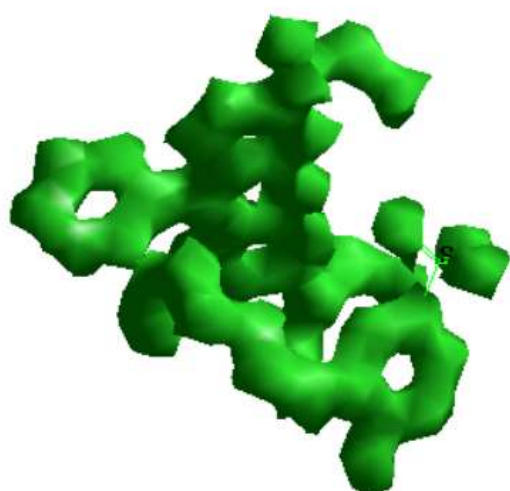


а

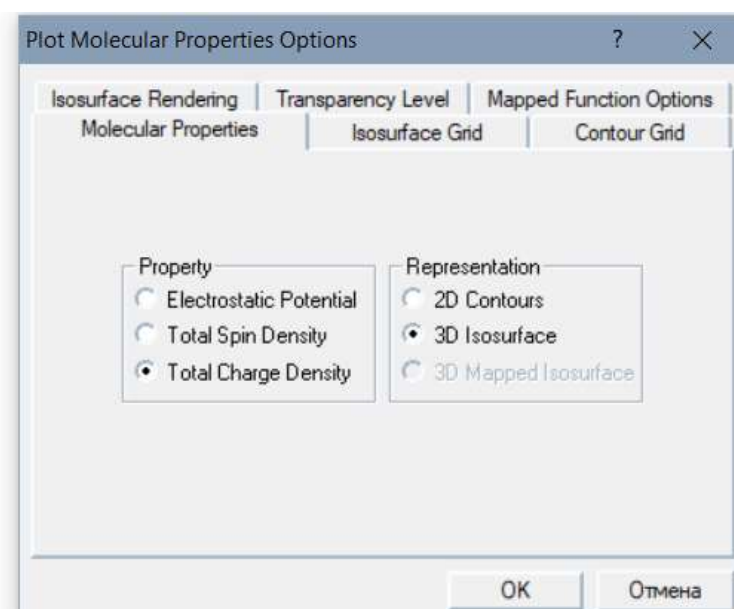
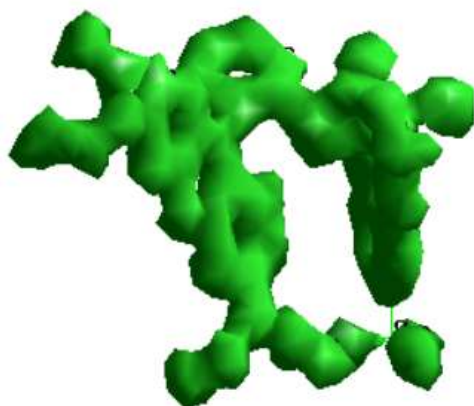


б

Рис. 15. Оптимізована структура та розподіл загальної густини зарядів (2 D проекція) у молекулі хемосенсору XC (а) FeXC(б).



а



б

Рис. 16. Оптимізована структура та розподіл загальної густини зарядів (3 D контур) у хемосенсорі XC(а) та комплексу FeXC (б).

Як видно із рис. 10-16 у молекулі хемосенсору ХС1 в результаті таутомерних перетворень відбувається перерозподіл електронної густини, молекулярних орбіталей та інших параметрів, що призводить до зміни спектру поглинання. Розкриттю спіролактонної форми сприяє комплексоутворення з іонами Fe(III).

ЛІТЕРАТУРА:

1. Prodi L. Luminescent chemosensors for transition metal ions / L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 205, № 1. – P. 59-83.
2. Hartley J.H. Synthetic receptors / J.H. Hartley, T.D. James, C.J. Ward // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 2000. – № 19. – P. 3155–3184.
3. Callan J.F. Luminescent sensors and switches in the early 21st century / J.F. Callan, A.P. de Silva, D.C. Magri // *Tetrahedron.* – 2005. – Vol. 61, № 38. – P. 8551-8588.
4. Корыта И. С. Ионы, электроды, мембраны./ И. С. Корыта – М.: Изд-во Мир, 1983. – С. 264.
5. Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition/ (Ed. A.W. Czarnik). ACS Symposium Series 358, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.
6. Anslyn E.V. Chemosensors: principles, strategies, and applications / E.V. Anslyn., B. Wang // John Wiley & Sons, New York. – 2011. – P. 544.
7. Optical Sensors and Switches. (Eds. V. Ramamurthy, K.S. Schanze), Dekker: New York, 2001.
8. Ферум. Залізо [Електронний ресурс] : [Сайт]. – Електронні дані. – [«Академія»: підготовка до ЗНО]. – Режим доступу: <http://zno.academia.in.ua/mod/book/tool/print/index.php?id=1565> (дата звернення 25.12.2015). – Назва з екрана.
9. Аналітична хімія. Основи теорії та практики / [Федущак Н.К., Бідниченко Ю.І., Крамаренко С.Ю., Калібабчук В.О. та ін.]. – Вінниця: Нова книга, 2012. – 143 – 147с.
10. Lizhu Z. A highly selective, fluorescent chemosensor for bioimaging of Fe³⁺ / Z. Lizhu, W. Jingyun, F. Jiangli, G. Kexing, P. Xiaojun // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* – 2011. – Vol. 21. – P. 5413–5416.
11. Ozay H. Rhodamine based reusable and colorimetric naked-eye hydrogel sensors for Fe³⁺ ion / H. Ozay, O. Ozay // *Chemical Engineering Journal.* – 2013. – Vol.232. – P. 364 – 371.

12. Meimei C. Three colorimetric and off–on fluorescent chemosensors for Fe³⁺ in aqueous media / C. Meimei, M. Li, D. Zhang, Cui-cui Wang, Y. Ye and Y. Zhao // *Luminescence*. – 2013. – Vol. 28. – P. 557–561.
13. Mengyao Sh. A novel rhodamine-based fluorescent and colorimetric “off-on” chemosensor and investigation of the recognizing behavior towards Fe³⁺ / Sh. Mengyao, Y. Zheng, Y. Bing, Z. Jin, G. Jia, Y. Wenting, L. Jianli, Z. Guifang, Sh. Zhen // *Dyes and Pigments*. – 2012. – Vol. 92. – P. 1337–1343.
14. Huang W. Structural modification of rhodamine-based sensors toward highly selective mercury detection in mixed organic aqueous media / W. Huang, X. Zhu, D. Y. Wua, C. He, X. Y. Hu, C. Y. Duan // *Dalton Trans.* – 2009.
15. Xiang Y., Tong A. *J. Org. Lett.* 8. – 2006. – P. 1549–1552.
16. Du Y. Determination of iron(III) based on the fluorescence quenching of rhodamine B derivative / Y. Du, M. Chen, Y. Zhang, F. Luo, C. He, M. Li, X. Chen // *Talanta*. – 2012.
17. Li G. A Rhodamine-Benzimidazole Based Chemosensor for Fe³⁺ and its Application in Living Cells / G. Li, J. Tang, P. Peigang, Y. Ye // *J Fluoresc.* – 2015.
18. Lin W. A novel ratiometric fluorescent Fe³⁺ sensor based on a phenanthroimidazole chromophore / W. Lin, L. Long, L. Yuan, Z. Cao, J. Feng // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – Vol. 634. – P. 262-266.
19. Wenhui Ma. Bis-coumarins Bridged by Thiocarbazide as Novel Fluorescent Sensor for Fe³⁺ / Ma Wenhui, Xu Qun, Song Bo, Xia Wei, Han Hongyan, Liang Chunhua and Sun Liwei // *Advanced Materials Research*. – 2012. – P. 2137–2140.
20. Leovac V.M. Complexes of iron(III) with benzoylacetone 1-naphthoylhydrazone / V. M. Leovac, L. J. Bjelica, L. S. Jovanovic, S. Yu Chundak // *Polyhedron*. – 1986. – Vol. 5, № 4. – P. 983-990.
21. Базель Я. Р. Спектрофотометричне визначення феруму в харчових продуктах / Я. Р. Базель, О. Ю. Сухарева, Т. С. Рябухіна, О. Ю. Свалявчук // *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія* – 2014. – Т. 31, № 1. – С. 49 – 51.
22. Fernando M. Ion-Selective Electrode for the Determination of Iron(III) in Vitamin Formulations / M. Fernando, C. Aniceto // *Soc. Bras. Química* – 1998. – № 16. – P. 506 – 510.
23. Bralik M. Interf Interference Effect of Various Ions on Determination of Iron with Flow Injection Analysis Using the Potentiometric Technique/ M.

- Bralik, Buljac M., Buzuk V., Brinić S. // International Journal of electrochemical science –2012. - № 19. – P. 2928 – 2937.
24. Петров В.Н. Физиология и патология обмена железа. / В.Н. Петров // Мир. – 1982. – С. 215.
25. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. / П.П. Коростелев. – Москва: Наука, 1964. – 251 с.
26. Васильев В. П. Практикум по аналитической химии / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М.: Химия, 2000. – 328 с.

РОЗДІЛ 9 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПІДСОЛОДЖУВАЧІВ

Кормош Жолт, Юрченко Оксана, Горбатюк Наталія
Волинський національний університет імені Лесі Українки,
пр. Волі 13, м. Луцьк

Уманський державний педагогічний університет імені Павла Тичини,
вул. Садова, 28, м. Умань
Yurchenko.oksana@vnu.edu.ua

ВСТУП

Останнім часом зріс інтерес до такої групи речовин, як підсолоджувачі або замітники цукру. Виникає багато суперечок на рахунок користі чи шкоди даних речовин. На даний момент, для використання в харчовій промисловості у світі затверджено 5 підсолоджувачів без енергетичної цінності. Також встановлено рекомендовану денну норму (РДН) прийому кожного з цих підсолоджувачів. РДН – це кількість харчової добавки, що допускається для щоденного вживання в їжу без ймовірності нанесення шкоди здоров'ю людини на основі існуючих на даний момент наукових фактів. До вищевказаних п'яти підсолоджувачів відносяться: сахарин (РДН - 5 мг/кг власної ваги), аспартам (РДН - 50 мг/кг власної ваги), ацесульфам калію (РДН - 15 мг/кг власної ваги), сукралоза (РДН - 5 мг/кг власної ваги) і неотам (РДН - 18 мг/кг власної ваги).

Цілий ряд досліджень підтверджує безпеку даних підсолоджувачів для більшості людей. Але в той же час, існує дуже багато заяв про їх потенційну шкоду для здоров'я при передозуванні. Наприклад сахарин може викликати рак сечового міхура. Вважається, що аспартам може викликати головний біль, зміну настрою, втрату пам'яті і провокувати розвиток різних видів раку. Але в той же час, численні дослідження, профінансовані компаніями-виробниками штучних підсолоджувачів, не змогли встановити будь-який взаємозв'язок між аспартамом і розвитком раку або виникненням інших проблем зі здоров'ям. Аспартам також не можна вживати людям з рідкісним захворюванням – фенілкетонурією.

Результати досліджень про безпеку ацесульфама калію ставляться під сумнів цілою низкою фахівців і наукових інститутів. Вони заявляють, що проведені дослідження недостовірні і їх результати «притягнуті за вуха» (це стосується, в тому числі, дозувань препарату і тривалості самих досліджень). У процесі виробництва ацесульфама калію як розчинник використовується метиленхлорид, тривалий прийом якого може викликати головні болі, депресію, нудоту, сплутаність свідомості, проблеми з печінкою або нирками, розлади зору, а також рак. Сукралоза належить до класу хімічних речовин, званих органохлоридами, деякі види яких токсичні і канцерогенні. Але при цьому, спосіб засвоєння сукралози такий, що ризик токсичності зводиться до мінімуму. Передбачається, що сукралоза викликає такі симптоми, як: розлади шлунково-кишкового тракту (здуття, метеоризм, діарея, нудота), подразнення шкіри, кашель, прискорене серцебиття, тривогу, перепади настрою, депресію і кон'юнктивіти. Загроза для здоров'я та широке використання їх призвело до створення багатьох методів визначення підсолоджувачів в продуктах харчування. Проте вони не завжди є раціональними і доцільними для всіх речовини даної групи. Тому, актуальним є розробка, дослідження і вдосконалення нових методів визначення підсолоджувачів.

