



Lesya Ukrainka Volyn National University

**CURRENT PROBLEMS OF CHEMISTRY,
MATERIALS SCIENCE
AND ECOLOGY**

MONOGRAPH

**Lutsk
2022**

**Волинський національний університет
імені Лесі Українки**

**Актуальні проблеми хімії,
матеріалознавства та екології**

Монографія

**Луцьк
2022**

УДК 54+66+574+615
А 43

*Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Волинського національного
університету імені Лесі Українки
(протокол № 6 від 28 квітня 2022 року).*

Рецензенти:

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

Федосов Сергій Анатолійович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної фізики імені А. Свідзинського Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Фершал Максим Вікторович – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

А 43 Актуальні проблеми хімії, матеріалознавства та екології:
Монографія. – Луцьк: Волинський національний університет імені
Лесі Українки, 2022. – 272 с.

Монографія містить праці, у яких викладені результати наукових досліджень у галузях хімії, хімічної технології, матеріалознавства, екологічної безпеки і охорони навколишнього середовища.

Редакційна колегія: Кормош Ж.О., Юрченко О.М., Гулай Л.Д., Корольчук С.І., Савчук Т.І., Лавринюк З.В.

ISBN 978-966-600-735-6

УДК 54+66+574+615
©Волинський національний
університет імені Лесі Українки, 2022

CHAPTER 1

HEADSPACE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION

Vishnikin A.B., Tamen A.-E.

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Avenue, Dnipro, 49010, Ukraine

I. INTRODUCTION

In recent decades, many efforts have been made to reduce the negative impact of the sample preparation stage on the entire analytical procedure, since it is time-consuming, difficult to perform, multi-stage, poorly automated and negatively affects the precision of the analysis. As a result, sample preparation has long been regarded as the "Achilles' heel" of chemical analysis. Miniaturization, automation, high-throughput performance, online coupling with analytical equipment, and low-cost operation through extremely low or no solvent usage are all recent advances in sample preparation. Miniaturization has been a key factor in the pursuit of these objectives.

The review is devoted to the description of a new liquid-liquid microextraction technology developed in the last two decades called headspace liquid-liquid microextraction. The review is based both on the existing literature as well as on the own experience of the authors.

Despite the advances in the development of highly efficient analytical instrumentation for the end-point determination of analytes in pharmaceutical products, biological and environmental samples, sample pretreatment is typically necessary in order to extract, to isolate and to concentrate the analytes of interest from complex matrices because most of the analytical instruments cannot directly handle the matrix. A sample-preparation step is therefore commonly required.

The classic method of preparation of samples is liquid-liquid extraction (LLE). However, it takes a lot of time, labor-intensive and requires enormous quantities of costly and toxic high-purity solvents. Disadvantages such as solvent losses, complex equipment, large secondary wastes, extra operational costs for waste treatment, unsatisfactory enrichment factors, high time consumption, and difficulty in automation limit the application of these techniques.

Modern requirements for miniaturization and green chemistry have made it necessary to invent new techniques. In line with this trend, microextraction (ME) was introduced in the 1990s [1, 2]. Solvent microextraction is a form of solvent extraction with phase ratio values higher than 100. ME methods can generally be classified into solid-phase microextraction (SPME) and liquid-phase microextraction (LPME) approaches. These techniques are free from many of the disadvantages inherent to classical LLE. They use the smallest possible volume of organic solvent to achieve a high preconcentration ratio of 1000 times and more. This reduces the amount of waste generated. The microliter volumes of the extracting solvent fully meet the requirements of methods such as gas chromatography or capillary electrophoresis. The LPME techniques are faster and simpler than conventional methods. They also allow to reduce cost, sensitivity, and make more efficient separation from interfering substances. In addition, only one step of manipulation is necessary, therefore, problems of contamination and loss of analytes vanish.

II. SOLID-PHASE MICROEXTRACTION

SPME has several important advantages over traditional sample preparation techniques:

- it is a quick, easy, solvent-free, and sensitive method for the extraction of analytes;
- it is compatible with analyte separation and detection by gas chromatography and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection (HPLC-UV);
- it provides a linear analytical signal over a wide range of analyte concentrations;
- it has a small size, which is convenient for designing portable devices used in field sampling;
- it gives very consistent, quantifiable results at very low analyte concentrations;
- it is a relatively fast method and can be automated and coupled on-line to analytical instrumentation.

Although SPME fibers are becoming increasingly popular, they have a number of disadvantages, e.g.:

- relatively low recommended operating temperature (typically in the range 240–280 °C);
- their fragility and swelling in organic solvents, which severely limits their application in HPLC;
- fiber breakage;
- stripping of coatings;
- the bending and costs of needles; a single fiber costs more than \$100;
- a limited lifetime.

Although SPME uses much less solvent than LLE, the usage can still be regarded as significant and a further step is usually required to concentrate the extract to a small volume. SPME can be automated but this leads to complexity and additional cost.

III. CLASSIFICATION

It is interesting to note that despite of the situation in classical LLE, in the field of microextraction, generally accepted classification does not exist up to now (Fig. 1). At least two main explanations to this controversial fact can be proposed. First, the development of the microextraction methods is far from finishing. The ME is the young science and it is early to make final decision. Second, the chemical and physical processes lying in the base of the methods are so different and complex that it is sometimes difficult to find the joining ideas.

In LPME, extraction normally takes place into a small amount of a water-immiscible solvent (acceptor phase) from an aqueous sample containing analytes (donor phase). It can be divided into four main categories [3, 4]:

- (1) single-drop microextraction (SDME);
- (2) dispersive liquid–liquid microextraction (DLLME);
- (3) hollow-fiber microextraction (HF-LPME);
- (4) homogeneous liquid-phase microextraction.

In practice, there are two main approaches to performing SDME.:

- (1) direct immersion (DI)-SDME;
- (2) headspace (HS)-SDME

In DI-SDME, a drop of a water-immiscible solvent is suspended directly from the tip of a microsyringe needle immersed in the aqueous sample. Applications of DI-SDME are normally restricted to medium polarity, non-polar

analytes and those whose polarities can be reduced before the extraction. Furthermore, the organic solvents used for DI-SDME are immiscible with water.

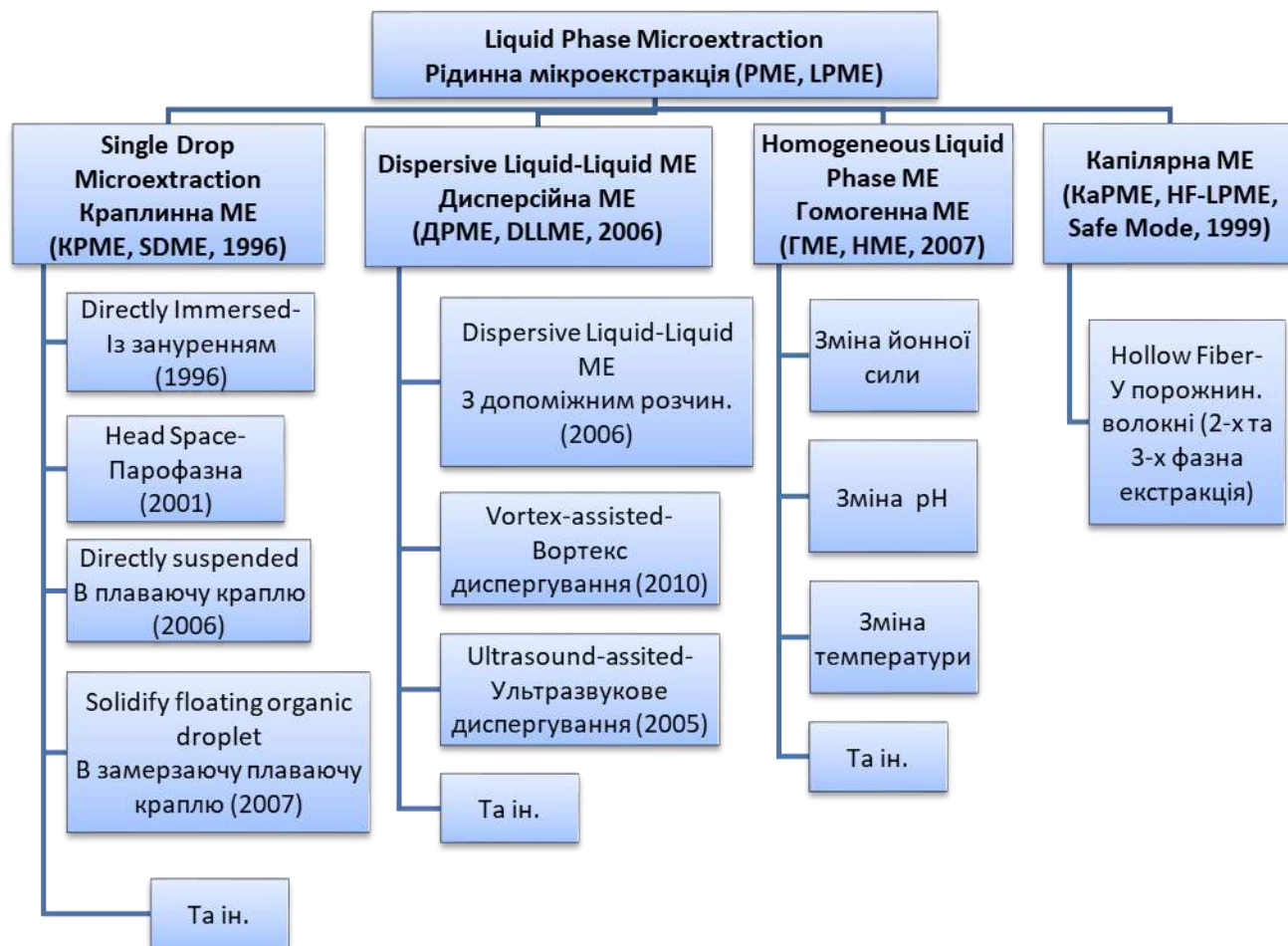


Fig. 1. Schematic representation of the LPME methods

In HS-SDME, a microdrop of appropriate solvent is placed in the headspace of the sample solution or in a flowing air sample stream to extract volatile analytes. HS-SDME has similar capabilities in terms of precision and speed of analysis to DI-SDME but has the advantage of a wider variety of solvents to choose from. Unlike to DI-SDME, water can be also used as the solvent in HS-SDME to extract volatile and water-soluble analytes. This significantly enhances the range of extractable analytes as well as the range of analytical methods that can be coupled to SDME. In addition, HS-SDME is found to provide excellent clean-up for samples with complicated matrices.

Another group of ME methods includes approaches in which an extracting solvent is preliminarily dispersed in the sample solution. The mass transfer rate is accelerated as the surface boundary increases significantly. Dispersion can be accomplished through the use of a combination of dispersing and extracting solvents (Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME), ultrasound (US-LPME), vortex mixing (VA-LPME), and other methods. The organic phase is usually collected by centrifugation. This operation lengthens and complicates the entire procedure.