ПІДСОЛОДЖУВАЧІ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

Підсолоджувачі або замітники цукру – це група адитивів, які використовуються з метою надання солодкого смаку продуктам харчування. На відміну від натуральної цукрози, замітники цукру засвоюються в організмі не так швидко, не створюють перевантажень для підшлункової залози, у помірних кількостях не призводять до різкого підвищення рівня глюкози в крові. Фізіологічна теплотворна здатність підсолоджувачів в порівнянні з цукром або значно знижена або відсутня. Також – це речовини що беруть участь в обміні речовин і енергії (метаболізмі) і в процесі окислення 1,0 г виділяють 4 ккал енергії. Згідно рішення Міжнародної асоціації по підсолоджувачам, до групи заміників цукру відносять фруктозу, ксиліт і сорбіт, а до групи підсолоджувачів (хімічних речовин, що не беруть участі в обміні речовин, їх калорійність – 0 ккал) циклакат, сукралоза, неогесперидин, тауматин, глициризин, стевіозид, лактулоза. Підсолоджувачі бувають натуральні та штучні [1].

Таблиця 1

Характеристика основних натуральних підсолоджувачів

	Назва	Клас речовин	Ваговий «коефіцієнт солодкості» відносно сахарози	«Коефіцієнт калорійності» відносно сахарози	Міжнародний номер харчової добавки
1	Браззеїн	білок	800	-	-
2	Гідрований гідролізат крохмалу	сіль	0,4-0,9	0,5-1,2	-
3	Гліцерин	багатоатомний спирт	0,6	0,55	E422
4	Гліцеризинова кислота	карбонова кислота	50	-	E958
5	Глюкоза	вуглевод	0,73	-	-
6	Ізомальт	багатоатомний спирт	0,45-0,65	0,9-1,3	E953
7	Ксиліт	багатоатомний спирт	1	1,7	E967
8	Куркулін	білок	550	-	-
9	Лактітол	багатоатомний спирт	0,4	0,8	E966
10	Мабінлін	білок	100	-	-
11	Мальтитол	багатоатомний спирт	0,9	1,7	E965
12	Маннітол	багатоатомний спирт	0,5	1,2	E421
13	Міракулін	білок	13	Сам по собі не являється солодким, але модифікує смакові рецептори так, що кислий смак тимчасово відчувається як солодкий	

Продовження таблиці 1

14	Монелін	білок	3000	-	-
15	Осладін	білок	3000	-	-
16	Пентадін	білок	500	-	-
17	Сорбіт	багатоатомний спирт	0,6	0,9	E420
18	Стевіозид	Терпеноїд-глікозид	250	-	E960
19	Тагатоза	вуглевод	0,92	2,4	-
20	Таоматін	білок	2000	-	E957
21	d-Триптофан	амінокислота(яка не входить в білки)	35	-	-
22	Філодульцин	білок	200-300	-	-
23	Фруктоза	вуглевод	1,7	1	-
24	Ернадульцин	білок	1000	-	-
25	Еритритоп	багатоатомний спирт	0,7	14	-

НАТУРАЛЬНІ ПІДСОЛОДЖУВАЧІ

Натуральні підсолоджувачі – речовини, виділені з природної сировини або отримані штучно, але зустрічаються в природі. Список натуральних підсолоджувачів наведено в таблиці 1 (в деяких випадках зазначений «коефіцієнт калорійності», по відношенню до сахарози) [1].

Таким чином таблиця 1 показує, що існує безліч природних замінників цукру. Коефіцієнт солодкості яких лежить в межах від 0,4 до 3000. Також природні підсолоджувачі мають широкий діапазон коефіцієнту калорійності 0,5 – 14. Деякі із вище зазначених речовин зареєстровані в якості харчових добавок Е.

ШТУЧНІ ПІДСОЛОДЖУВАЧІ

Це речовини, які не мають хімічної схожості зі звичайними вуглеводами. У них, за рідкісним винятком, дуже різноманітна і складна хімічна структура, що не відповідає нормальним молекулам організму.

Переваги даної групи підсолоджувачів:

- не несуть енергетичного навантаження, що дозволяє знизити калорійність кінцевого продукту і тим самим оптимізувати харчування здорових людей;
- не викликають карієсу;
- використовують в раціональному харчуванні людей, які страждають певними захворюваннями. Особливо актуальне застосування в продукції для хворих на цукровий діабет.

Таблиця 2.

Характеристика основних штучних підсолоджувачів

	Назва	Клас речовини	Ваговий «коефіцієнт солодкості» відносно сахарози	Міжнародний номер харчової добавки
1	5-нітро-2-пропоксианілін	модифікований амін	4000	-
2	Алітам	модифікований пептид	2000	E956
3	Аспартам	модифікований пептид	160-200	E951
4	Сіль аспартам-ацесульфам	сіль	350	E962
5	Калій ацесульфам	сіль	200	E950
6	Дульцин	похідне сечовини	250	-
7	Неогесперидин дигідроалкон		1500	E959
8	Неотам	модифікований пептид	8000	-
9	Сахарин	сульфокарбамід	300	E954
10	Сукралоза	модифікований вуглевод	600	E955
11	d-6-хлортриптофан	модифікована амінокислота	1000-1300	-
12	Цикламат	сульфамат	30	E952

Зазвичай використовують суміші підсолоджувачів. Крім того, при змішанні їх часто проявляється синергізм – взаємне посилення солодкого смаку [1].

Проаналізувавши таблицю, можна сказати, що всі штучні підсолоджувачі – модифіковані органічні речовини, коефіцієнт солодкості яких лежить в межах від 30 до 8000, що значно перевищує значення для природних замінників цукру. Враховуючи цей факт практично всі штучні підсолоджувачі зареєстровані як харчова добавка Е.

МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ ПІДСОЛОДЖУВАЧІВ

Відомо багато методів визначення підсолоджувачів, а також їхніх сумішей. У цьому розділі розглянемо відомі методи визначення цих речовин.

ВИЗНАЧЕННЯ СУМІШІ КАЛІЙ АЦЕСУЛЬФАМУ, АСПАРТАМУ ТА САХАРИНУ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Визначення проводять згідно методики ГОСТ Р ЕН12856 - 2010 «Продукти харчові. Визначення ацесульфама калію, аспартама і сахарина. Метод високоефективної рідинної хроматографії». Метод заснований на виокремлення штучних підсолоджувачів з проби водою або розведенні проби дистильованою водою, очищення методом твердофазної екстракції або за допомогою реактивів Карреза і наступному кількісному визначенні підсолоджувачів за допомогою методу обернено-фазової ВЕРХ. Умови хроматографування: орієнтовний час підготовки проби 15 хв; час хроматографічного аналізу 40 хв; колонка: «Кромасіл С18» (120x2, 1мм, 5мкм); елюент: ацетонітрил-фосфатний буферний розчин, 200 мкл/хв; обсяг дозованої проби: 20 мкл; детектування: спектрофотометричне (довжина хвилі 220 нм) [2].

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ АСПАРТАМУ

Авторами [3] досліджена реакція взаємодії органічного катіону штучного підсолоджувача аспартама з гетерополіаніоном $\text{P}\text{M}\text{o}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ методом амперметричного титрування. Малорозчинні асоціати, що утворилися, були використані як електроактивні речовини в пластифікованих мембранах іонселективних електродів, обернених до органічного катіону аспартаму.

Були використані наступні хімічні реактиви: розчини гетерополікіслот 10^{-2} моль/л (12-молібдофосфатна гетерополікіслота (МФК) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, марки «ч.д.а.», 12-вольфрамофосфатна гетерополікіслота (ВФК) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$, марки «ч.д.а.», 12-молібдокремнієва гетерополікіслота (МКК) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, марки «ч.д.а.»); розчин аспартаму (L-аспарагін-L-фенілаланіну метиловий ефір) концентрацією 10^{-2} моль/л [3].

Амперометричне визначення

Умови визначення: рН=5, система електродів (індикаторний – торцевий графітовий електрод; електрод порівняння – насичений каломельний), для визначення використовують прилад АУ-4М, прикладають напругу +0.1 В і через 60 с фіксують величину “нульового” струму. Титрують 10^{-2} М водним розчином МФК.

Характеристика електродів: Полівінілхлорид (ПВХ), марки С-70 «х.ч.» – матриця мембрани, циклогексанон (ЦГН), марки «ч.д.а.» – розчинник матриці. Як мембранні розчинники-пластифікатори використовують наступні органічні розчинники: дибутилфталат (ДБФ) марки «х.ч.», діоктилфталат (ДОФ) марки «х.ч.», трикрезилфосфат (ТКФ), марки «ч.».

Потенціометричні дослідження проводили на іономерах ЕВ–74, І–130 із використанням хлорид-срібного електроду та іонселективного електроду на аспартам [3].

Іонометричне визначення

Умови визначення: рН=5, система електродів: оборотний до органічного катіону аспартаму – індикаторний, хлор-срібний – електрод порівняння, спектрофотометр СФ–46 (довжина хвилі 200-330 нм, кварцові кювети 1 см, розчин порівняння – дистильована вода) [3].

Спектрофотометричне визначення

Визначення проводиться згідно ГОСТ 30059-93. Умови визначення : спектрофотометр СФ-46 з похибкою $\pm 0,5$; калориметр фотоелектричний; вимірювання проводять при довжині хвилі (582 ± 10) нм; температура (18 ± 2) °С; рН = $(8,0\pm 0,1)$ [4].

Метод високоефективної рідинної хроматографії

Умови вимірювання: колонка з нержавіючої сталі, довжина 150 мм, діаметр 4,6 мм. Сорбент-Кромасіл 100 С18, зерна сорбенту 5 мкм. Рухома фаза: калій дигідрофосфат (KH_2PO_4) розчиняють в бідистильованій воді, доводять рН до 4,3 додаванням фосфорної кислоти, після чого добавляють

ацетонітрил. Суміш дегазують на роторному випарнику. Детектування: спектрофотометр, довжина хвилі УФ 255 нм, швидкість потоку $0.8 \text{ см}^3/\text{хв.}$, час утримання аспартама $6,2 \pm 0,05$ хв. Обробка хроматографічних даних за програмою МультиХром [5].

ВИЗНАЧЕННЯ СУМІШІ КАЛІЙ АЦЕСУЛЬФАМА ТА НАТРІЙ САХАРИНАТА МЕТОДОМ КАПІЛЯРНОГО ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ

Визначення базується згідно методики ГОСТ Р 53193-2008 «Напої алкогольні та безалкогольні. Визначення кофеїну, аскорбінової кислоти та її солей, консервантів і підсолоджувачів методом капілярного електрофорезу»

Метод вимірювань заснований на розділенні і кількісному визначенні концентрацій аналізованих компонентів методом капілярного електрофорезу у варіанті міцелярної електрокінетичної хроматографії. Детектування проводять за власним поглинанням компонентів при довжині хвилі 254 нм, робоча напруга 25кВ, температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [6].

ВИЗНАЧЕННЯ СУМІШІ ПІДСОЛОДЖУВАЧІВ (КСИЛІТОЛУ, СОРБІТОЛУ) МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Авторами [7] запропонований метод обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії (ОФ ВЕРХ) з рефрактометричним детектуванням для виявлення вмісту даних підсолоджувачів в пробах вина, соку, молочних продуктів, біологічно активних добавках. Межі виявлення ксилітолу та сорбітолу в рідких пробах $0,6 \pm 0,1$ г/л, у твердих $0,6 \pm 0,1$ мас. Аналізовані проби або їх розчини очищали від заважають органічних домішок на картриджах для твердофазної екстракції. Використовувався рідинний хроматограф Shimadzu LC-20 Prominence із рефрактометричним детектором, колонка з амінопропільною нерухомою фазою, рухома фаза: ацетонітрил - вода (82:18), параметри колонки $250 \times 4,6$ мм, 5 мкм [7].

ВИЗНАЧЕННЯ СУКРАЛОЗИ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Умови проведення: колонка з нержавіючої сталі, довжина 150 мм, діаметр 4,6 мм. Сорбент: сепарон SGX C18, зерна сорбенту 7 мкм. Рухома

фаза ацетонітрил-вода (15:85). Детектування: рефрактометр, швидкість потоку 0,7 см³/хв, час утримання 6,5 ± 0,05 хв [5].

ВИЗНАЧЕННЯ ІЗОМАЛЬТУ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Метод полягає в кількісному визначенні основних компонентів ізомальта або суми їх концентрацій і передбачених специфікацією домішок сорбіту, маніту, ізомальтулози, а також глюкози, фруктози і сахарози в досліджуваному екстракті за допомогою катіонообмінної ВЕРХ у формі Са²⁺ при температурі хроматографічної колонки 80°C або за допомогою ВЕРХ на амінофазі із використанням рефрактометричного детектора. Матеріали та реактиви: рідинний хроматограф з насосом високого тиску з подачею розчинника від 0,1 до 5 см³/хв з пристроєм для термостатування колонки. Колонка і предколонка з катіонітом у формі Са²⁺ або аналогічна колонка і предколонка на основі сульфованого стиролдивінілбензолу в іонній кальцієвій формі (8 %) , довжина колонки 250 мм, предколонки – 30 мм, внутрішній діаметр колонки і предколонки 4,0 або 4,6 мм; розмір часток сорбента 5 мкм; рефрактометричний детектор [5].

ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ САХАРИНУ. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ САХАРИНУ

Сахарин (імід орто-сульфобензойної кислоти, імід 2-сульфобензойної кислоти, орто-сульфобензімід) – безбарвні кристали солодкого смаку. Температура плавлення кристалів 228-229 °С.

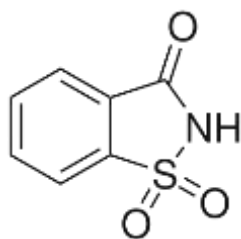


Рис.1. Графічна формула сахарину

Емпірична формула: С₇Н₅О₃NS, графічна формула показана на рис.1.; молекулярна маса: 183,187 г/моль; густина: 0,828 г/см³; харчова добавка Е954.

Один грам розчиняється в 290 мл холодної або 25 мл гарячої води, в 50 мл гліцерину, 31 мл етанолу або 12 мл ацетону. Сахарин практично не

розчиняється в хлороформі і добре екстрагується ефіром. Його розчинність збільшується в присутності лимонної, винної або оцтової кислот. Найчастіше використовується натрієва сіль сахарину, яка кристалізується, з двома молекулами води. Водні розчини цієї солі мають нейтральне або слабо лужне середовище, вони стабільні при рН=3,3-7,0. Кальцієва сіль кристалізується з 3,5 молекулами води з утворенням білого кристалічного порошку, що володіє інтенсивним солодким смаком. За інтенсивністю солодкого смаку кальцієва сіль поступається натрієвій.

Для сахарину характерні реакції, пов'язані з заміщенням амідного водню (утворення солей, N-алкіл- і N-арилпохідних), а також конденсації з фенолом. Нуклеофільні реагенти розкривають ізотіазольний цикл 2-заміщених похідних сахарину в положенні 5, таке перетворення зображене на схемі 1.

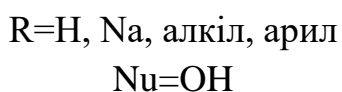
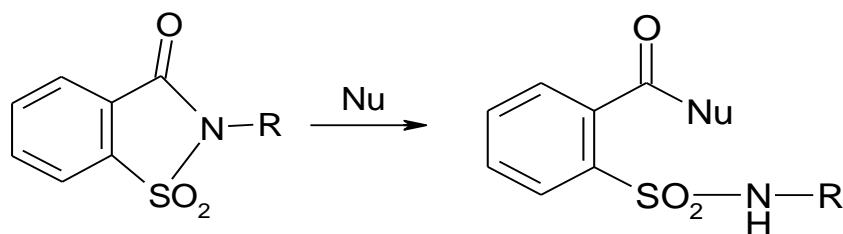


Схема 1. Нуклеофільне заміщення

В результаті зіставлення хімічної будови більше 80 похідних сахарину з їх смаком були зроблені три основні висновки :

а) заміщення імідного протона на катіони Na^+ , NH_4^+ або Ca^{2+} зменшує солодкий смак; N-алкіл-, циклоалкіл- і гетероциклоалкільні похідні сполуки несмачні;

б) введення електроноакцепторних замісників в бензольне ядро різко збільшує гіркий смак речовин;

в) електронодонорні замісники (NH_2 , CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) сприяють підвищенню солодкого смаку.

Заміна групи NH в молекулі може знизити інтенсивність солодкого смаку. В цілому в результаті хімічних перетворень сахарину отримують сполуки з різним смаком [9].

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ.

Сахарин може бути отриманий різними способами. Оригінальний метод синтезу по Рамсену і Фальбергу з толуолу. Інший шлях –

хлорсульфування, яке дає орто- і пара- заміщені сульфаніл-хлориди. Орто-ізомер відділяється і перетворюють на сульфаніламід взаємодіючи з аміаком. Окислення метильних груп дає карбонову кислоту, яка циклізується і дає сахарин вільної кислоти, зображений на схемі 2.

У 1950 році синтез був вдосконалений в Maumee Chemical Company в Толедо, штат Огайо. У цьому синтезі, антранілова кислота послідовно реагує з нітритною кислотою (з натрій нітритом і хлоридною кислотою), сульфур диоксидом, хлором, а потім аміаком з отриманням сахарину (схема 3)

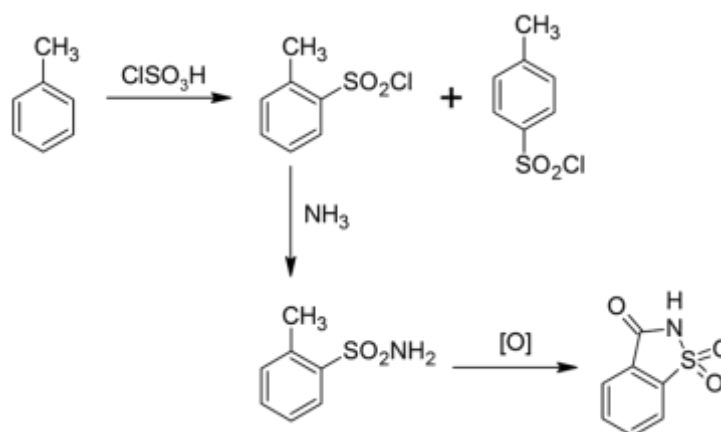


Схема 2. Синтез сахарину з толуену

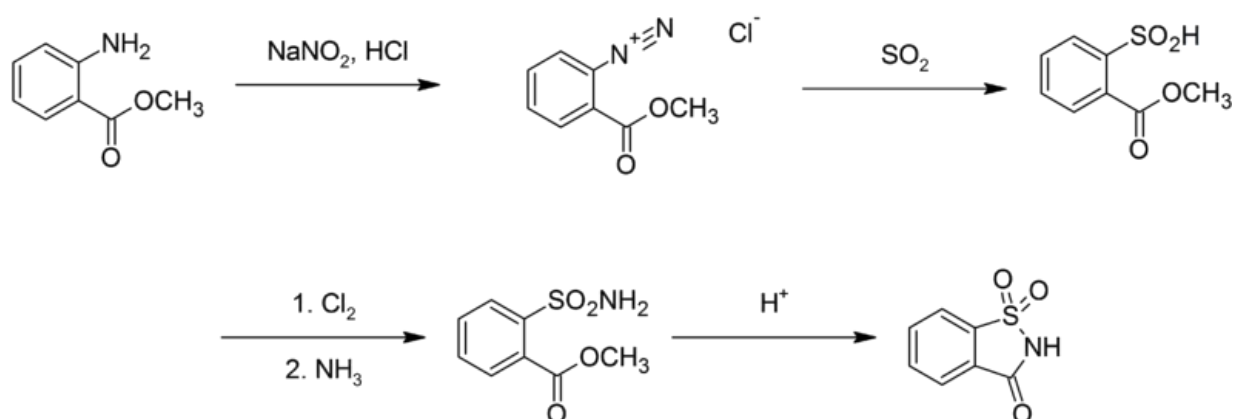


Схема 3. Удосконалений синтез сахарину

Сахарин є сильною кислотою рКа = 1,3 (кислотний гідроген приєднаний до нітроєну) [9,10].

ІСТОРИЯ ВІДКРИТТЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ САХАРИНУ

Сахарин був випадково відкритий в 1879 році російським вченим, уродженцем міста Тамбов, Костянтин Фальбергом. Костянтин працював лаборантом в лабораторії А.Ремсена, в університеті Джона Хопкінса. Він проводив дослідження над похідними толуолу, який в свою чергу отримував з кам'яновугільного дьогтю. Одного разу за вечерею виявив, що його руки мають солодкий присмак. Проаналізувавши свою роботу, він вирахував речовину відповідальну за цей солодкий смак – це виявилася речовина, звана сьогодні сахарином. Спільно, Фальберг і Ремсен, опублікували з цього приводу декілька робіт, у Німеччині та в США. Протягом кількох наступних років, в той час, як Ремсен займався наукою і продовжував свої хімічні дослідження, Фальберг довів до розуму метод виробництва сахарину. У 1885 році Фальберг зі своїм дядьком Адольфом Лістом отримали патент під номером 319082 на отримання речовини "сахарин", згадки про прізвище Ремсен, як і очікувалося, не було [8].

Сахарин застосовують замість цукру при захворюванні на діабет, а також як сурогат цукру.

У харчовій промисловості сахарин зареєстрований в якості харчової добавки E954, як підсолоджувач. Як і інші підсолоджувачі, сахарин не володіє поживними властивостями і є типовим ксенобіотиком.

В даний час харчове використання сахарину дуже обмежено, хоча випускаються підсолоджувачі на сахарині (Сукразит), а в напоях і деяких інших продуктах використовують суміші підсолоджувачів, так як використаний сам по собі дає не дуже приємний металевий присмак [10].

Також похідні іміди 2-сульфобензойної кислоти використовуються як фунгіциди, гербіциди та антибактеріальні препарати. Імід 2-сульфобензойної кислоти, а також його кальцієві і цинкові солі входять до складу композицій, що використовуються для виготовлення тонерів лазерних принтерів і копіювальних апаратів. Відзначається, що іміди 2-сульфобензойної кислоти в невеликих кількостях можуть впливати на протікання вулканізації гум за допомогою пероксидів.

Продукт взаємодії тетрагідрохіноліна і сахарину знаходить застосування у складі речовин на основі метакрилатів, що використовуються як клеї для металів [10].

БІОЛОГІЧНА РОЛЬ.

У 1960-х роках з'являлися чутки про те, що сахарин нібито є канцерогеном. Дослідження, проведені в 1977 році, показали збільшення

показника захворюваності на рак сечового міхура серед лабораторних щурів, яких годували великими дозами сахарину. У тому ж році управління з санітарного нагляду за якістю харчових продуктів та медикаментів США (FDA) запропонувала заборонити використання сахарину в харчовій промисловості, як це зробили Канада і СРСР. Однак Конгрес США замість заборони наклав вимогу, щоб всі продукти, що містять сахарин, містили на упаковці попередження про можливість захворювання раком [10].

Однак пізніше ці припущення були спростовані. Лабораторні тварини дійсно хворіли на рак, але тільки в тому випадку, якщо їх годували сахарином в кількостях, порівнянних з їх власною вагою. Також були озвучені думки, що дослідження 1977 р. проводилися без проробленої методики і без врахування фізіології людського організму.

У 1991 році FDA відкликала свою пропозицію щодо заборони сахарину, і в 2000 році Конгрес скасував закон про написи на упаковках про можливу шкоду.

Нині сахарин схвалений Об'єднаною експертною комісією з харчових добавок (JECFA), Всесвітньою організацією охорони здоров'я та Науковим комітетом з харчових продуктів Європейського союзу, дозволений більш ніж в 90 країнах. Існує рекомендована допустима денна доза в кількості 5 мг на 1 кг маси тіла людини. Вважається, що при дотриманні цієї дози небезпеки для здоров'я продукт не представляє [10].