IV. SINGLE-DROP MICROEXTRACTION

Single drop microextraction (SDME) was developed as a solvent-minimized sample pre-treatment procedure [5–8]. It is inexpensive, and since very little volume of extractant is used, toxic organic solvents are used in trace amounts.

SDME uses typically 1–3 μL of an organic solvent at the tip of a microsyringe (Fig. 2). SDME procedures are ordinarily performed as follows: a sample solution containing the target analyte and the necessary reagents (if required) are put into a vial containing a stir bar. The vial, sealed with a silicone rubber septum, is then placed on a magnetic stirrer while being kept at the desired temperature by a water bath. SDME is usually performed with a commercially available microsyringe, which needs to be rinsed several times with the extraction solvent before every extraction to prevent air bubble formation and the carry-over of compounds between extractions. The microsyringe is filled with extraction solvent; the microsyringe needle is then passed through the vial septum, and its tip is placed either above (headspace microextraction) or below (direct immersion microextraction) the surface of the solution. During the extraction, the syringe needle is held in position at a fixed depth with stands and clamps, and the plunger is pressed down so that the solvent forms a drop suspended from the tip of the needle. When the extraction is finished, the plunger is pulled back, causing the drop to then be retracted back into the microsyringe, and the needle is withdrawn from the sample vial. Finally, the needle tip is carefully cleaned, and the acceptor phase containing the target analytes is subjected to instrumental analysis.

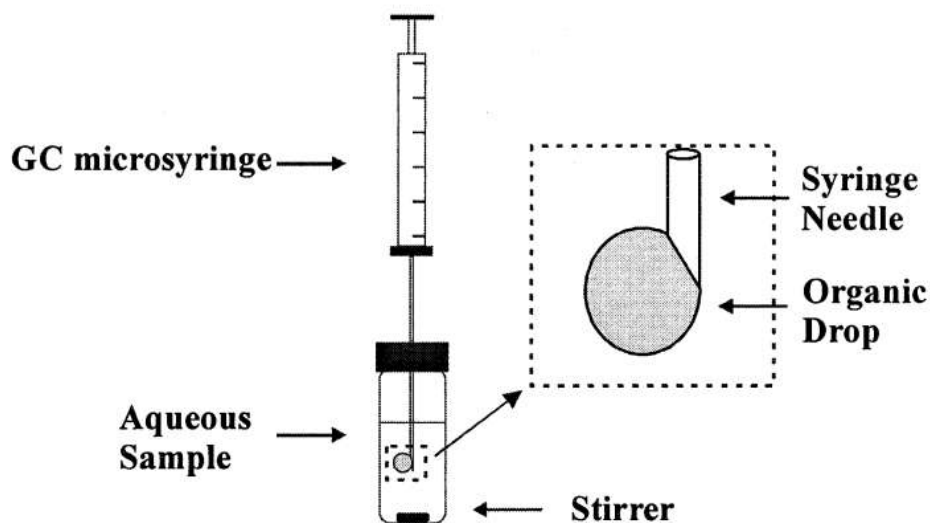


Fig. 2. Schematic representation of single-drop microextraction system, first introduced by Jeannot and Cantwell in 1997, where the microdrop is left suspended at the tip of a microsyringe

However, this technique has several disadvantages: if mixed too quickly, organic droplets may come off; air bubbles may form; extraction takes a long time and in many cases equilibrium cannot be reached after a long time.

Liu and Dasgupta [9] were the first to report a novel drop-in-drop system where a micro drop of a water-immiscible organic solvent ($1.3 \mu\text{L}$) was suspended in a larger aqueous drop. At the same time, Jeannot and Cantwell [10] introduced a new solvent microextraction technique, where a microdrop ($8 \mu\text{L}$) of organic solvent was left suspended at the end of a Teflon rod immersed in a stirred aqueous sample solution. After extraction for a certain time, the rod was removed from the sample solution and, with the help of a microsyringe, an aliquot of the organic drop was injected into a GC instrument for further analysis.

One disadvantage of above methods is that extraction and injection have to be performed separately, using different apparatus. To overcome this problem, Jeannot and Cantwell [11] suggested an alternative drop-based extraction technique. According to this revised protocol, microextraction was performed simply by suspending a $1 \mu\text{L}$ drop directly from the tip of a microsyringe needle immersed in a stirred aqueous solution. After extraction, the organic phase was withdrawn back into the microsyringe, and then the sample was injected into a GC system for further analysis. In this proposed method, the single device is used for extraction and injection, so the operation of microextraction is better.

V. HEADSPACE MICROEXTRACTION

HS mode of LPME [12, 13] distinguishes clearly from the other LPME methods. The analyte can be easily and totally separated from complex matrices using this technique. In the HS mode of LPME, phase separation and following transfer to the instrument are greatly simplified. Unlike many other types of LPME, the analyte can be extracted from the donor phase using both water-immiscible and water-miscible solvents. Application of HS-SDME is limited to volatile or semi-volatile analytes. One more disadvantage of this approach is that the separation process can take a long time. Compared to DI-SDME, it has similar sensitivity and speed of analysis, but the number of extractable analytes and the number of analytical methods in combination with SDME increases significantly. In HS-SDME, the extraction solvent can be chosen more freely, and there is no concern about solvent solubility in the sample. Both SPME and LPME in HS mode are comparable in terms of sensitivity, precision, and extraction time, but LPME outperforms SPME since it is low cost, less time consuming, and has no memory effects.

HS-SDME can only be used with volatile or semi-volatile analytes. One more disadvantage of this approach is that the separation process can take a long time. The sensitivity and analysis time is roughly equivalent to DI-SDME, but the number of analytes extractable and the number of analytical methods matched with SDME significantly increases. In HS-SDME, the extraction solvent can be chosen more freely, and there is no concern about solvent solubility in the sample. The sensitivity, precision, and extraction time of the SPME and LPME in the HS technique are significantly compared. Even so, LPME performs better SPME, because it is less expensive, takes less time, and has no memory effects.

The chemical reaction of the analyte in the solution under analysis with the appropriate reagent, transfer of the analyte from solution to the gas phase, diffusion of analyte molecules to the extractant, absorption, and finally chemical reaction in the extractant solution are some of the steps that may be involved in HS-LPME. As a result, in order to achieve the best analytical characteristics, the determination can take a long time, even though the preconcentration can often be completed in just a few minutes.

This disadvantage is fully or partially offset by other advantages of the approach. The release of the substance from the solution or solid phase and then

the absorption by the extractant solution has a decisive effect on improving the selectivity, eliminating the effect of color, turbidity of the analyzed sample. Only those substances interfere that are sufficiently volatile under the conditions of the analysis and are capable of entering into the reaction, which is used to determine the target analyte. Such limitations lead to the fact that when using HS-LPME, the determination of inorganic substances frequently becomes specific.

The obtained extracts are optimally adapted and compatible with the instruments used for measurement. As an extractant, you can use any organic solvents or even aqueous solutions. To determine many analytes, it is necessary to transfer the substance into a fairly pure matrix, which is suitable for introduction into the device. In high performance liquid chromatography, re-extraction into the aqueous phase is sometimes required after extraction to be compatible with the mobile phase composition. The flame ionization detector is insensitive to water, so it is an attractive solvent in gas chromatography.

Compared to HS-LPME, separation and pre-concentration operations by other methods are no less lengthy and often require more work and analyst skills. Such sample preparation can take a long time, requiring numerous lengthy procedures during which, unlike phase evaporation, the analyst must be directly involved in the separation and concentration operations. During traditional sample preparation, contamination of the extract with analyte impurities may occur.

During the microextraction from the headspace, a small amount of extractant is used, which in principle is infinitesimally small and limited only by the capabilities of the measuring equipment. As a result, the degree of preconcentration is very high and reaches several thousand. HS-LPME is characterized by an extremely simple way of separating the extractant and the analyzed solution. Preconcentrating in very small volumes of the order of a few microliters is a difficult problem for other microextraction methods. Thus, while HS-LPME is relatively time-consuming, in many cases it is the fastest, most sensitive and cleanest method. HS-LPME is a related method to classical SDME. It can be easily implemented in almost any laboratory and can be automated.

Despite the fact that in HS-LPME there is no direct contact of the donor and acceptor phases, special attention, as well as in DI-SDME, is paid to the stability of the drop on the tip of the microsyringe needle. After all, in any case, there is vibration from the magnetic stirrer; it is impossible to exclude shaking of a drop by

the analyst during its selection after the end of extraction; the volume of a drop can increase during extraction due to condensation of water vapors or other solvent that will promote its separation, especially at the raised temperatures. HS-LPME is currently incompatible with most cuvettes and instruments used in spectrophotometry due to the very small volumes of the extracting phase [14]. Available cuvettes for measuring absorbance of volumes less than 100 μL are expensive and incompatible with conventional spectrophotometers. Spectrophotometers for measuring absorbance in a drop of solution (1-5 μL) are already available, but they are inaccessible and expensive, and the thickness of the absorbing layer is reduced to ~ 1 mm.

The most common approach in the HS-LPME is to use a microsyringe as a holder of microdrop. During the analysis, the vial is placed on a magnetic stirrer, then the needle tip of the microsyringe containing an organic solvent passes through the septum of the vial and is fixed approximately 0.5-1.0 cm above the sample solution. After mixing is complete, the acceptor phase is drawn back into the microsyringe and injected into a suitable instrumental system for the quantitative analysis.

This approach combines several steps in sample handling, including separation, preconcentration, and transfer of the concentrate to the instrument. However, it suffers from several factors that cause significant deterioration in reproducibility. The microdrop can grow or shrink in volume due to absorption of water vapor or evaporation of the solvent, respectively. In the procedures using the HS-SDME, equilibrium is frequently not achieved because the micro drop can become unstable with longer extraction times. The surface area of the solvent used is limited, so the small interfacial contact area between the sample and the analyte vapor in the headspace can reduce extraction efficiency. The solvent can separate from the tip of the needle, so the experiment requires careful and complex manual operation. Holding of a microdrop at the tip of a microsyringe needle makes the preconcentration method incompatible with a number of commonly used detection methods, including spectrophotometry, luminescence, or flame AAS.

Various approaches were proposed to increase the stability and volume of the acceptor phase [6, 15]. In 2003, Shen and Lee introduced the dynamic mode of the HS-SDME, which solved the problem of drop dislodgement [16]. In this modification of HS mode, when the plunger of the syringe is withdrawn, the

organic phase forms a very thin film of organic solvent on the inner wall of the microsyringe. The extraction process takes place by repeating two operations with the gaseous phase: withdrawing it into and ejecting it from the microsyringe. Compared to the static mode, the described method provides a higher extraction efficiency in a shorter analysis time. However, dynamic HS-SDME is more labor-intensive and less reproducible than static mode. In addition, the extraction contact surface between the headspace inside the syringe channel and the organic solvent film is limited. This limited area of interface between the sample and the solvent may be the reason that the extraction efficiency for this technique is not very high.