Але незважаючи на це сахарин послаблює роботу травних ферментів і виявляє бактерицидні властивості, які перевершують по силі дії фенол і саліцилову кислоту, взяті в тих же дозах. Сахарин негативно впливає на засвоєння біотину, пригнічуючи мікрофлору кишечника, перешкоджає його синтезу. Тому систематичне вживання сахарину спільно з цукром є ризик-фактором виникнення гіперглікемії [10].

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ САХАРИНУ. ЯКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ

Якісне визначення може здійснюватись як відкриття у вигляді саліцилової кислоти. Сахарин обробляють калій гідроксидом і при хорошому перемішуванні нагрівають на малому вогні до плавлення. Після охолодження жовтуватий сплав розчиняють у воді, підкислюють хлоридною кислотою і екстрагують ефіром. Залишок після видалення ефіру розчиняють у воді і додають 5 % розчин ферум (III) хлорид; з'являється фіолетове забарвлення.

Визначення сахарину проводять ще таким способом: до сахарину прибавляють резорцин і концентровану сульфатну кислоту і обережно нагрівають на пальнику до появи темно-зеленого (до темно-коричневого) забарвлення. Після охолодження додають воду і бн. розчин натрій гідроксиду; з'являється інтенсивна зелена флуоресценція [11].

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ. МЕТОД ТУРБІДИМЕТРІЇ

Авторами [12] була розроблена методика визначення сахарину в рідких продуктах. Метод заснований на осадженні йонів Ag (I) з сахарином у водному середовищі (рН=3,0). Присутність йонів хлору заважає визначенню, для цього потрібно попередньо екстрагувати сахарин етилацетатом. Точність методу оцінювали в порівнянні з методом ВЕРХ [12].

ПОЛЯРОГРАФІЧНИЙ МЕТОД

Автори [13] пропонують полярографічний метод визначення даного підсолоджувача. Визначення проводять безпосередньо на фоні електроліту, що містить 0,1 М NaCl (5,8 г/л) і 0,004 М амінітетрабутил йодиду (1,5 г/л). Значення рН електроліту доводять до 1,9 за допомогою концентрованої HCl. Результати порівнюють з результатами високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) [13].

МЕТОД ЙОННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Також для визначення концентрації сахарину в пробі використовують метод йонної хроматографії, заснований на розділенні суміші компонентів проби роздільною колонкою і подальшим детектуванням за допомогою кондуктометричного детектора. Основні аніони які знаходяться у воді (хлориди, нітрати, сульфати) не заважають визначенню на всьому діапазоні концентрацій сахарину натрію від 20,0 до 500,0 мг/дм³.

Умови дослідження: хроматограф рідинний іонний з детектором по електропровідності (кондуктоміром); температура повітря 20±5°C; атмосферний тиск 84,0-106,7 кПа; вологість повітря не більше 80% при температурі 25 °C [14].

МЕТОД КЕЛЬДАЛЯ. МАКРО - І МІКРОМЕТОД

Метод базується на визначенні нітрогену в сполуці, точніше на розкладанні речовини, що містить азот, концентрованою сульфатною кислотою в присутності каталізаторів. При цьому нітроген виділяється у вигляді аміаку. В якості каталізаторів рекомендуються насамперед, селен і його сполуки, окислювачі, купрум (II) сульфат, ртуть та її сполуки, а також змішані каталізатори, що включають комбінацію вищезгаданих речовин.

Головний ефект селену полягає в тому, що він скорочує час розкладання до утворення прозорого розчину, хоча утворення абсолютно прозорого розчину не завжди рівнозначно кількісному розкладанню речовини. Слід застосовувати невелику кількість селенового каталізатора, так як при його збільшенні зростає втрата азоту. Тривалість нагрівання теж не повинна бути занадто великою. Гарні результати виходять зі змішаними селеновими і ртутними каталізаторами.

Окислювачі додають, якщо при цьому недостатньо точно дотримуються певні умови реакції. При порушенні оптимального режиму внаслідок часткового окислення азотовмісної речовини з утворенням азоту отримуються занижені результати. З усіх досліджених каталізаторів, мабуть, найбільш ефективні ртуть і її оксид [11].

Для визначення азоту за методом Кельдаля найбільш зручний прилад Парнаса - Вагнера (рис. 2.)

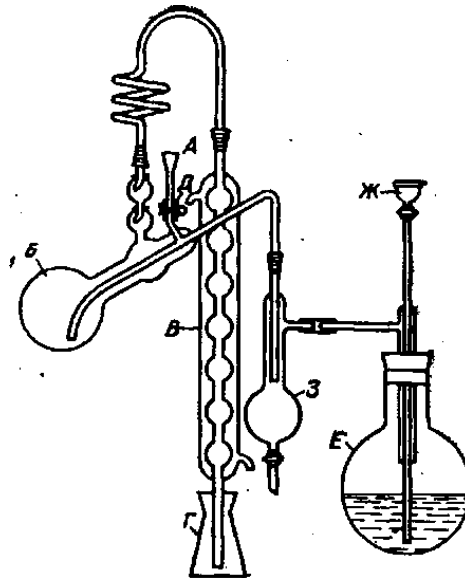


Рис. 2. Прилад Парнаса-Вагнера

Макрометод. Речовину, що містить азот, вносять в колбу Кельдаля місткістю 250 мл і додають червоний гідраргіум (II) оксид, калій сульфат, концентровану сульфатну кислоту і кілька крупинок скла. Вміст колби перемішують обертанням, колбу ставлять похило в воронку Бабо. У горло колби поміщають воронку і обережно нагрівають до припинення утворення піни. Потім речовину розкладають протягом 30-35 хв при кипінні. Інтенсивність нагрівання регулюють так, щоб 200 мл води в колбі Кельдаля на 250 мл, встановленої в воронку Бабо, можна було нагріти до кипіння за 5 хв. По закінченню розкладання реакційну суміш охолоджують до утворення густої каші кристалів. Суміш розчиняють (при необхідності застосовуючи нагрівання) в воді. Розчин через воронку А вливають в перегонну колбу Б, і обполіскують колбу Кельдаля водою три рази. Кінець холодильника В (при необхідності подовжений скляною трубкою) занурюють на 10 мм в суміш сульфатної кислоти і води, яка знаходиться в приймачі Г – конічній колбі з широким горлом місткістю 300 мл. Через воронку А в перегонну колбу повільно доливають суміш розчину їдкого натру і свіжоприготованого розчину натрій тіосульфату. Кран Д негайно ж закривають. Як тільки вода в пароутворювачі Е (в нього попередньо вносять кілька кипілок) сильно закипить, закривають крани Ж і З. Подачу пари регулюють так, щоб протягом 15 хв в приймач перейшло 100 мл рідини. Після цього приймач трохи опускають, щоб кінець холодильника знаходився над рідиною, обполіскують його зовні дистильованою водою і через 60 с перегонку припиняють. До рідини в приймачі додають 10 крапель індикатора – суміші метилового червоного і метиленового синього і титрують 0,1 н. розчином калій гідроксиду до переходу забарвлення в зелене [11].

Мікрометод. Речовину вносять в колбу і додають концентровану сульфатну кислоту, каталізатор (суміш сульфатів калію і купруму) і крупинку скла. Колбу обережно нагрівають у витяжній шафі. Після того як вода відженеться, рідина чорніє внаслідок виділення карбону. Після кип'ятіння протягом близько 30 хв вміст колби набуває жовтого і потім зеленуватого забарвлення. Обережно кип'ятять ще 30 хв. Потім палик забирають і після охолодження додають воду. Речовину кількісно переносять в апарат для перегонки. У приймач поміщають 2 % розчин борної кислоти і занурюють у цей розчин кінець холодильника. Проводимо перегонку і повільно доливають в колбу 33 %-го розчину натрій гідроксиду. Повертаючи крани відповідним чином, через прилад подають

в колбу Кельдаля пар. При цьому рідина набуває синього забарвлення, що переходить потім у чорне (купрум (II) оксид). Якщо відгонка аміаку завершена, можна приступати до титрування. До рідини в приймачі додають 3-6 крапель індикатора – суміші метилового червоного і метиленового синього, і титрують до переходу забарвлення в винно-червоне. Забарвлення переходить з світло-зеленого (рН=5,6) в сірувато-синє (рН=5,4), а потім в винно-червоне (рН=5,2) [11].

АЦИДИМЕТРІЯ

Метод базується на титруванні речовини хлоридною кислотою в безводній оцтовій кислоті. Основи, особливо слабкі, які при титруванні кислотами у воді не дають достатнього стрибка, зазвичай можна точно відтитрувати в безводній оцтовій кислоті розчином хлоридної кислоти. Точку еквівалентності визначають за допомогою відповідних індикаторів або потенціометричним методом. Внаслідок особливих фізико-хімічних властивостей і дуже малої електропровідності безводної оцтової кислоти сильні кислоти в цьому розчині більше розрізняються по силі, ніж у воді. Так, розчини HCl і HClO₄ у воді однакові по кислотності, тоді як у безводній оцтової кислоті HClO₄ набагато сильніша, ніж HCl. Взагалі в цьому розчиннику хлорна кислота є найсильнішою кислотою і тому годиться для титрування навіть дуже слабких основ. У цьому середовищі хлорною кислотою титруються первинні, вторинні і третинні аліфатичні, ароматичні та гетероциклічні аміни, майже всі алкалоїди та їх солі, хінолін, ізохінолін та їх похідні, антигістамінні і місцевоанестезуючі засоби [11].

МЕТОД ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ

Автори [15] описують потенціометричний полівінілхлоридний мембранний сенсор для визначення сахарину, який заснований на використанні Aliquat 336S-сахаринат іонної-пари як електроактивного матеріалу в пластифікованій ПВХ мембрані з о-нітрофенілоктил ефіру або диоктилфталату. Сенсор витримують протягом як мінімум двох днів у 0,1 моль/л розчині сахаринату натрію перед використанням. Він має швидку, стабільну і нернстівську відповідь сахаринат-іонів в діапазоні концентрацій від $1,0 \cdot 10^{-1}$ – $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л і діапазоні рН 4,5–11. Сенсор використовується для визначення сахарину в деяких лікарських формах. Середні результати відновлення 101 %, а середнє стандартне відхилення 0,2 %, порівнюються сприятливо з даними, отриманими методом

британської фармакопеї. Сенсор показує хорошу селективність по відношенню до сахарину у присутності багатьох аніонів і натуральних підсолоджувачів.

Таким чином, потенціометричний мембранний сенсор, здатний реагувати на сахарин. Цей сенсор заснований на використанні Aliquat 336S-сахаринат іонної-пари як електроактивного матеріалу, диспергованого в пластифікованому полівінілхлориді, використовуючи о-нітрофенілоктил ефір або диоктилфталат. Сенсор дає чутливий і селективний відгук у широкому діапазоні сахарину концентрації іонів і рН [15].

Іншим методом є потенціометричне визначення сахарину в дієтичних продуктах із використанням нітрату ртуті в якості титранту. У цьому методі пропонується швидка, точна і низька вартість методу визначення сахарину в дієтичних продуктах. Кілька зразків сахарину потенціометрично титрують розчином нітрату ртуті з використанням срібного дроту покритого металеву плівкою ртутів якості робочого електрода. Межа виявлення сахарину натрію становила 0,5 мг/мл і кращий вибір рН був від 2,0 до 3,5. Сахароза, глюкоза, аспартам, циклакат натрію, сорбіт, фруктоза, бензойна кислота, саліцилова кислота та лактоза не заважають виявленню навіть у значних кількостях. Неточності визначень у зв'язку з наявністю хлору або фосфат-іонів можуть бути усунені попередньою екстракцією розчинником цього підсолоджувача [16].

Ще одним потенціометричним методом визначення є кількісне визначення сахарину за допомогою селективної мембрани утвореної з піролу методом електрополімеризації. Мембрана електрохімічно підготовлена з використанням нержавіючої сталі в якості робочого електрода. Оптимізовані мембрани аналітично охарактеризовані за допомогою калібрувальної кривої, межа виявлення була знайдена і дорівнювала $3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л і кількісні обмеження були виявлені між $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л і більше 1 моль/л. Селективність мембран оцінюється для різних неорганічних аніонів, в результаті чого коефіцієнти селективності є такими: рК сахаринату, цитрату 3,4, рК сахаринату, $\text{HPO}_4^{2-} = 3,4$. Ці результати показують достатню продуктивність пропонованої мембраною поліпіролу, тому його можна розглядати як альтернативу традиційним аналітичним методам прямого кількісного визначення сахарину в різних зразках [17].