Farajzadeh et al. [17] proposed to keep the microvolumes of organic solvent from falling off by placing it inside an extraction vessel from a glass tube. During analysis, the extraction vessel is passed through the septum and inserted into the headspace above the solution. Then the analysed volatile compounds pass through the layer of the extracting solvent placed in the lower narrow part of the tube and dissolve in it. The method is characterized by a high recovery (>88%) for the extraction of 1,4-dioxane from its solution in n-hexane by n-octanol and relatively short extraction time of 8 min. Nevertheless, the dynamic regime is less suitable for the cases where the mass transfer in the acceptor phase is slow.

Increase in the volume of the extraction phase is important to improve the sensitivity of some methods. The PTFE flanged sleeve proved to be a device that allowed up to 10 μL of a drop of extraction solvent to be retained for 20 minutes in the headspace of the sample [18]. In [19], the microsyringe needle was equipped with a small brass funnel. This made it possible to increase the volume of microdrop to 5 μL and the stirring rate up to 1000 rpm. Both of these factors have resulted in a more than tenfold increase in the enrichment factor for pesticide determination by GC-ECD compared to the conventional mode. Liu et al. proposed to use room temperature ionic liquids with high viscosity as an extraction solvent. When using ionic liquids, a much larger volume of drop (10 μL) can be retained on the microsyringe needle [20]. However, the stability of the suspended drop was still poor. In [21], the tip of a microsyringe was inserted into a 5 mm long PTFE tube. In addition, the end of the tube was widened. Thus, the likelihood of detachment was reduced and microdrops up to 15 μL could be stably suspended at the tip of the syringe. The analytical signal was 14 times greater than that obtained by the traditional HS-SDME with a 5 μL drop.

VI. HEADSPACE MICROEXTRACTION WITH OPTICAL PROBE AS ACCEPTOR PHASE HOLDER

Among the most difficult aspects of the SDME method is keeping the micro drop stable on the tip of the needle during the whole extraction process. Increasing the microdrop volume can lead to its loss or spontaneous dislodgement. In the effort to overcome this problem, a variety of alternatives have been reported.

Techniques that do not use a microsyringe as the supporting device and thus allow for a larger volume of extraction solvent to be used, such as directly suspended droplet microextraction and oval-shaped PCR tube-assisted microextraction, have also been reported, however, they are much less common.

In comparison to the interconnection of SDME with other techniques, such as GC or HPLC, the number of papers devoted to the coupling of SDME with UV-vis detection is relatively small. One possible explanation for this could be the difficulties of measuring absorbance in such a small volume of extractant phase, as a conventional UV – Vis spectrophotometer usually is not really capable of doing so. Although several technical solutions now exist that enable absorbance to be measured in microvolumes, for example, microvolume cells, cuvetteless microvolume spectrophotometry, or a self-constructed miniaturized spectrophotometer, the complicated handling of the extraction phase microdrop (transfer to the cell, filling the cell), as well as the special requirements for solvents, the short path length, and the necessity of adjusting the optical path, still makes performing these measurements problematic.

We first proposed to use an optical probe as a microdrop holder in the HS-SDME method [15, 22]. This approach avoids the necessity of handling the drop between the extraction and detection steps. It also allows for online acquisition of the analytical signal and, as a result, online monitoring of the entire extraction process, which could aid in a deeper understanding of the extraction kinetics and, as a result, a better selection of optimal conditions.

The effectiveness and efficiency of the proposed extraction system were demonstrated for sulfite determination in food samples. Sulfite was used as a model analyte because it plays an important role in the food industry as antioxidant, enzyme inhibitor, antimicrobial agent, and color stabilizer among other uses. Sulfite content should be checked in food due to their impact on food assurance and quality control.

Apparatus. A USB 4000 fiber optic spectrometer (Ocean Optics) equipped with an LS-1 tungsten halogen light source (Ocean Optics) and with a double pass optical probe of 10 mm path length was used for absorbance measurements. Data acquisition was performed using OceanView spectroscopy software and FIAlab software. A magnetic stirrer and a 12 mm × 2 mm stirring bar was used to stir the solutions.

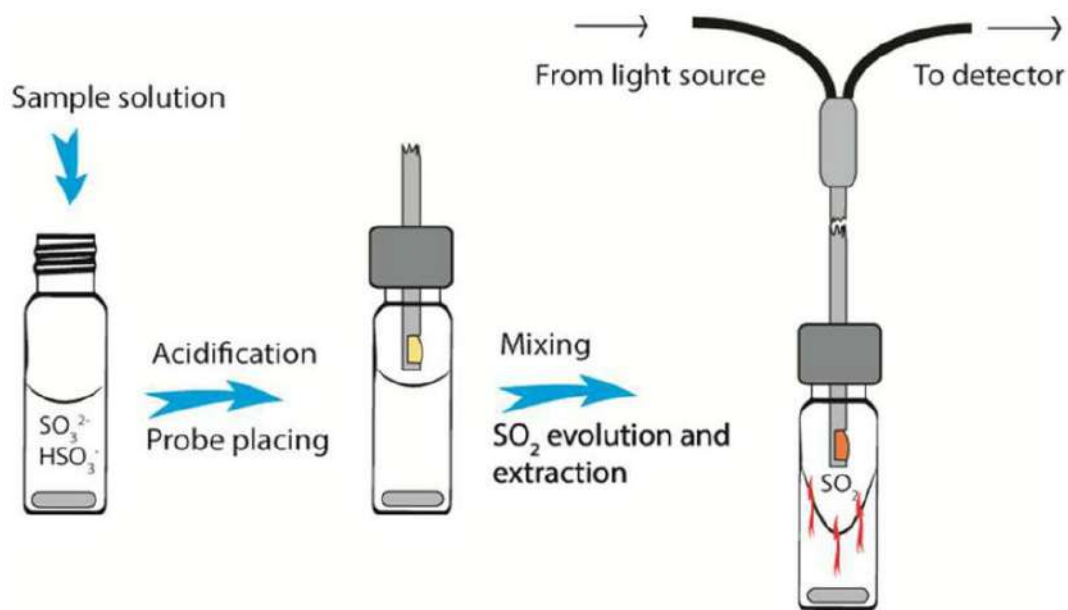


Fig. 3. Scheme of HS-LPME procedure for sulfite determination

Recommended HS-LPME Procedure. The scheme of the HS-LPME for the determination of sulfite is shown in Figure 3. An aliquot of real sample or standard solution containing 0.1 – 1.0 μg of sulfite was placed into a 4 mL vial with a screw cap containing a 12 mm × 2 mm stirring bar and 300 μL of a 0.01 M solution of EDTA (to prevent the catalytic action of trace amounts of heavy metals), and the volume was filled up to 2.8 mL with water. Thereafter, 25 μL of aqueous reagent solution was placed in the hole of the optical probe tip. The vial is held by clamps below the optical probe. Next, 200 μL of 2 M HCl was quickly added to the vial using an automatic pipet (the final volume is 3 mL). The vial was immediately closed, and a magnetic stirrer was positioned under the vial. The stirrer was turned on (1700 rpm, 70 ° C) and the absorbance measurement at 510 nm (650 nm as reference wavelength) was carried out for 900 s, with data acquisition every 3 s. During the extraction the optical probe is held in position such that the open probe

tip containing the aqueous reagent solution appears about 1 cm above the surface of the sample solution. For quantitative calculations, the absorbance values at the time from 880 to 900 s were used (when the blank test is subtracted).

At pH 5.6, sulfur dioxide SO_2 can reduce Fe(III) to Fe(II), forming a red-coloured complex with 1,10-phenanthroline. By acidifying the sample solution with 2 M HCl, sulfite is converted to SO_2 . The headspace extraction is carried out into a 25 μL aqueous microdrop of the mixed reagent containing Fe(III) and 1,10-phenanthroline (Phen), located on the open probe tip. The spectrophotometric measurements are conducted in real time at 510 nm wavelength. The univariate optimization method was used to investigate variables that could affect the determination, such as extraction phase content and volume, sample acidity, temperature, and stirring rate.

Optimization of chemical variables. The pH of 5.6 was chosen as the best because the colored complex $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$ is destroyed in more acidic solutions due to Phen protonation. The solubility of SO_2 in the aqueous phase, as well as the reaction chemistry, can be affected by sample temperature. The results showed that 60 °C is sufficient; however, due to better precision, 70 °C was chosen as the optimum. The proposed method necessitates the formation of SO_2 , which is possible in acid conditions. As a result, the amount of sulfur dioxide released is proportional to the acidity of the sample. The aqueous extraction phase absorbance increases up to 0.133 M HCl and then decreases slightly at higher concentrations of the acid. Therefore, 0.133 M HCl was chosen.

Effect of Extraction Phase Volume. The influence of the aqueous extraction phase microdrop volume on the analytical signal was investigated in the range of 17.5 – 35 μL . The absorbance decreases significantly at a volume of 30 μL or more due to dilution; as a consequence, the determination becomes less sensitive. Furthermore, the possibility of microdrop loss or dislodgement rises. When using a microdrop of 20 μL or less, the reproducibility suffers, and the microdrop is being positioned on the open probe tip more laboriously. Using a volume less than 20 μL results in an incomplete filling of the optical path, with the light passing through a layer of air. This could explain the decrease in repeatability. A volume of 25 μL for the aqueous extraction phase was chosen as the optimum.

Influence of Stirring Rate and Extraction Time. The effect of the stirring rate was investigated up to 1800 rpm. The absorbance increases with an increasing

agitation rate. Due to the microdrop dislodgement at higher rates, a stirring rate of 1700 rpm was chosen for further experiments. The extraction time was examined for up to 1000 s. Absorbance increased intensively up to 700 s and between 700 and 900 s changed more slowly. The increase in the value of the blank experiment is primarily responsible for the changing absorbance after 900 seconds. The optimal extraction time for future experiments was determined to be 900 seconds.

The slope ratio of the calibration plots with and without extraction yielded an enhancement factor of around 20. The following points summarize the advantages of the method described when compared to existing techniques. The approach does not involve the use of organic solvents (500 μL of ethanol and 100 μL of chloroform); the time-consuming centrifugation step is eliminated (5 minutes); and manual handling of the extraction phase after extraction, such as transfer to the pedestal of a cuvetteless spectrophotometer for absorbance measurement, is avoided.

This advanced HS-SDME method simplifies the phase separation and absorbance measurement steps by combining them in one step. A higher stability of the solvent drop was achieved, which allowed more effective mixing the aqueous phase, accelerated mass transfer, and shortening of the analysis time without the risk of dropping loss. The proposed technique allowed real-time online monitoring, registration, and visualization of the analytical signal. One of the limitations of the method is that only those solvents can be used that have good adhesion to the material of the probe.

VII. IN-VESSEL HEADSPACE LIQUID-PHASE MICROEXTRACTION

Today, inexpensive and easy-to-use accessories such as 50–100 μl micro cuvettes and 5–10 μl ultramicro cuvettes are available for spectrophotometric measurements in small volumes. However, combining HS-LPME and UV-Visible spectrophotometry remains challenging, since the commonly used acceptor phase volumes are small (typically 1-3 μL). Recently, we have proposed a new headspace ME technique termed in-vessel headspace liquid phase microextraction ((IV-HS-LPME)) [23, 24]. The principal feature of this approach is that the acceptor phase is held in a homemade reactor, fixed in a free space above the analysed solution in a closed vessel. The proposed approach is fully compatible with conventional microcuvettes and instruments used in spectrophotometry. The

potential of the method was assessed by determining iodide by converting it to volatile I_2 , then absorbing the latter with 1% (w/v) KI and finally measuring the absorbance of the I_3^- complex in a microcuvette. The developed method has been also successfully applied to the determination of several other inorganic compounds in the various objects of analysis.

A SPECORD S 600 UV–visible spectrophotometer (Analytik Jena, Germany) or an SF-46 UV–visible spectrophotometer (LOMO, St. Petersburg, Russia) equipped with glass cuvettes with an optical path length of 10 mm were used to measure the absorption spectra. Micro-volume quartz cuvettes (Starna Scientific Ltd., UK) with a path length of 10 mm and volumes of 10 and 50 L were used to measure the absorbance.

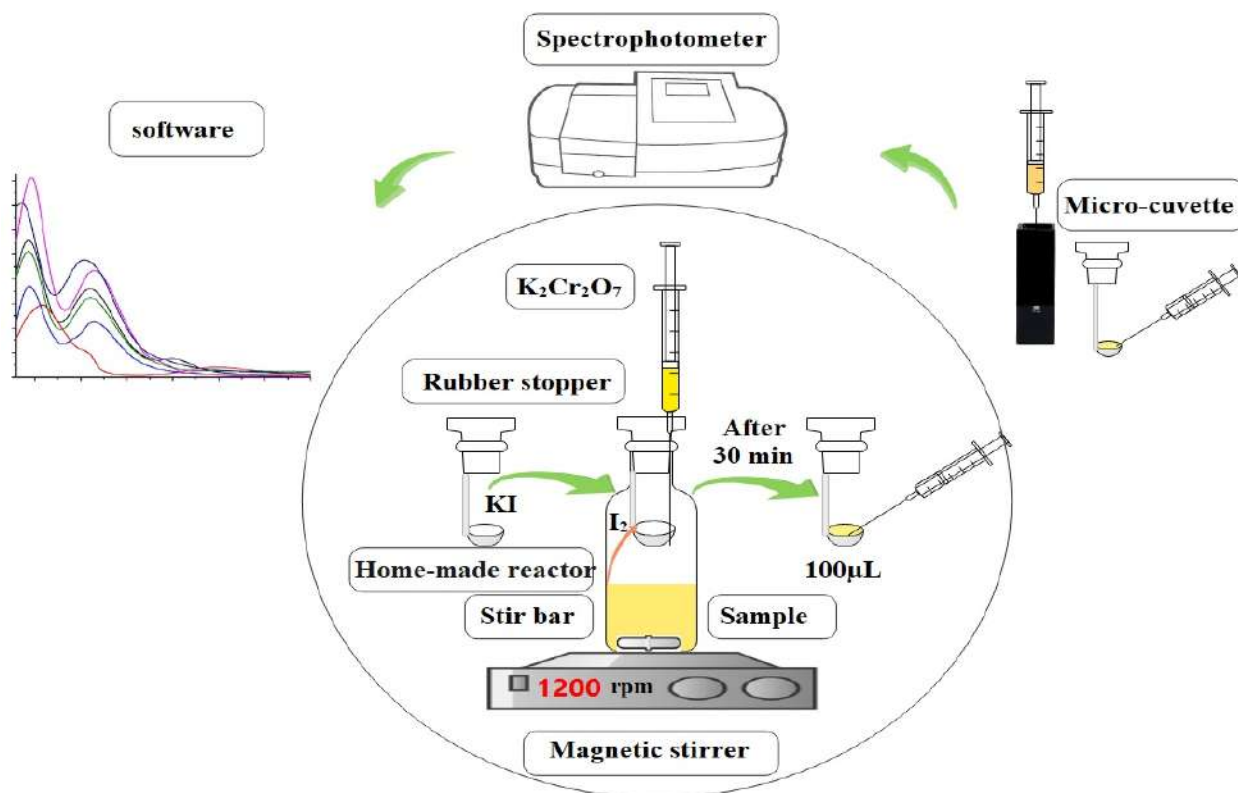


Fig. 4. Schematic representation of the experimental setup and procedure steps for the IV-HS-LPME of iodide coupled with spectrophotometry

The experimental setup for the determination of iodide by the developed method is shown in Fig. 4. Pharmaceutical vials or vessels made of clear or amber glass with a volume of 15, 25 or 40 mL, equipped with a rubber stopper, were used as containers for experiments. To retain the acceptor phase, a 200 µL plastic vessel was fixed with a wire to the rubber stopper. A 1.0 mL insulin syringe inserted

through a rubber stopper was used to inject the oxidizing agent potassium dichromate to initiate the reaction. Microsyringes with a volume of 10 or 100 μL (Hamilton, Bonaduz Ltd., Switzerland) were used to deliver the reagents.

Procedure for iodide determination. An 8-mL aliquot of a standard solution of KI containing 0.16 – 3.2 μg of iodine (as I^-) was placed into a 15 mL glass vial. Then 0.4 mL of 25% (w/v) H_2SO_4 were added along with 0.6 mL of 1 mol L^{-1} of Na_2SO_4 solution and a magnetic stirrer. The sample vial was tightly closed with a rubber stopper, to which a plastic vessel containing 50 μL of 1% (w/v) KI was attached. An insulin syringe with a needle was filled with 1 mL of 0.01 mol L^{-1} $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, the needle inserted into the vial through the stopper, and the $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution injected into the KI solution. After injection, the mixture was stirred at ambient temperature for 35 min at 1200 rpm. After the completion of the microextraction process, 50 μL of the acceptor phase was removed from the vessel with a microsyringe and added to a 50 μL microcuvette with an optical path length of 10 mm. The absorbance was measured against a blank sample at 350 nm.

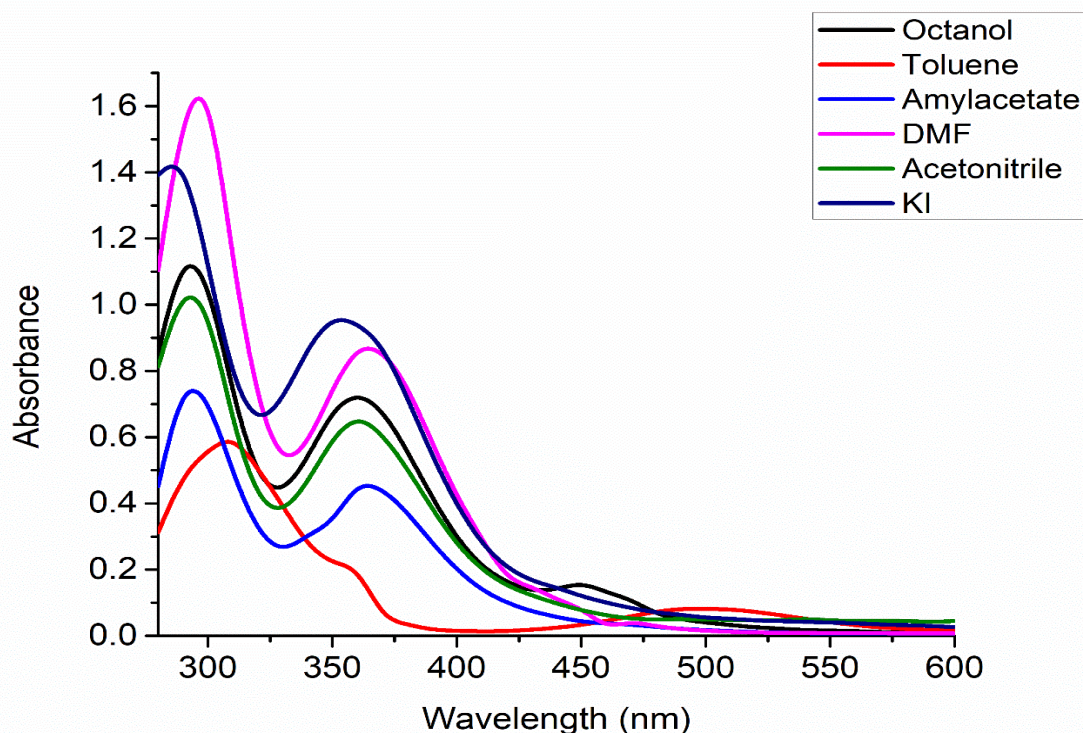


Fig. 5. Absorbance spectra of the acceptor phase obtained using various extraction solvents in the determination of 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ iodide by the proposed IV-HS-LPME method

Selection of the composition of the acceptor phase. The first stage of the proposed method for the determination of iodide is converting it into volatile molecular iodine. Following that, a suitable acceptor phase composition for iodine absorption had to be found. Many organic solvents, as well as aqueous solutions of some reagents, extract iodine well. Organic solvents were used in preliminary microextraction experiments. The absorbance obtained using DMFA, which was suggested in one of the preliminary studies [25], was lesser than when using an aqueous solution of iodide as an acceptor phase. Other organic solvents, such as amyl acetate, toluene, and n-octanol, had lower absorbance than DMFA and were therefore excluded from the study (Fig. 5). Iodine had a high absorbance in acetonitrile, but this solvent evaporated quickly.

The highest absorbance was achieved when using aqueous KI in comparison to all other tried acceptor phases (Fig. 5). It was selected to be the best extractant. In the reaction between absorbed iodine and excess iodide, a triiodide complex is formed. At a wavelength of 350 nm, it has a high molar absorptivity coefficient of $25\ 800\ \text{mol}^{-1}\ \text{L}\ \text{cm}^{-1}$. This complex has low stability constant. As a result, the analytical signal's dependence on the KI concentration in the acceptor phase was investigated. It was found that the absorbance stabilizes only after a concentration of 1% (w/v) KI is reached (Fig. 6A). This KI concentration was selected as the optimal.

Choice of oxidising agent. The conversion of iodide into a volatile derivative – elemental iodine – is the first step in the suggested method for determining iodide. This has already been done with a variety of oxidants. The use of $1\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ H_2O_2 as an oxidizing agent, as proposed in [25], was found to be inefficient. The absorbance of the blank acceptor solution becomes too large at higher KI concentrations. Probably, when hydrogen peroxide vapors enter the acceptor phase, they oxidize iodide. When nitrite is used to oxidize iodide, the reaction goes very fast. However, nitrogen oxides generated during the reaction can react with iodide in the acceptor phase, resulting in a high absorbance of blank acceptor solution. The acceptor phase absorbance is low and variable when potassium permanganate is used. When compared to other oxidizing agents, cerium (IV) sulfate has a relatively low absorbance.