В останні роки спостерігають розвиток потенціометричного сенсора для визначення сахарину в порошках чаю, дієтичних безалкогольних напоях і дієтичних полуничних вареннях. Графітовий електрод має широкий лінійний динамічний діапазон від $5,0 \cdot 10^{-7}$ і $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л з межею виявлення $3,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Значення потенціалу не залежить від рН розчину в діапазоні рН 3,0-9,0. Електрод легко побудувати при відносно низькій вартості з швидким часом відгуку (протягом 10-30с) і він може бути використаний протягом 10 місяців без істотної зміни своїх характеристик. Запропонований сенсор має хорошу селективність з ряду інших аніонів (карбоксилат й неорганічних аніонів). Метод потенціометричного датчика був успішно застосований для визначення сахарину в реальних зразках їжі, тобто, в порошках чаю, дієтичних безалкогольних напоях і дієтичних полуничних вареннях [18].

Потенціометричне визначення сахарину в комерційному використанні штучних підсолоджувачів за допомогою срібного електроду є простим, точним, швидким і недорогим методом потенціометричного визначення сахарину. Сахарин, присутній в декількох зразках штучних підсолоджувачах, потенціометрично титрують аргентум нітратом з використанням срібного дроту, як індикаторний електрод, який з'єднаний з титрувальним приладом. Краще значення рН буде від 3,0 до 3,5 і межа виявлення сахарину натрію становить 2,5 мг/мл. Речовини, які зазвичай перебувають разом з сахарином в деяких комерційних штучних підсолоджувачах, такі як мальтодекстрин, глюкоза, сахароза, фруктоза, аспартам, цикламат, кофеїн, сорбіт, лактоза, нітрати, метил- і н-пропіл-п-гідроксибензоат, бензойна, лимонна і аскорбінова кислоти не заважають навіть в значних кількостях (наприклад, 20-ти кратному надлишку по відношенню до сахарину). Хлорид іон заважає визначенню, коли він присутній в концентрації більше 10мг/л; ця перешкода виводиться з попереднім видобутком цукру з водного середовища етилацетату [19].

Також досить цікавим є метод потенціометричного визначення сахарину в дієтичних продуктах, використовуючи покриті вуглецем іон-селективні електроди. Кілька основних барвників, такі як діамантовий зелений, кристалічний фіолетовий, малахітовий зелений, метиленовий синій, родамін В, толуїдиновий синій О були використані при підготовці електродів, як аніон-обмінник. З них тільки електроди побудовані толуїдиновим синім О, метиленовим синім, фіолетовим кристалічним і родаміну В представлені хорошими відгуками.

Експериментально визначений кращий електрод 5:30:65 % (асоціат толуїдинового синього з сахаринат іоном) / дибутилфталат / полівініл хлорид, відповідно. Цей електрод показує нернстівську відповідь в діапазоні концентрацій сахарину з $8,1 \cdot 10^{-5}$ до $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, межу виявлення $6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, хорошу вибірковість, точність і корисного життя принаймні дев'ять місяців (більше тисячі визначень для кожної полімерної мембрани) при зниженні на 5 % від їх початкового потенціометричного відгуку при рН = 2,5 (McIlvaine буфера). Сахароза, глюкоза, фруктоза, аспартам, цикламат, сорбіт, лактоза, бензойна кислота, лимонна кислота, фумарева кислота, аскорбінова кислота, фосфати, нітрати і хлориди не заважають навіть у значних кількостях [20].

ПРИГОТУВАННЯ ВИХІДНИХ РОЗЧИНІВ ТА РЕАКТИВІВ

Для дослідження використовували розчин сахарину концентрацією 0,01 моль/л, який готували розчиненням 0,91595 г сухої речовини у 50 мл гарячої дистильованої води та спирті, так як сахарин має погану розчинність в холодній воді (1:250).

СИНТЕЗ ІОННИХ АСОЦІАТІВ САХАРИНУ

Основні компоненти іон-селективного електроду (ICE) – іонні асоціати сахарину з катіонними барвниками були синтезовані за чітко визначеною методикою. В експерименті використовували такі барвники як метиленовий голубий, метиловий зелений, метиловий фіолетовий, кристалічний фіолетовий, малахітовий зелений (рис. 3 – 7) відповідно.

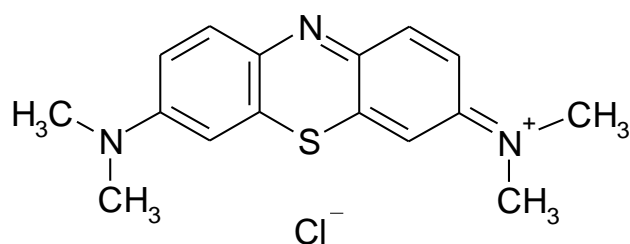


Рис. 3. Метиленовий голубий

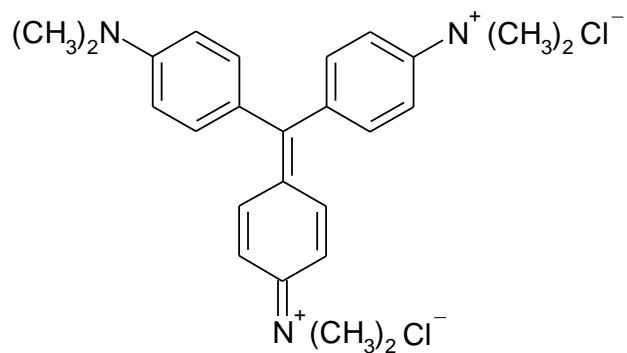


Рис. 4. Метилловий зелений

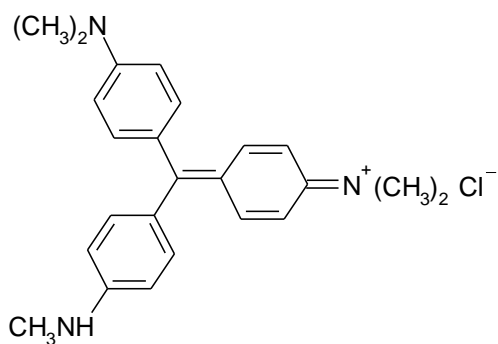


Рис. 5. Метилловий фіолетовий

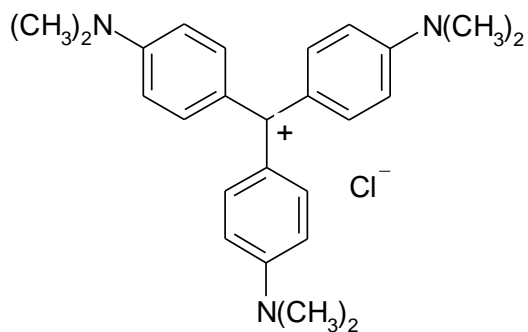


Рис. 6. Кристалічний фіолетовий

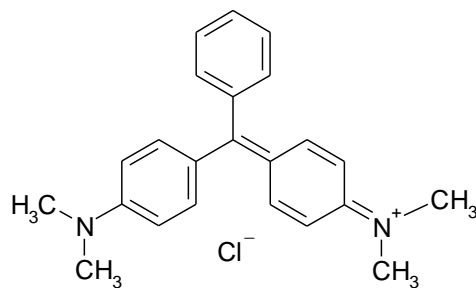


Рис. 7. Малахітовий зелений

Для приготування розчину барвників концентрацією 0,01 моль/л брали наважки сухих речовин: метиленовий голубий 0,18695 г, метиловий зелений 0,30439 г, метиловий фіолетовий 0,19675 г, кристалічний фіолетовий 0,28475 г, малахітовий зелений 0,22025 г відповідно, і розчиняли у невеликій кількості спирту і доводили дистильованою водою до мітки 50 мл.

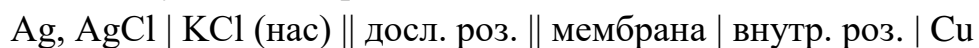
До розчину сахарину краплями по скляній паличці додавали розчин барвника (операцію проводили для кожного барвника). Дану реакційну суміш залишили відстоятись добу. Після чого фільтрували на фільтрі Шотта, промивали дистильованою водою і сушили на повітрі.

ПРИГОТУВАННЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНОЇ МЕМБРАНИ, СТАНДАРТНИХ РОЗЧИНІВ ТА ВИКОРИСТАНА АПАРАТУРА

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [24]. Загальновизнаним є метод отримання пластифікованих мембран Муді, Оке, Томаса [25; 26; 27], згідно з яким електродоактивні речовини ретельно перемішують із ПВХ, розчиненого в циклогексанові (ЦГН) або тетрагідрофурані (ТГФ), із наступним випаровуванням розчинника у скляному кільці. Зважували ПВХ, відповідну кількість виділеного ІА, а потім суміш ретельно перемішували в фарфоровому тиглі для гомогенізації. Після цього вводили пластифікатор, розчинник пластифікатора – ЦГН або ТГФ. Отриманий розчин переносили у скляну круглу форму діаметром 2,5 см та сушили на повітрі протягом 1 – 2 доби. При висиханні розчину одержували щільну пластичну плівку.

Для виготовлення класичного мембранного електрода після випаровування розчинника з одержаних плівок різцем для гумових корків вирізали диски діаметром 0,5 – 1,0 см і приклеювали їх до торця полівінілхлоридної трубки 10 % розчином ПВХ у ЦГН. Трубку заповнювали відповідним концентрованим стандартним розчином та занурювали в нього мідну дротину. Після цього електрод можна використовувати для дослідження.

Потенціометричне вимірювання проводили на іонімірі І-160, як електрод порівняння використовували хлор срібний електрод ЭВЛ-1МЗ при кімнатній температурі $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Під час вимірювання користувалися класичною схемою будови електрохімічного кола:



Залежність потенціалу електроду від концентрації сахарину досліджували у розчинах з концентраціями останнього $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М. Внутрішній розчин порівняння ІСЕ містить 0,1 М розчин NaCl. Всі розчини готували з використанням 0,1 М розчину NaCl, як фонового електроліту.

Стандартні розчини готували розчиненням 0,91595 г сахарину в 50 мл дистильованої води (розчин 10^{-1} М) із додаванням спирту при нагріванні. В колбу на 50 мл відбирали 5 мл початкового розчину і доводимо до мітки 0,1 М розчином NaCl. Шляхом поступового розведення отримали серію стандартних розчинів в діапазоні концентрацій $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М.

ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ СКЛАДУ САХАРИН-СЕЛЕКТИВНИХ МЕМБРАН

Як відомо, чутливість мембрани ІСЕ по відношенню до органічного аніону визначається природою та концентрацією використаних у мембрані електродоактивної речовини (ЕАР) і пластифікатора, а також природою полімерної матриці. В даному розділі описано дослідження впливу складу мембрани (вмісту ЕАР та вмісту пластифікатора), рН середовища, часу відклику на основні електрохімічні характеристики ІСЕ.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ПЛАСТИФІКАТОРА

Із літературних джерел відомо, що значний вплив на поведінку ІСЕ та на їх чутливість має природа пластифікатора [28; 29].

Для визначення цього впливу було виготовлено однотипні полівінілхлоридні мембрани пластифіковані дибутилфталатом (ДФФ), диоктилфталатом (ДОФ), диетилфталатом (ДЕФ), дибутилсебацінатом (ДБС), трикрезилфосфатом (ТКФ). При цьому вміст ЕАР складав 7%, пластифікатора – 59%, ПВХ – 34% , фон – 0,1 М NaCl; 0,5мл ТГФ.

Послідовно вимірювали потенціали ІСЕ в розчинах з концентраціями сахарину $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М. Вимірювання проводили починаючи із розчина найменшої концентрації. За одержаними даними будували графіки залежності $E = pC_{\text{сахарину}}$ ($pC = - \lg C = 8; 7; 6; 5; 4; 3; 2; 1$). Користуючись отриманими залежностями, визначили крутизну, лінійність та межу виявлення електродної функції.