The best oxidizing agent was found to be potassium dichromate. Its reaction with iodide produces only iodine vapor and no other volatile compounds. In all of

the tested conditions, the absorbance of the blank acceptor solution was either non-existent or very low. The ability of dichromate to oxidize is determined by its concentration and the acidity of the solution. Strong acidification of the acceptor phase is undesirable because photochemical iodide oxidation occurs faster in this case. Starting from a certain concentration, the effect of $K_2Cr_2O_7$ and H_2SO_4 on the absorbance of the acceptor phase is comparable and characterized by a sharp change in absorbance. Both dependencies have reached a plateau, with H_2SO_4 (Fig.

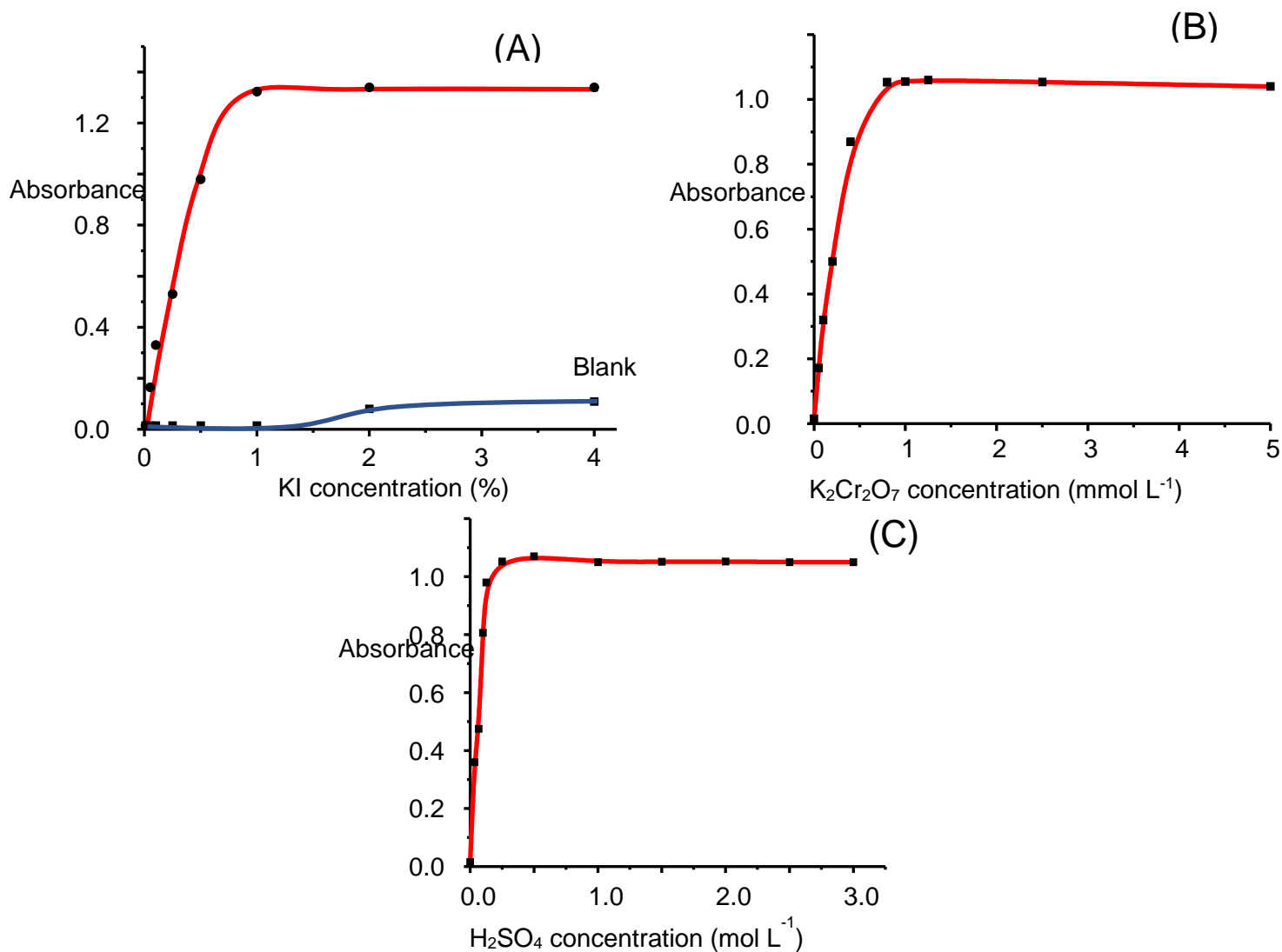


Fig. 6. Optimized variables for the determination of $15.3 \mu\text{g}$ iodide using IV-HS-LPME for extraction from 5 mL donor phase into 100 μL acceptor phase: (A) KI concentration in the acceptor phase; (B) $K_2Cr_2O_7$ concentration in the donor phase; (C) H_2SO_4 concentration in the donor phase

6B) and $K_2Cr_2O_7$ (Fig. 6C) concentrations starting at 0.125 mol L^{-1} and 1 mmol L^{-1} , respectively. These concentrations were chosen as the best for further investigation.

Calculation of distribution constants. Two distribution constants (partition coefficients) can be used to describe the analyte distribution in a three-phase system between the donor solution and the headspace and between the headspace and the acceptor solution:

$$D_1 = \frac{C_G^{eq}}{C_D^{eq}} \quad (1)$$

$$D_2 = \frac{C_A^{eq}}{C_G^{eq}} \quad (2)$$

The amount of analyte absorbed by the acceptor phase, $n = C_A^{eq}V_A$, can be expressed as [26]

$$n = \frac{C_0V_AV_D D_1 D_2}{D_1 D_2 V_A + D_2 V_G + V_D} \quad (3)$$

C_0 is the analyte's initial concentration in the donor solution; C_D^{eq} , C_G^{eq} , and C_A^{eq} are the analyte's equilibrium concentrations in the donor solution, headspace, and acceptor solution, respectively; and V_D , V_G , and V_A are the volumes of the donor phase, headspace, and acceptor phase, respectively.

The nonlinear least-squares method was used to estimate the distribution constants D_1 and D_2 . The sum of squares of residuals between experimentally observed absorbance values and predicted values calculated using Eq. (3) was reduced to a minimum. The absorbance data were obtained for a series of experiments where the amount of iodide remained constant during the donor phase and donor, gas and receiver volumes were altered. The values 0.8 ± 0.1 and 16 ± 2 respectively have been obtained for D_1 and D_2 . The product of D_1 and D_2 [26] can be used to calculate the iodine distribution constant D between the acceptor and donor phases, and it equals 12.8, which is in good agreement with the distribution constant D calculated using the well-known ratio between D and extraction percentage [23].

The remarkably low value of the distribution constants D for iodine extraction in the system under study indicates that as the volume of the acceptor solution decreases, the extraction efficiency should greatly deteriorate, preventing

an improvement in sensitivity due to an increase in the ratio of volumes of the donor and acceptor phases. A comparison of the experimentally determined and computed dependencies of extraction percentage on the acceptor phase volume (Fig. 8, curves a, b) shows that only if the volume of the acceptor phase is higher or equal to 100 μL the very good agreement is observed. The extraction efficiency was higher than that calculated by the Eq (3) for lower volumes of the acceptor phase. As a result, there is another factor that helps to improve iodine extraction with small amounts of extracting phase.

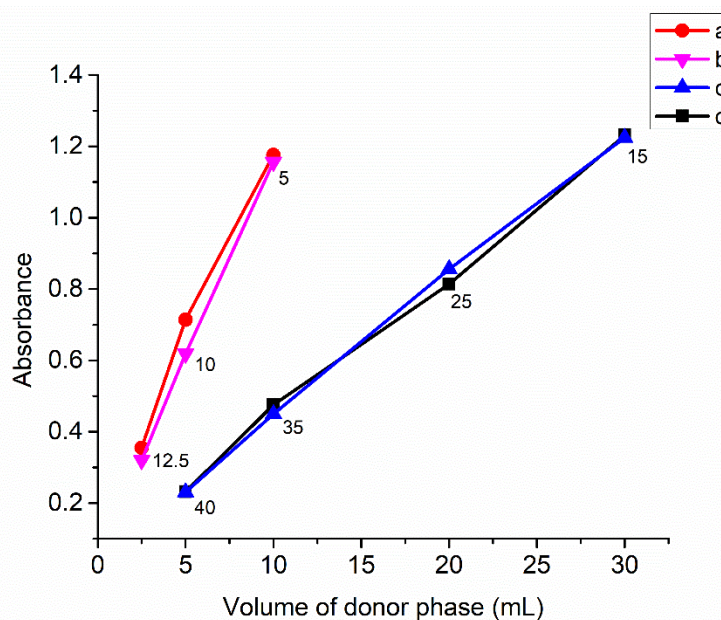


Fig. 7. Effect of donor phase volume on absorbance of acceptor phase for extraction of 7.6 μg iodide into 100 μL of acceptor phase for two different vials with total volume of 15 (*a, b*) and 45 (*c, d*) mL. Numbers under points indicate volume of the headspace. Curves *b* and *c* represent the simulated absorbance values calculated using Eq. (3)

Optimization of variables determining the efficiency of extraction. Influence of the donor and headspace volumes. Both the volume of the donor and acceptor phases affect the enrichment factor. In the range from 2.5 to 30 mL, the influence of donor phase volume on acceptor phase absorbance was investigated (Fig. 7). The extraction percentage of the analyte in the system under study is strongly influenced not only by the volume of the donor phase, but also by the volume of the headspace. The second term in the denominator, reflecting the contribution of

the volume of the headspace, prevails due to the relatively large value of D_2 , equal to 0.8, and significant volume of the headspace, as shown by Eq. (3). As a result, a change in the headspace volume has a significant impact on the analytical signal.

As shown in Fig. 7, increasing the volume of the donor phase causes the absorbance of the acceptor phase to increase almost proportionally. In fact, part of this increase is due to a reduction in headspace volume, which happened as a result of the experiments being conducted in the same vial. It can also be seen that, while the donor phase volume remains constant, a reduction in headspace volume results in a proportional increase in absorbance. In headspace microextraction, this highlights the importance of vial selection and, as a consequence, headspace volume.

It is important to note that the system under study follows a simple equilibria scheme described by Eq (3). The analyte amounts and absorbance of the acceptor phase calculated using this equation are very close to the experimental measured value (Fig. 7).

Influence of the acceptor phase volume. The suggested method is well suited to investigate critical factors that affect headspace microextraction, due to its high reproducibility and ease of changing experimental parameters. The volume of the extracting phase has a significant impact on the enrichment factor and extraction efficiency (Fig. 8). When the volume of the acceptor phase is reduced from 200 to 5 μL , the extraction percentage diminishes from 20.3 % to 2.6 %.

The extraction efficiency remained relatively constant over the acceptor phase volume range from 50 to 100 μL . The optimal volume was determined to be 50 μL . Smaller volumes were avoided because the microcuvette used to do the measurement had a capacity of 50 μL and smaller volumes lead to a significant reduction in extraction efficiency (Fig. 8).

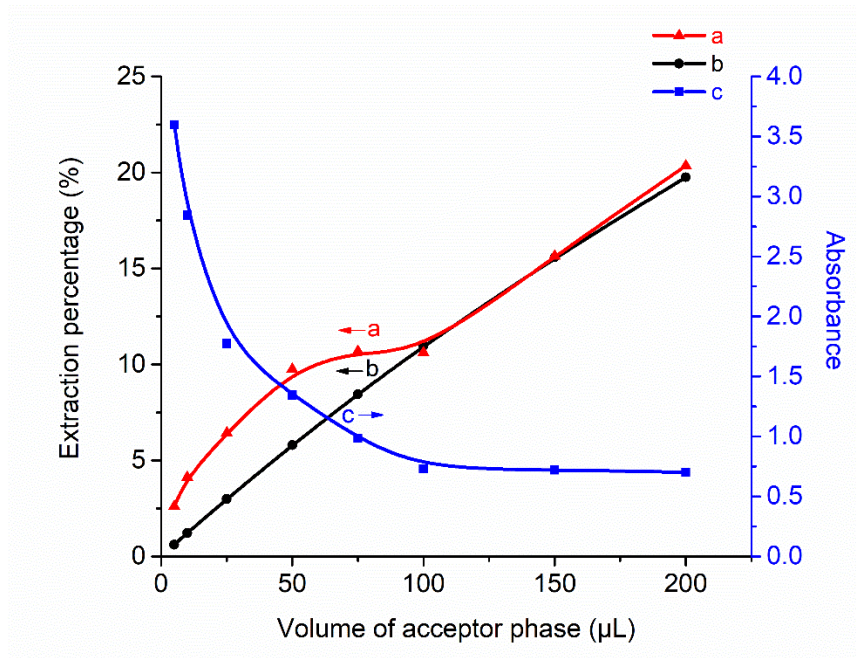


Fig. 8. Effect of acceptor phase volume on experimentally obtained (a) and calculated using Eq. (3) (b) extraction percentage of iodine or absorbance of acceptor phase (c) for extraction of 7.6 µg iodide from 5 mL of donor phase

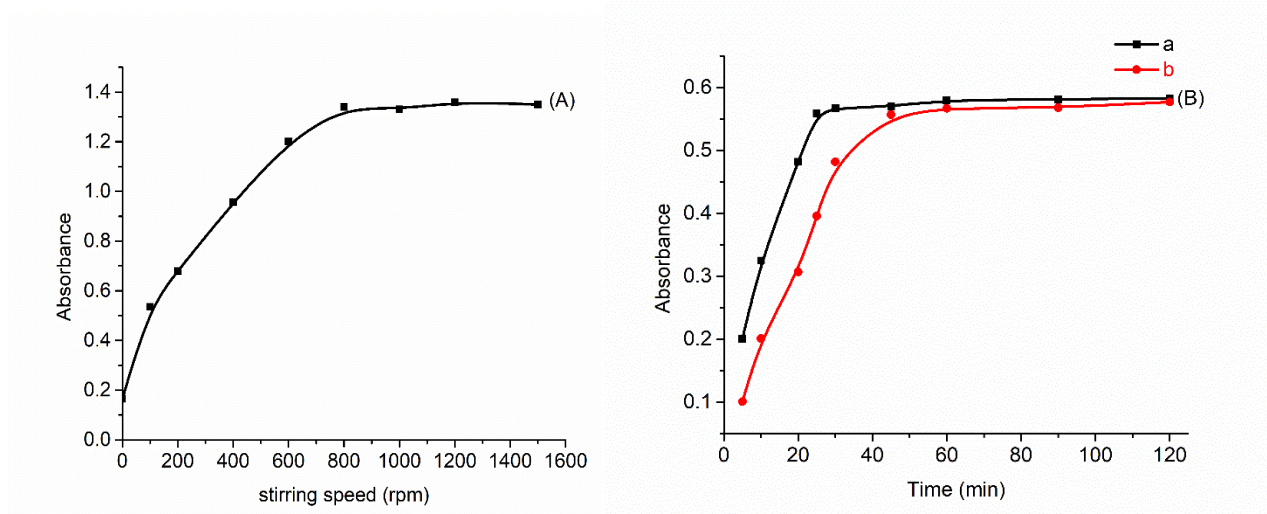


Fig. 9. Effect of stirring speed (A) and microextraction time (B) on the IV-HS-LPME of 3.82 (a) and 7.65 (b) µg of iodide into 50 (a) and 100 (b) µL of the

acceptor phase. Other extraction conditions: 5 (A) and 10 (B) mL of the donor phase; 15.3 μg of iodide in the donor phase (A); 100 μL of the acceptor phase (A)

Influence of stirring speed and extraction time. To accelerate the mass transfer of iodine in the donor phase, the sample solution must be stirred. The effect of stirring speed on the analytical signal revealed that once the speed reached 800 rpm, there was no further increase in absorbance (Fig. 9A). This means that at sufficiently high stirring rates, mass transfer in the donor phase no longer serves as a limiting factor for the overall extraction rate. Because of the behaviour of the system under examination, factors influencing the concentration of iodine in the gas or acceptor phase can be studied more easily.

One of the most important factors that affect the completeness of the iodine transfer to the acceptor phase is the extraction time. The extraction time is reduced from 45 minutes to 30 minutes when the acceptor phase volume was diminished from 100 to 50 μL (Fig. 9B). This relationship can be attributed to the fact that, under the optimal conditions found, the extraction rate is primarily determined by the rate of iodine transfer in the acceptor phase, which should increase as the acceptor phase volume decreases. With a further reduction in the volume of the acceptor phase, the extraction time is expected to reduce even more. For a 2.5 μL acceptor phase volume, the optimal extraction time was 7 minutes [25].

Several other inorganic substances, such as iodate, bromide, bromate, sulfite, sulfide, and nitrite, have been successfully determined using the developed method.

The chemistry used as well as chemical-analytical characteristics of the developed methods are summarized in Table 1.

Table 1. Chemical-analytical characteristics of the spectrophotometric IV-HS-LPME methods

Analyte	Method	LO D ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RS D (%)	Extra ction time, min	Volume of sample solution (mL)
Iodide	Oxidation of iodide to iodine with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and extraction of the volatile iodine into 50 μL of 1% KI	1.5	4-180	0.5–1.4	20	4.8
Iodate	Reaction between iodate and excess iodide in 0.4 M H_2SO_4 and extraction of the volatile iodine into 50 μL of 1% KI	1.5	4-180	0.5–1.4	20	4.8
Bromate	Reaction between bromate and 0.09 mM iodide in 0.01 M H_2SO_4 and extraction of the volatile iodine into 50 μL of 1% KI					
Bromide	Reaction between bromide and excess bromate in 0.4 M H_2SO_4 and extraction of the volatile iodine into 50 μL of 1% KI					
Nitrite	Formation of volatile iodine in the reaction of nitrite with excess of iodide by acidification with 2 mL of 25% H_2SO_4 and extraction into 50 μL of 1% KI		5-100		30	10
Sulfite	Formation of volatile sulfur dioxide by acidification with 1 mL 8.3 M H_3PO_4 and its reaction with 0.1 mM (5,5-	10	30-300		20	10

	dithio-bis-(2-nitrobenzoic acid)					
Sulfide	Formation of volatile hydrogen sulfide by acidification with 1 mL 8.3 M H ₃ PO ₄ and its reaction with 0.1 mM (5,5-dithio-bis-(2-nitrobenzoic acid)	10	30-250		15	10

Interference study. The substances present in the sample can adversely affect the determination of iodide due to the conversion of iodine to non-volatile iodide or the formation of volatile compounds and oxidation of iodide in the acceptor phase. Nitrite and bromide are examples of the latter. To test the selectivity, we analysed model samples containing 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ iodide and different amounts of interfering ions (Table 2). Besides the addition of foreign ions, the experimental conditions were kept constant. Most of the studied ions common in natural waters (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), did not interfere with the determination of iodide at concentrations below 0.1 mol L⁻¹. The effect of reducing agents is compensated by the oxidative action of potassium dichromate. Allowed nitrite and bromide concentration were up to 4.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 1 mg L⁻¹, respectively, but the last value is higher than the bromide concentration typical for naturally occurring waters.

Table 2. Influence of some interfering species on the determination of 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ iodide

Specie tested	Concentration of interferent (mg L^{-1})	A	Error (%)
-	0	0.710	0
K^+	3900	0.722	+1.7
Na^+	2300	0.714	+0.6
Mg^{2+}	2400	0.708	-0.3
Ca^{2+}	4000	0.701	-1.3
HCO_3^-	6100	0.720	+1.4
SO_4^{2-}	9600	0.715	+0.7
Cl^-	3540	0.712	+0.3
	17700	0.565	-20
NO_3^-	6200	0.715	+0.7
NO_2^-	0.0046	0.731	+3.0
	0.0092	0.830	+17
Br^-	1.0	0.714	+0.6
IO_3^-	1.0	0.729	+2.7
BrO_3^-	1.0	0.725	+2.1
SO_3^{2-}	0.02	0.719	+1.3
ascorbic acid	6.0	0.721	+1.5

Comparison of performance of the developed method with other existing spectrophotometric methods using liquid phase microextraction preconcentration is shown in Table 3 on the example of the iodate determination. In comparison to conventional spectrophotometric detection methods for determining iodate, the developed method has better analytical characteristics. Its sensitivity is much higher than for spectrophotometric methods based on the formation of an iodine-starch complex [27] or the interaction of iodine with variamine blue [28]. Flow injection methods based on similar chemistry have detection limits that are one to two orders of magnitude lower than the proposed one [29–31].

The sensitivity of two existing spectrophotometric methods for determining iodate with preliminary liquid-phase microextraction is similar to that proposed by

us. It is worth noting, however, that the VALLME method, which relies on direct contact between the aqueous and organic phases, has an extraction efficiency of nearly 100% [32]. It is negatively affected by the presence of solid particles in the sample, as well as the influence of a dirty or complex matrix. Although the extraction time is short, the total time for all operations, including centrifugation, exceeds 12 minutes. Furthermore, the method we developed is part of the "Green Chemistry" movement and does not use organic solvents.

The second existing technique is based on the SDME headspace mode, which enables full isolation of the sample from the matrix. However, as mentioned above, it suffers from limitations in extractant volume, drop dislodgement, and solvent volatility. The obtained sensitivity was at the same level, despite the large difference in the acceptor volume. (50 μL versus 2.5 μL in [33]). This can be explained by the higher extraction efficiency achieved in the developed technique. In the proposed method, you can use any mixing rate and wait as long as necessary without fear that the microdrop may fall. A state of equilibrium and the highest possible analytical signal are therefore always reached. Moreover, the small optical path used in the micro-volume spectrophotometer contributes to a decrease in sensitivity.