Чутливість мембран ІСЕ щодо сахарину оцінюють по межі виявлення – найменшій концентрації цього іону, яку можна визначити

за допомогою даного електроду.

Залежність потенціалу від концентрації сахарину наведені на рис. 8. та рис.9.

Зведені дані впливу природи пластифікатора мембранних сенсорів на основні електрохімічні характеристики ІСЕ подано у таблиці 2.

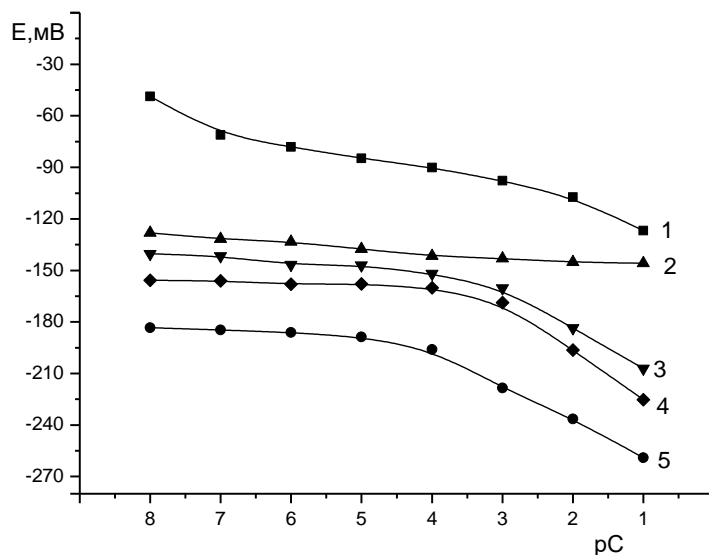


Рис.8. Вплив природи пластифікатора на калібрувальні залежності сахарин-селективних електродів; мембрана на основі ІА із кристалічним фіолетовим. 1 – ДБС, 2 – ДЕФ, 3 – ДБФ, 4 – ТКФ, 5 – ДОФ.

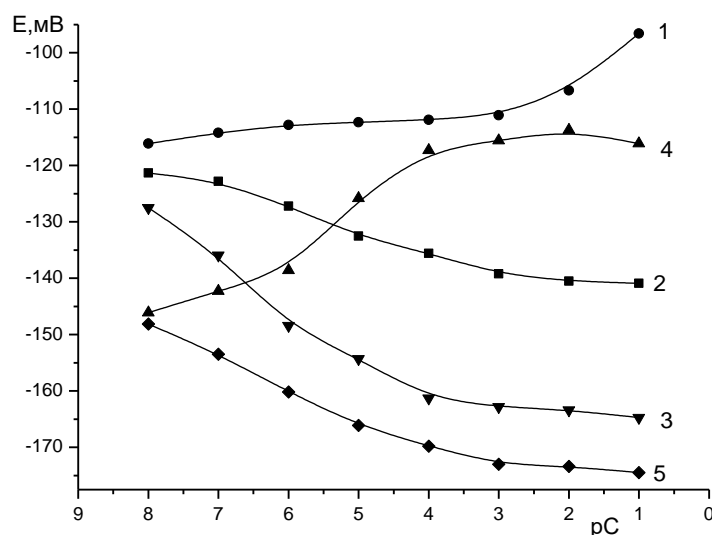


Рис.9. Вплив природи пластифікатора на калібрувальні залежності сахарин-селективних електродів; мембрана на основі ІА із малахітовим зеленим. 1 – ДОФ, 2 – ДБС, 3 – ДБФ, 4 – ДЕФ, 5 – ТКФ

Таблиця 2.

Вплив природи пластифікатора на основні електрохімічні характеристики ІСЕ на основі ІА з кристалічним фіолетовим

<i>Пластифікатор</i>	<i>S, мВ/рС</i>	<i>a, моль/л</i>	<i>C_{мін}, моль/л</i>
ДБС	–	–	–
ДБФ	23,1	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$6,03 \cdot 10^{-4}$
ДЕФ	–	–	–
ДОФ	22,1	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-5}$	$5,47 \cdot 10^{-5}$
ТКФ	28,5	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$7,91 \cdot 10^{-4}$

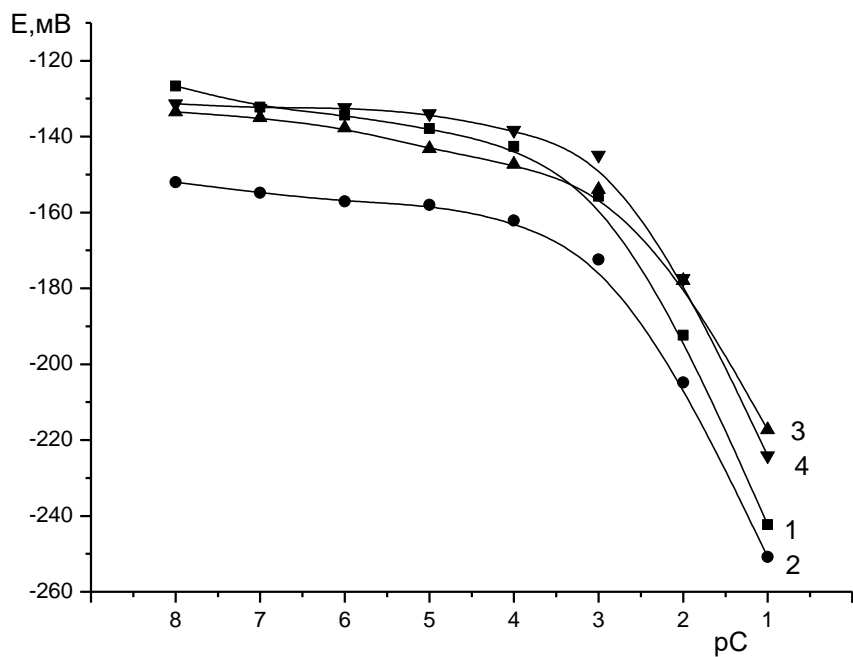
З таблиці 2. видно, що найкращими електродними характеристиками щодо крутизни та межі виявлення для визначення сахарину володіють мембрани пластифіковані ДОФ та ТКФ, причому, числове значення електродної функції для них 22,1 мВ/рС та 28,5 мВ/рС, а межа виявлення $5,47 \cdot 10^{-5}$ моль/л та $7,91 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно. Гіршими властивостями володіє мембрана пластифікована ДБФ, для якої крутизна електродної функцій досягає близько 23,2 мВ/рС, а межа виявлення $6,03 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Що ж стосується інших мембран пластифікованих ДБС та ДЕФ, то вони не дають електродної функції.

Тому на основі одержаних даних для подальших досліджень було обрано ІА на основі кристалічного фіолетового пластифікований ТКФ та ДОФ, так як ІА із малахітовим зеленим не дає задовільних характеристик. Це можна спостерігати на рис. 10.

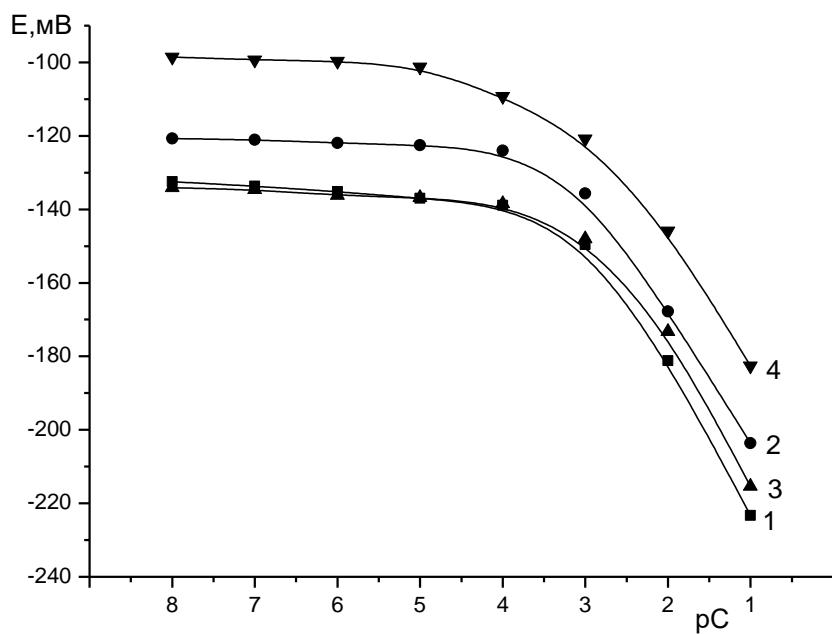
ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ ЕЛЕКТРОДОАКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ

На електродні характеристики ІСЕ істотно впливає концентрація ЕАР у мембрані. Для того, щоб судити про оптимальний вміст ЕАР в мембранах, було знято градувальні криві досліджуваних мембран із різним вмістом ЕАР із двома пластифікаторами ТКФ та ДОФ. Вміст ЕАР становив 5%, 7%, 12%, 15%, при цьому вміст пластифікатора ТКФ та ДОФ складав 59%, ПВХ – 34%. Градувальні криві представлені на рис. 10.

Зведені данні про вплив кількості ЕАР на основні характеристики електрода (крутизна електродної функції, межа визначення та лінійність) наведені в таблиці 3.



(a)



(б)

Рис.10. Вплив кількості ЕАР на калібрувальні залежності ІСЕ;
 (а) – пластифікатор ТКФ, (б) – пластифікатор ДОФ
 Вміст ЕАР: 1 – 5%, 2 – 7%, 3 – 12%, 4 – 15%

Таблиця 3.

Вплив кількості ЕАР на основні електрохімічні характеристики ІСЕ на основі ІА з кристалічним фіолетовим

Пластифікатор	Вміст ЕАР, %	S, мВ/рС	a, моль/л	C _{min} , моль/л
ТКФ	5	43,5	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$9,77 \cdot 10^{-4}$
	7	39,2	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$9,33 \cdot 10^{-4}$
	12	31,5	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$
	15	40,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$
ДОФ	5	37,5	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$9,79 \cdot 10^{-4}$
	7	37,6	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$6,11 \cdot 10^{-4}$
	12	43,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$
	15	31,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$3,37 \cdot 10^{-4}$

З таблиці 3 видно, що вміст ЕАР 5–7% з ДОФ практично не впливає на крутизну електродної функції, а також на чутливість визначення сахарину. Проте відразу помітна різниця в поведінці електродів мембрани яких містять понад 7% ЕАР, крутизна електродної функції збільшується. Мембрани з концентрацією ЕАР понад 12% втрачають крутизну електродної функції, а також за своїми фізичними властивостями є жорсткішими, твердішими та мало придатними для використання. Що стосується мембран пластифікованих ТКФ можна сказати, що оптимальний вміст ЕАР становить 5-7% .

ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ ПЛАСТИФІКАТОРА

На електродні характеристики ІСЕ також впливає вміст пластифікатора у мембрані. Для того, щоб зробити висновки про оптимальний вміст пластифікатора в мембранах, було виготовлено мембрани із різним вмістом пластифікатора ДОФ та ТКФ. Після проведених вимірювань отримали градувальні криві, які подані на рис.11.

Вміст пластифікатора відповідно становив 35%, 45%, 55%, 65%, при цьому вміст ЕАР складав 10%, ПВХ – 34%.

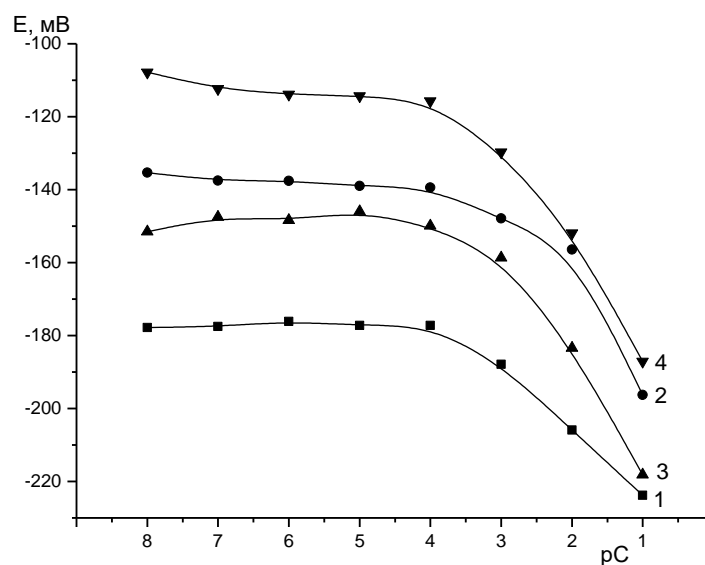
Зведені данні про вплив кількості пластифікатора на основні характеристики електрода (крутизна електродної функції, межі визначення та лінійність) наведені в таблиці 4.