Analytical application. The proposed method was applied to the determination of iodide content in water samples, pharmaceuticals, and seaweed. Table 4 shows the obtained results. Iodide content was less than the quantification limit in tap and bottled water. A recovery study was

Table 3. Comparison of the proposed method with reported UV-Vis spectrophotometric techniques for the determination of iodate

Technique	Method	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)	Extraction time, min	Volume of sample solution (mL)	Volume of extracting solvent	Ref
FI-UV-vis	The oxidation of iodide by the iodate to iodine. Formation of triiodide in the presence of starch.	330	875–7000	0.66	1	5	-	[29]
FI-UV-vis	Reaction of iodate with iodide at pH 3.5.	50	50–10000	0.65–0.8	3	300 μL	-	[30]
Reverse FI-UV-vis	The iodate reacts with excess iodide in acidic medium to form tri-iodide.	8	20–3000	0.9	0.6	25	-	[31]
VALLME	The extraction of iodine as a result of iodate reduction with TBA-I in acid solution and formation of triiodide.	1.5	5.2–88	1.9–8.6	0.33	4.2	150 μL of amyl acetate	[32]
$\mu\text{Volume HS-SDME}$	The conversion of iodate into vapor iodine and its extraction with a single drop of N,N-dimethylformamide (DMFA).	1.1	7.5–175	4.2	7	10	2.5 μL of DMFA	[33]

UV-vis	Oxidation the iodine species to iodate with permanganate, acidification, reaction with starch-iodide reagent and measuring the absorbance of the starch-iodine complex.	10	10-200	-	15	10	-	[27]
UV-vis	Reaction between iodate and excess iodide in acid solution. Reaction of iodine with variamine blue (VB) dye.	200	200-3000		5	5.75	-	[28]
IV-HS-LPME	Reaction between iodate and excess iodide in 0.4 M H ₂ SO ₄ and extraction of the volatile iodine into 50 μL of 1% KI	1.5	4-180	0.5–1.4	20	4.8	50 μL of 1% KI	This work

Table 4. Results for the determination of iodide and total iodine in spiked waters, pharmaceutical preparations and seaweed

Sample	Iodide added ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Iodide found ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Iodide found by standard method ^b ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%)
Tap water	0.00 200.0	<LOQ ^c 203.2 ± 4.1	<LOQ 198.3 ± 6.2	101.6
Bottled water	0.00 200.0	<LOQ 203.7 ± 4.8	<LOQ 196.7 ± 3.6	101.8
	Iodine content (labelled)	Iodine found ^a		
Iodofol ^{®d}	150 μg per tablet ⁻¹	151.8 ± 2.3		101.2
Iodomarin ^{®e}	200 μg per tablet ⁻¹	201.8 ± 2.8		100.9
	Iodine found by proposed method (%)	Iodine found by standard method ^f (%)		
Laminaria digitate	0.239 ± 0.012	0.223 ± 0.014		109.1
Fucus vesiculosus	$0.0157 \pm$ 0.0004	0.0166 ± 0.0014		94.6

^a Results expressed as average value \pm standard deviation (N = 3).

^b Starch-iodine method [34]

^c LOQ = 20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

^d Each tablet contains 150 μg of iodine (as I^-). – The remaining components are folic acid, lactose monohydrate, microcrystalline cellulose, colloidal silicon dioxide, magnesium stearate, talc.

^e Each tablet contains 262 μg of potassium iodide. The remaining components are lactose monohydrate, magnesium carbonate, gelatine, sodium carboxymethyl starch, colloidal silicon dioxide, magnesium stearate.

^f Extraction-spectrophotometric method [36]

made to evaluate the effect of the matrix. The difference between the added and found iodide content was less than 2 percent, as shown in Table 4. The standard extractive starch-iodine method [29] for the determination of iodide in the tap

and bottled water samples has been applied to verify the accuracy of the proposed method. As seen in Table 4, the obtained results were consistent with the results achieved using the method developed. Iodine is available in several forms in pharmaceuticals. Iodine is present as iodide in Iodofol® and Iodomarin®. It was shown that the determination of the iodine content is possible without complex sample preparation immediately after dissolution and filtration of the sample. The content of iodine found was well consistent with the assured values of the manufacturer.

The method proposed was used to analyze a number of algae kinds. The iodine content in the *Laminaria Digitata* samples studied was found to be thrown from 0.217 to 0.257 %, in accordance with numerous literature values. The typical representatives of this algae species are also the samples analyzed for *Fucus vesiculosus*. The iodine level of an average of 0.0157% is well in line with the value in [35].

The method was applied to the determination of sulfite and sulfide using their reaction with 5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoic) acid (DTNB). The techniques are based on the release of sulfur dioxide or hydrogen sulfide from the donor phase after the addition of acid followed by gas absorption with 200 μL of a 10^{-4} M DTNB solution in phosphate buffer pH 7. Absorbance was measured at 412 nm. The limit of detection for sulfite and sulfide was $14 \mu\text{g L}^{-1}$ and $18 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively.

The method was used to determine the content of sulfite or sulfide-ions in tap water, juices, jams, and wines. Since the limit of determination of the proposed method is much smaller than the usual sulfite content in food and beverages, it facilitates the analysis of real samples, eliminating the impact of a complex matrix of food and beverages through simple dilution. The sensitivity of sulfide determination by the proposed method is also lower than the maximum allowable concentration of sulfide ions in water (3 mg L^{-1}).

VIII. Conclusions.

For the first time, headspace mode of LPME was successfully combined with common spectrophotometry equipment and accessories in the newly developed approach called IV-HS-LPME. The acceptor phase is held in a specifically made vessel inside a fully enclosed vial, which completely eliminates previous issues with micro drop stability, stirring speed, or extraction time restrictions, and, most importantly, the volume of the acceptor phase is sufficient for common spectrophotometric measurements. Because almost any volume of the extraction phase can be positioned in the vessel, the proposed

approach can in the future be used in conjunction with a variety of other analytical techniques, including luminescence, flame AAS, and liquid chromatography. It is important that the proposed approach in terms of the extraction efficiency is not inferior to the methods using a microsyringe to hold the extracting solvent.

At the same time, the advantages of headspace mode are preserved, such as free choice of solvent, including aqueous solutions, complete separation from matrix components, high selectivity, and absence of memory effects. The precision of the proposed approach is much better than that achieved in previous approaches and ranges from 0.6 to 1.5%. For other HS-LPME methods, typical RSD values are much higher. For example, RSD for the determination of phenols by the HS-LPME varied from 3.7 to 7.7 % [37].

For the proposed method, the sensitivity and efficiency of extraction are at the same level as other previously proposed HS-LPME approaches. The constants for the equilibria between the donor and gas phases, as well as the gas and acceptor phases, were calculated using a simple theoretical model. The experimentally obtained extraction efficiency was significantly higher than that calculated using the found distribution constants for volumes of the acceptor phase less than 100 μL .

The suggested technique, in comparison to a certain previous HS-LPME methods, utilizes a larger volume of the acceptor phase and, as a result, has a lower enrichment factor. However, this is partly offset by better reproducibility and extraction efficiency. The sensitivity can be improved by increasing the volume of donor phase and decreasing the volume of the acceptor phase (using ultra microcuvettes) with simultaneous decreasing the time of extraction. It was discovered that the matrix components of analytical samples such as mineral or tap water, pharmaceuticals, and seaweed have no effect on the accuracy of the determination of studied analytes.

Compared to a few LPME methods with spectrophotometric detection for the determination of iodate, the proposed technique has the same sensitivity and potential for further improvement, taking into account the possibilities of increasing the volume ratio of the donor and acceptor phases. In any case, the main advantages of headspace methods include complete separation from the sample matrix and high selectivity. It was shown that the matrix components of analytical samples such as mineral water, seawater, and table salt had no effect on the accuracy of analyte determination using the proposed method.

In a three-phase system, it is possible to perform rapid online determination of sulfite and sulfide ions in samples that are cloudy, intensely colored, or contain large amounts of substances that interfere with the analysis directly in the sample matrix. Reproducibility increases significantly, which becomes comparable to conventional spectrophotometric measurements. The developed techniques demonstrated high sensitivity and selectivity, better reproducibility than previously presented in the literature microextraction techniques. The use of an aqueous solution of DTNB or iodide as an acceptor phase avoided the use of toxic organic solvents.

REFERENCES

- [1] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2145–2148, <https://doi.org/10.1021/ac00218a019>.
- [2] M. Lashgari, V. Singh, J. Pawliszyn, A critical review on regulatory sample preparation methods: Validating solid-phase microextraction techniques, *TrAC Trends Anal. Chem.* 119 (2019) 115618, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.07.029>.
- [3] Sarafraz-Yazdi, A.; Amiri, A. Liquid-Phase Microextraction. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2010, 29, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.10.003>.
- [4] Kokosa, J. M. Advances in Solvent-Microextraction Techniques. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2013, 43, 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.09.020>.
- [5] Tang, S.; Qi, T.; Ansah, P. D.; Fouemina, J. C. N.; Shen, W.; Basheer, C.; Lee, H. K. Single-Drop Microextraction. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2018, 108, 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.016>.
- [6] Jain, A.; Verma, K. K. Recent Advances in Applications of Single-Drop Microextraction: A Review. *Anal. Chim. Acta* 2011, 706, 37–65. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.022>.
- [7] Kailasa, S. K.; Koduru, J. R.; Park, T. J.; Singhai, R. K.; Wu, H.-F. Applications of Single-Drop Microextraction in Analytical Chemistry: A Review, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2021, 29, e00113, <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00113>.
- [8] Kokosa, J. M. Recent Trends in Using Single-Drop Microextraction and Related Techniques in Green Analytical Methods. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2015, 71, 194–204. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.019>.