З таблиці 4 видно, що кращими електрохімічними характеристиками володіють електроди пластифіковані ТКФ. Крутизна електродної функції лежить в межах 18-40 мВ/рС. Виявляється, що оптимальний вміст пластифікатора 65% ТКФ. Крутизна електродної функції та межа виявлення становить 30,9 мВ/рС та $6,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно. Отже, для подальших досліджень було обрано електрод з вмістом ТКФ 65% на основі ІА з кристалічним фіолетовим.

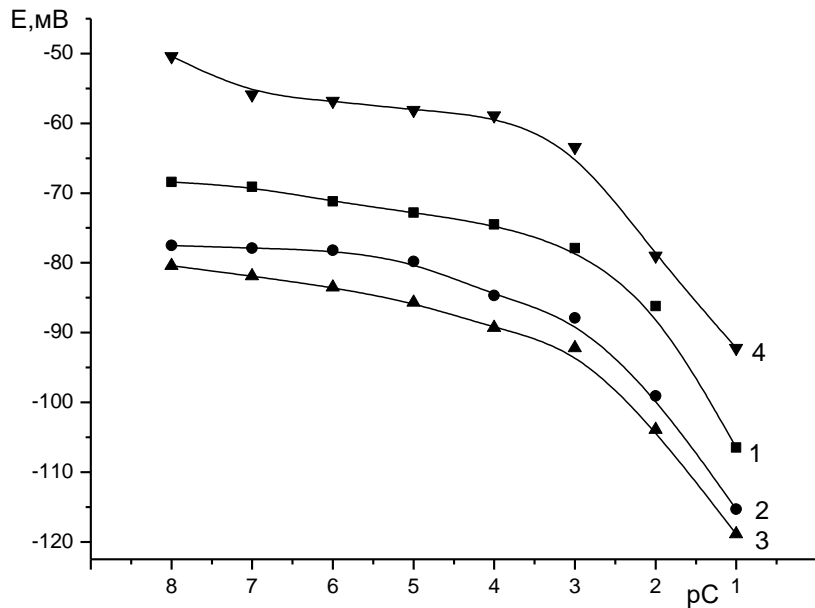
Таблиця 4

Вплив кількості пластифікатора на основні електрохімічні характеристики ІСЕ на основі ІА з кристалічним фіолетовим

Пластифікатор	Вміст, %	S, мВ/рС	a, моль/л	C_{min} , моль/л
ТКФ	35	18,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{-4}$
	45	29,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$7,58 \cdot 10^{-4}$
	55	39,6	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$3,98 \cdot 10^{-3}$
	65	30,9	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$6,67 \cdot 10^{-4}$
ДОФ	35	20,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$4,33 \cdot 10^{-3}$
	45	14,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$4,36 \cdot 10^{-4}$
	55	13,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
	65	14,5	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$4,57 \cdot 10^{-4}$



(a)



(б)

Рис.11. Вплив кількості пластифікатора на градувальні залежності ІСЕ; (а) – мембрана пластифікована ТКФ, (б) – мембрана пластифікована ДОФ

Вміст пластифікатора: 1 – 35%, 2 – 45%, 3 – 55%, 4 – 65%

ВИБІР ОПТИМАЛЬНОЇ КІЛЬКОСТІ ЕЛЕКТРОДОАКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ ДЛЯ МЕМБРАНИ ІЗ 65% ТКФ

У попередніх дослідженнях дійшли до висновку, що найкращими електрохімічними властивостями володіє електрод з ІА сахарину з кристалічним фіолетовим пластифікованим ТКФ, причому вміст останнього становить 65%. Для встановлення оптимального вмісту ЕАР для електрода із 65% ТКФ, було синтезовано мембрани із наступним вмістом ЕАР 5%, 7%, 10%, 12%, 15%. Після проведених вимірювань отримали градувальні криві, які подані на рис.12.

Зведені данні залежності значень електродної функції, лінійності та межі виявлення від вмісту ЕАР зі сталим вмістом ТКФ (65%) подано в таблиці 5. З таблиці 5 видно, що вміст ЕАР 5– 12% практично не впливає на крутизну електродної функції, яка коливається в межах від 70 до 80 мВ/ρС та на межу виявлення, значення якої лежить в межах $2 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Що ж стосується електрода, мембрана якого містить понад 12% ЕАР, то бачимо, що межа виявлення є кращою – $3,55 \cdot 10^{-4}$ моль/л, але крутизна електродної функції різко зменшилась до 10.

Тому, проаналізувавши значення межі виявлення та крутизни електродної функції для електродів із вмістом ЕАР від 5% до 12% прийшли до висновку, що оптимальним вмістом ЕАР в електроді із ТКФ 65% становить 10%.

Таблиця 5.

Вплив вмісту ЕАР на основні електрохімічні характеристики ІСЕ пластифікованого 65% трикрезилфосфатом

Вміст ЕАР, %	S, мВ/рС	a, моль/л	C _{min} , моль/л
5	80,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-3}$
7	75,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-3}$
10	72,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$
12	73,0	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$
15	10,5	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$

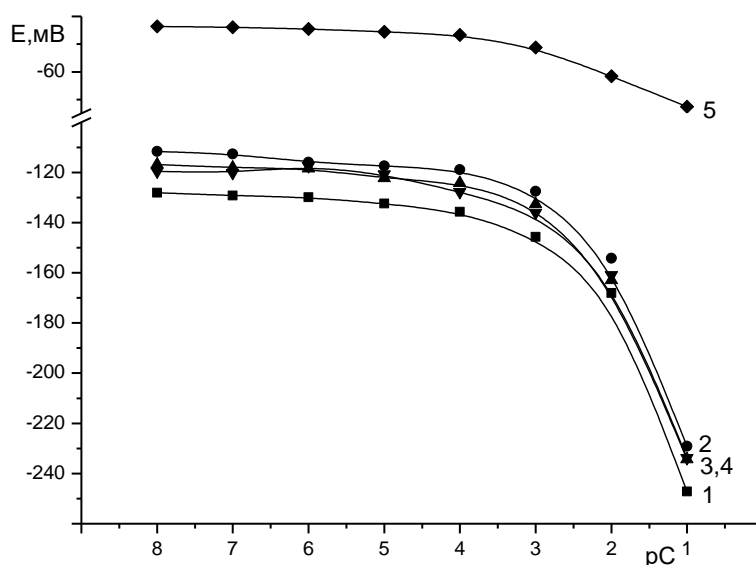


Рис.12. Вплив кількості ЕАР на градувальні залежності ІСЕ із вмістом ТКФ 65%

Вміст ЕАР: 1 – 5%, 2 – 7%, 3 – 10%, 4 – 12%, 5 – 15%

На підставі усіх попередніх досліджень можна зробити висновок, що найкращим електродом для практичного визначення сахарину в будь-якій пробі буде електрод на основі ІА з кристалічним фіолетовим, пластифікований ТКФ, вміст якого становить 65%, вміст ЕАР 10%, ПВХ 34%.

ВПЛИВ рН РОЗЧИНУ НА РОБОТУ ІОН-СЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДУ

Фактором, який найбільше впливає на функціонування практично всіх ІСЕ є кислотність середовища, яку оцінюють значенням рН. Причиною цього є хімічні процеси між компонентами мембран, визначуваною речовиною та іонами H_3O^+ або OH^- . В інструкції з використання ІСЕ обов'язково вказуються діапазони рН для нормальної роботи електрода.

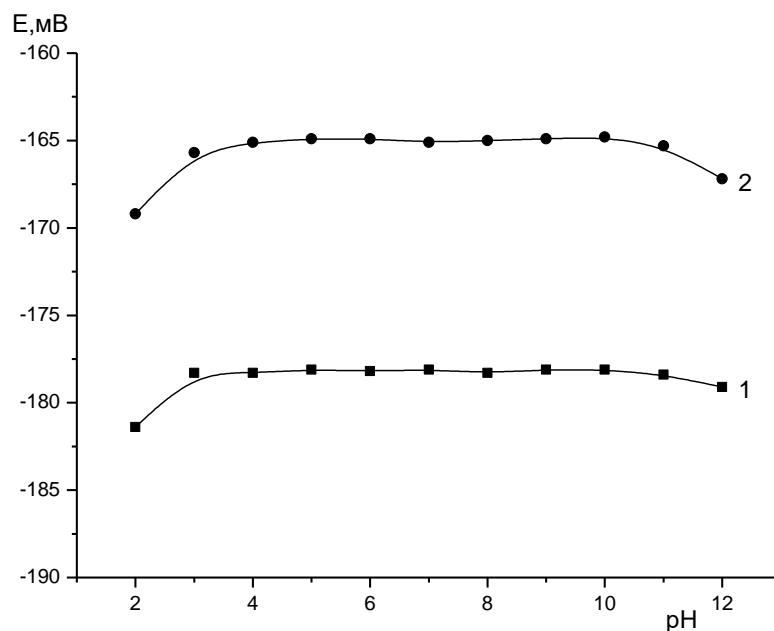


Рис.13. Вплив рН розчину на роботу сенсора
1 – рС=2, 2 – рС=3

Для дослідження впливу величини рН на основні електродні характеристики ІСЕ на основі ІА із кристалічним фіолетовим було приготовлено універсальні буферні суміші в інтервалі рН = 2-12 з кроком 1, розчини сахарину з концентраціями $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л і $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л і зафіксовано значення потенціалу в розчинах із різним рН. Результати дослідження зображено на рис. 13.

Електрод: 10 % ЕАР (ІА сахарину із кристалічним фіолетовим), 65 % ТКФ. Із рисунку видно, що нахил градувальних кривих зберігає постійне значення в інтервалі рН 3 – 11, це свідчить про те, що іон-селективні електроди на основі іонних асоціатів сахарину з кристалічним фіолетовим працюють у досить широких межах кислотності середовища.

СЕЛЕКТИВНІСТЬ РОЗРОБЛЕНИХ СЕНСОРІВ

Вагомим фактором, що впливає на електродні характеристики електроду є селективність, яка характеризує можливість визначення необхідного компонента в присутності інших. Селективність розробленого сенсору визначали методом окремих розчинів. Була досліджена селективність по відношенню до органічних і неорганічних іонами. Результати зображені на рис. 14.

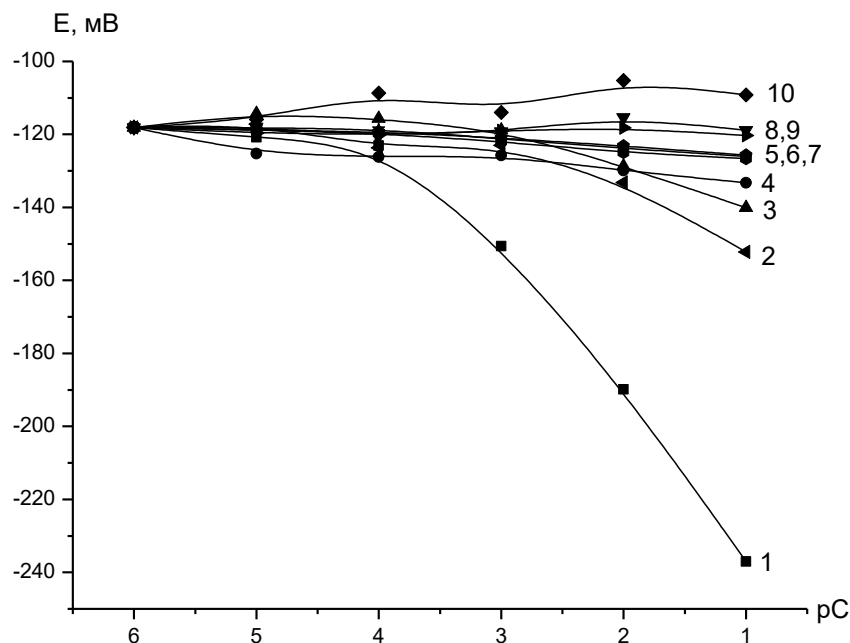


Рис. 14. Селективність електроду з ІА на основі кристалічного фіолетового: 1 – ЕРС розробленого сенсору, 2 – PO_4^{3-} , 3 – Br^- , 4 – Cl^- , 5 – бензоат-іон ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$), 6 – саліцилати-іон ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$), 7 – цитрат-іон ($\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COO}^-)_3$), 8 – NO_3^- , 9 – SCN^- , 10 – SO_4^{2-}

Із графіка добре видно, що такі неорганічні іони як Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SCN^- та деякі органічні іони такі як бензоат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$), саліцилат ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$) та цитрат ($\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COO}^-)_3$) не впливають на визначення сахарину.

АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ СЕНСОРІВ

Визначення сахарину з використанням сенсору на основі ІА здійснюється за лічені секунди. Вони дають змогу специфічно й якісно визначати сахарин у присутності багатьох неорганічних іонів та органічних речовин. Зазвичай сахарин використовують як заміник цукру

у солодких водах, тому для дослідження було обрано два різних зразка. Зразок №1 – «Фрукт. Лимонад», виробник ТОВ «Аквапласт» м.Дніпропетровськ Україна та зразок №2 – «Чудо-сад. Байкал», виробник ТОВ-Підприємство «Ізумруд ЛТД» м.Кременчук Україна.

Мембранний електрод, використаний як індикаторний для визначення вмісту сахарину у даних зразках, містить 10% ІА сахарину на основі кристалічного фіолетового, пластифікований 65% ТКФ. Визначення можна проводити в присутності неорганічних іонів, а також лимонної кислоти та бензоату натрію, які також присутні в складі даних солодких вод.

Хід дослідження. Відбирають 50 мл проби, занурюють мембранний електрод та хлорсрібний електрод порівняння. Вимірюють потенціал індикаторного мембранного електрода. Вміст сахарину знаходять за методом градувального графіка, побудованого за аналогічних умов. Дослідження проводимо аналогічно для другого зразка. Результати досліджень представлені в таблиці 6.

Таблиця 6.

Концентрація сахарину в досліджуваних солодких водах

Номер зразка	Назва продукту	Виробник	Знайдений вміст сахарину
1	«Фрукт. Лимонад»	ТОВ «Аквапласт» м.Дніпропетровськ Україна	$2,29 \cdot 10^{-3}$ моль/л
2	«Чудо-сад. Байкал»	ТОВ-Підприємство «Ізумруд ЛТД» м.Кременчук Україна.	$2,14 \cdot 10^{-2}$ моль/л

ЛІТЕРАТУРА:

1. Вікіпедія: [сайт]. URL: <http://uk.wikipedia.org/wiki/Підсолоджувачі>.
2. Продукты пищевые. Определение ацесульфамата калия, аспартама и сахарина. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (EN 12856:1999, IDT) : ГОСТ Р EN 12856-2010 Группа Н09. – [Чинний від 2012-01-01]. – М. : Национальный стандарт Российской Федерации, 2012. – 27 с.
3. Пашинова О.В. Визначення штучного підсолоджувача аспартам (харчова добавка Е-951) методом прямої потенціометрії / О.В.

- Пашинова, В.И. Ткач // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – №3. – С. 143 – 152.
4. Напитки безалкогольные. Методы определения аспартама, сахарина, кофеина и бензоата натрия. ГОСТ 30059 – 93. – [Чинний від 1996-01-01]. – М. : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1996. – 8 с.
 5. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище : Р 4.1.1672—03. – Изд. офиц. – М: Минздрав России : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – IV, 241 с.
 6. Напитки алкогольные и безалкогольные. Определение кофеина, аскорбиновой кислоты и ее солей, консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза. ГОСТ Р 53193-2008. – [Чинний від 2008-12-18]. – М. : Стандартинформ, 2010. – 15 с.
 7. Захарова А.М. Определение органических кислот, углеводов и подсластителей в пищевых продуктах и биологически активных добавках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / А.М. Захарова, Л.А. Карцова, И.Л. Гринштейн // Аналитика и контроль. – 2013. – №2. – С. 204 – 210.
 8. Livejournal: [сайт]. URL: <http://flavorchemist.livejournal.com/67819.html>.
 9. Крутошинова А. Природные и синтетические сладкие вещества / А. Крутошникова, М. Угер; пер. с словац. С.С. Злотский. – М. : Мир, 1988. – 120 с.
 10. Вікіпедія: [сайт]. URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Saccharin>.
 11. Полюдек-Фабини Р. Органический анализ: руководство по анализу органических соединений, в том числе лекарственных веществ / Р. Полюдек-Фабини, Т. Бейрих; пер. с нем. А.Б. Томчин. – Л. : Химия, 1981. – 622 с.
 12. A simple turbidimetric flow injection system for saccharin determination in sweetener products / [Camila Bitencourt Mendes, Emiliane Pereira Laignier, Maisa Ribeiro Pereira Lima Brigagão, atc] // Chemical Papers. – 2010. – № 3. – С. 285 – 293
 13. Atle Hannisdal. Differential pulse polarographic determination of the artificial sweeteners acesulfame-K and saccharin in beverages / Atle Hannisdal, Knut H. Schroder // Electroanalysis. – 1993. – № 2. – С. 183 – 185.

14. Кремко Л.М. Методика выполнения измерений концентраций сахараина натрия в безалкогольных напитках методом ионной хроматографии: Методические указания / Л.М. Кремко, В.И. Синицина, Т.М. Скирденко. – М. : БелНИСГИ, 1999. – 12 с.
15. Potentiometric Membrane Sensor for Determination of Saccharin / Mohamed A.F. Elmosallamy, Mohamed M. Ghoneim, Hamada M. A. Killa and Amr L. Saber // *Microchim Acta*. – Vol. 151, 2005. – P. 109-113.
16. Potentiometric determination of saccharin in dietary products using mercurous nitrate as titrant / Orlando Fatibello Fo , Antonio José Moraes, Guarita dos Santos // *Talanta*. – Vol. 40, Issue 5, 1993. – P. 737-740.
17. Potentiometric quantification of saccharin by using a selective membrane formed by pyrrole electropolymerization / Giaan A. Álvarez-Romero, Sandy M. Lozada-Ascencio, José Antonio Rodríguez-Ávila, Carlos Andrés Galán-Vidal, María Elena Páez-Hernández // *Food Chemistry*. – Vol. 120, Issue 4, 2010.– P. 1250-1254.
18. Development of a potentiometric sensor for the determination of saccharin in instant tea powders, diet soft drinks and strawberry dietetic jam / Alberto O. Santini, Sahra C. Lemos, Helena R. Pezza, João Carloni-Filho, Leonardo Pezza // *Microchemical Journal*. – Vol. 90, Issue 2, 2008. – P. 124-128.
19. Potentiometric determination of saccharin in commercial artificial sweeteners using a silver electrode / João Carloni Filho, Alberto Oppermann Santini, Ana Lúcia M Nasser, Helena Redigolo Pezza, José Eduardo de Oliveira, Cristo Bladimiro Melios, Leonardo Pezza // *Food Chemistry*. – Vol. 83, Issue 2, 2003. – P. 297-301.
20. Potentiometric Determination of saccharin in Dietary Products Using a Coated-carbon Rod Ion-selective Electrode / Orlando Fatibello-Filho, Clezio Aniceto // *Analytical Letters*. – Vol. 30, Issue 9, 1997. – P. 1653-1666.
21. Аналитическая химия: Методические указания и контрольные задания для студентов II курса заочного отделения фармацевтического факультета. / Сост. Е.С. Дмитриева, Г.М. Алексеева, И.Ю. Мамелькина, К.И. Яковлев, В.Ф. Апраксин, В.Е. Титов. – СПб.: Изд-во СПХФА, 2011. – 118 с.
22. Determine the selectivity coefficient of the electrode / Brown D.K., Parker A.G. // *Analyst*. – V. 105, № 1257, 1980. – P. 1208.
23. Coleman Instruments: USA 60521 – Oakbrook, York Rd, 2000. – 94 p.

24. Камман К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М.: Мир, 1980. – 283 с.
25. Davies I. E. W. Nitrate ionselective electrodes based on poly(vinylchloride) matrix membranes / I. E. W. Davies, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // *Analyst.* – 1972. – Vol. 71. – P. 87 – 94.
26. Moody G. C. A calcium-sensitive electrode based on a liquid ionex changer in a poly(vinyl-chloride) matrix / G. C. Moody, R. B. Oke, I. D. R. Thomas // *Analyst.* – 1970. – Vol. 95. – P. 910 – 914.
27. Hiiro K. A chlorate ion-selective electrode based on poly(vinylchloride) matrix membrane / K. Hiiro, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // *Talanta.* – 1975, – Vol. 22. – P. 918 – 919.
28. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / В. Морф. – М.: Мир, 1985. – 280 с.
29. Корыта И. Ионоселективные электроды / И. Корыта, К. Шулик. – М.: Мир, 1989. – 267 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
РОЗДІЛ 1. ВИДАЛЕННЯ СПОЛУК АРСЕНУ ІЗ ВОДИ В ПРОЦЕСІ ГІБРИДНОЇ ОБРОБКИ: ВУФ-УФ/НАНОФІЛЬТРАЦІЯ <i>Мельник Людмила</i>	4
РОЗДІЛ 2. ЗНЕЗАРАЖЕННЯ <i>Candida albicans</i> У ВОДІ ЕКОЛОГІЧНО-БЕЗПЕЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ <i>Мельник Людмила, Саприкіна Марія, Олена Болгова</i>	18
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СПОЖИВАННЯ КИСНЮ, ВМІСТУ НІТРАТІВ, АМОНІЮ ТА ФОСФАТІВ НА ДИСПЕРСНО-ФАЗОВИЙ РОЗПОДІЛ ОРГАНІЧНИХ ЕКОТОКСИКАНТІВ У ПРИРОДНИХ ВОДНИХ СИСТЕМАХ <i>Горбань Максим, Мілюкін Михайло</i>	30
РОЗДІЛ 4. ОРГАНІЧНІ ЕКОТОКСИКАНТИ У ВОДНИХ СИСТЕМАХ УКРАЇНИ <i>Мілюкін Михайло</i>	47
РОЗДІЛ 5. МЕТОДИ ВИДАЛЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ З ВОД <i>Зуй Олег, Мазна Юлія</i>	62
РОЗДІЛ 6. ІДЕНТИФІКАЦІЯ, КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ТА ВИЯВЛЕННЯ ФАЛЬСИФІКАЦІЇ МОЛОКА <i>Корольчук С.І., Савчук Т.І.</i>	76
РОЗДІЛ 7. КВАЗПОТРІЙНІ СИСТЕМИ $Tl_2Se-Zn(Cd)Se-Si(Ge, Sn)Se_2$ <i>Селезень Андрій, Парасюк Олег, Юрченко Оксана, Піскач Людмила</i>	88
РОЗДІЛ 8. ХЕМОСЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ <i>Кормош Жолт, Юрченко Оксана, Горбатюк Наталія</i>	106
РОЗДІЛ 9. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПІДСОЛОДЖУВАЧІВ <i>Кормош Жолт, Юрченко Оксана, Горбатюк Наталія</i>	138

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Наукове видання

**СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ХІМІЇ,
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ТА ХІМІЧНОЇ ЕКОЛОГІЇ**

Монографія

Друкується в авторській редакції

Укладач: *О. М. Юрченко*

Формат 60x84 1/16. Обсяг 10,23 ум. друк. арк., 10,10 обл.-вид. арк.

Наклад 300 пр. Зам. 158. Видавець і виготовлювач – Вежа-Друк
(м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. +38 066-936-25-49)

Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення України
ДК № 4607 від 30.08.2013 р.



ISBN 978-966-940-519-7



9 789669 405197 >