- [9] S. Liu, P. Dasgupta, Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop, *Anal. Chem.* 68 (1996) 1817–1821, <https://doi.org/10.1021/ac960145h>.
- [10] M.A. Jeannot, F.F. Cantwell, Solvent microextraction into a single drop, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2236–2240, <https://doi.org/10.1021/ac960042z>.
- [11] M.A. Jeannot, F.F. Cantwell, Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle, *Anal. Chem.* 69 (1997) 235–239. <https://doi.org/10.1021/ac960814r>
- [12] Theis, A. L.; Waldack, A. J.; Hansen, S. M.; Jeannot, M. A. Headspace Solvent Microextraction. *Anal. Chem.* 2001, 73 (23), 5651–5654. <https://doi.org/10.1021/ac015569c>.
- [13] Mogaddam, M. R. A.; Mohebbi, A.; Pazhohan, A.; Khodadaadeiean, F.; Farajzadeh, M. A. Headspace Mode of Liquid Phase Microextraction: A Review. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2019, 110, 8–14, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.021>.
- [14] Andruch, V.; Kocúrová, L.; Balogh, I. S.; Škrlíková, J. Recent Advances in Coupling Single-Drop and Dispersive Liquid–Liquid Microextraction with UV–Vis Spectrophotometry and Related Detection Techniques. *Microchem. J.* 2012, 102, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.10.006>.
- [15] S. Zaruba, A.B. Vishnikin, J. Šandrejová, V. Andruch, Using an optical probe as the microdrop holder in headspace single drop microextraction: Determination of sulfite in food samples, *Anal. Chem.* 88 (2016) 10296–10300, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03129>.
- [16] G. Shen, H.K. Lee, Headspace liquid phase microextraction of chlorobenzenes in soil with gas chromatography – electron capture detection, *Anal. Chem.* 75 (2003) 98–103, <https://doi.org/10.1021/ac020428b>.
- [17] M.A. Farajzadeh, P. Nassiry, M.R.A. Mogaddam, A.A.A. Nabil, Development of dynamic headspace-liquid phase microextraction method performed in a home-made extraction vessel for extraction and preconcentration of 1,4-dioxane from shampoo, *J. Iran Chem. Soc.* 13 (2016) 1385–1393, <https://doi.org/10.1007/s13738-016-0853-7>.
- [18] N. Sharma, A. Jain, V.K. Singh, K.K. Verma, Solid-phase extraction combined with headspace single-drop microextraction of chlorophenols as their methyl ethers and analysis by high-performance liquid chromatography-diode array detection, *Talanta* 83 (2011) 994–999, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.003>.

- [19] L.-L. Qian, Y.-Z. He, Funnel-form single-drop microextraction for gas chromatography–electron-capture detection, *J. Chromatogr. A* 1134 (2006) 32–37, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.094>.
- [20] J.-F. Liu, G.-B. Jiang, Y.-G. Chi, Y.Q. Cai, Q.-X. Zhou, J.-T. Hu, Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Anal. Chem.* 75 (2003) 5870–5876, <https://doi.org/10.1021/ac034506m>.
- [21] H. Yiping, W. Caiyun, Ion chromatography for rapid and sensitive determination of fluoride in milk after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen fluoride, *Anal. Chim. Acta* 661 (2010) 161–166, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.12.018>.
- [22] S. Zaruba, A. Vishnikin, J. Škrliková, A. Diuzheva, I. Ozimaničová, V. Andruch, A two-in-one device for online monitoring of direct immersion single-drop microextraction: An optical probe as both microdrop holder and measuring cell, *RSC Advances* 7 (2017) 29421–29427, <https://doi.org/10.1039/C7RA02326J>.
- [23] Tamen, A.-E., Vishnikin, A. In-Vessel Headspace Liquid-Phase Microextraction. *Anal. Chim. Acta.* (2021) 338670. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338670>.
- [24] Tamen A.-E., Vishnikin A. In-vessel headspace liquid phase microextraction coupled to spectrophotometry for iodate determination. *Methods Objects Chem. Anal.* – 2021. – Vol. 16, № 3. – P. 145-154.
- [25] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, Headspace single-drop microextraction coupled to microvolume UV–vis spectrophotometry for iodine determination, *Anal. Chim. Acta* 631 (2009) 223–228, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.10.048>.
- [26] Z. Zhang, J. Pawliszyn, Headspace solid-phase microextraction, *Anal. Chem.* 65 (1993) 1843–1852, <https://doi.org/10.1021/ac00062a008>.
- [27] Schnepfe, M. M. Determination of Total Iodine and Iodate in Sea Water and in Various Evaporites. *Anal. Chim. Acta*, 1972, 58, 83–89. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)86856-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86856-7).
- [28] Kulkarni, P. S.; Dhar, S. D.; Kulkarni, S. D. A Rapid Assessment Method for Determination of Iodate in Table Salt Samples. *J. Anal. Sci. Technol.*, 2013, 4 (1), 2–7. <https://doi.org/10.1186/2093-3371-4-21>.
- [29] Choengchan, N.; Uraisin, K.; Choden, K.; Veerasai, W.; Grudpan, K.; Nacapricha, D. Simple Flow Injection System for Colorimetric Determination of

- Iodate in Iodized Salt. *Talanta* 2002, 58 (6), 1195–1201. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00438-1](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00438-1).
- [30] Ensafi, A. A.; Chamjangali, M. A. Sequential Flow Injection Determination of Iodate and Periodate with Spectrophotometric Detection. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2003, 59 (12), 2897–2903. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00089-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00089-1).
- [31] Xie, Z.; Zhao, J. Reverse Flow Injection Spectrophotometric Determination of Iodate and Iodide in Table Salt. *Talanta* 2004, 63, 339–343. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.050>.
- [32] Zaruba, S.; Bozová, V.; Vishnikin, A. B.; Bazel', Y. R.; Šandrejová, J.; Gavazov, K.; Andruch, V. Vortex-Assisted Liquid-Liquid Microextraction Procedure for Iodine Speciation in Water Samples. *Microchem. J.* 2017, 132, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.004>.
- [33] Pena-Pereira, F.; Senra-Ferreiro, S.; Lavilla, I.; Bendicho, C. Determination of Iodate in Waters by Cuvetteless UV – Vis Micro-Spectrophotometry after Liquid-Phase Microextraction. *Talanta* 2010, 81 (1–2), 625–629. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.12.053>.
- [34] Z. Marczenko, M. Balcerzak, Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [35] M.D. Catarino, A.M.S. Silva, S.M. Cardoso, Physicochemical constituents and biological activities of *Fucus* spp, *Marine Drugs* 16 (2018) 249, <https://doi.org/10.3390/md16080249>.
- [36] GOST (State Standard of the Soviet Union) 26185-84 Seaweed, Sea Herbs and Products of their Processing. *Methods of Analysis*. FGUP «Standartinform», Moscow, 1984.
- [37] J. Zhang, T. Su, J.K. Lee, Headspace water-based liquid-phase microextraction, *Anal. Chem.* 77 (2005) 1988-1992, <https://doi.org/10.1021/ac040129h>.

CHAPTER 2

LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS THE UNIQUE OBJECT FOR WIDE APPLICATION IN THE CHEMICAL, ENERGY, AND FOOD TECHNOLOGIES, SENSORS, AND ENVIRONMENTAL PROTECTION (MINI-REVIEW BASED ON EXPERIMENTAL DATA)

Kovalenko V., Kotok V., Borysenko A., Nikolenko M.

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine,
vadimchem@gmail.com

1. INTRODUCTION

In modern chemical technologies, medicine, and analysis the most perspective substances are universal, easy changing for different requirements. These substances must be single “bricks” for the construction of materials, similar to the “LEGO” constructor. One of the most famous substances of this type is MXene [1]. Layered Double Hydroxides (LDHs) are less known, but also have unique properties and could be for the synthesis of different substances for a wide range of applications [2, 3].

What are LHDs? Answer to this question, the structure of metal hydroxide must be analyzed.

Well known, that divalent metal hydroxide usually exists in two forms:

a) β -form with formula $\text{Me}(\text{OH})_2$. This form has a hexagonal crystal structure with an under-layer distance (crystallographic plate (001)) 4.6 Å (for nickel hydroxide), named single-layer lattice. This form has high stability, but lower chemical and electrochemical activity;

a) α -form with formula $3\text{Me}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. This form also has a hexagonal crystal structure, but the under-layer distance (crystallographic plate (001)) is 7.6 Å (for nickel hydroxide). This lattice is named the double layer because it consists of a regular layer (included Me, O, H) and an irregular layer with crystalline water. This form has higher chemical and electrochemical activity, but lower stability.

Formally, LDH can be obtained by a change in the metal hydroxide lattice (Me-host hydroxide) some Me-host cation to Me-guest cation, for example, Ni^{2+} to Al^{3+} (Fig. 1). As a result, extra charge $(+3) - (+2) = +1$ is obtained in the lattice. But this extra charge can be compensated by intercalation of different

anions into the under-layer distance. Therefore general formula of LDH is $\text{Me}_1^{n+} \text{Me}_2^{m+}_{1-x} (\text{OH})_2 \text{A}^{k-}_{(m-n)/k} \cdot 0.66 \text{H}_2\text{O}$, where are:

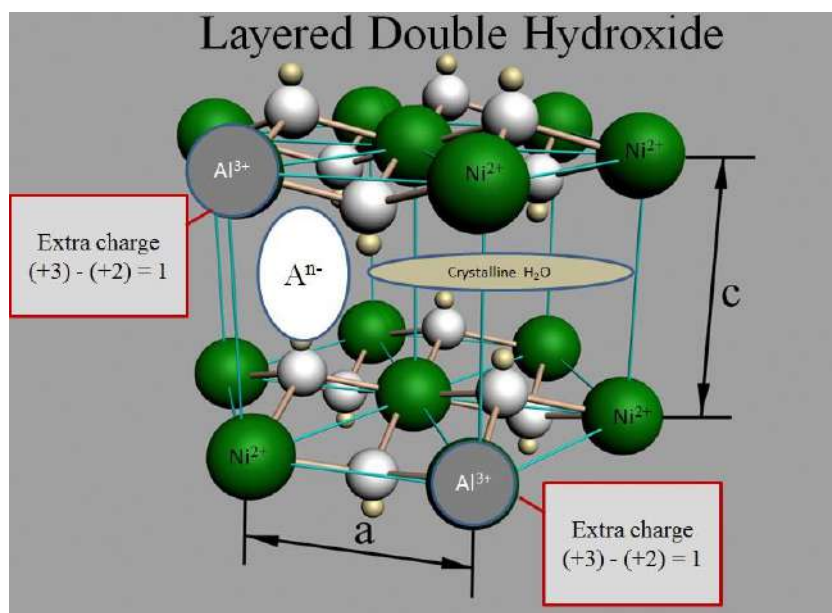


Fig. 1. Scheme of LDH crystal structure

- a) Me1 (metal-host) are Me^{2+} (Zn, Ca, Mg, Ni, Co etc)
- b) Me2 (metal-guest) are Me^{3+} (Al, Co, Fe etc) or Me^{4+} (Ti, V, Zr etc)
- c) A – intercalated anion:
 - 1) Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} etc. – usually counter anion from metal salts;
 - 2) inorganic anions WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ etc. – functional anions;
 - 3) organic anions (drugs, dyes, vitamins, etc.) – functional anions.

But sometimes, authors wrote down Ni-LDH as “substituted α -nickel hydroxide” [4, 5]. But this is some mistake, because “substituted α -nickel hydroxide” doesn’t imply the presence of anions in the structure of LDH.

Therefore it was concluded that LDHs are not a mixture of hydroxides, LDHs are a mono-phase system with a crystal lattice of Me-host hydroxide. LDHs are molecular (more correct – ionic) constructor, which consists of 3 changed parts – Me-host cation, Me-guest cation, and intercalated anions. Also, LDH has ion-exchange properties. Using the different combinations of these three components in the LDH, a wide range of different functional substances can be synthesized.

It should be noted that the crystal lattice of metal-host may contain several metal-guest. In the case of two metal-guest, obtained substance named LTH – layered ternary hydroxide.

2. FIELD OF APPLICATION OF LDHS:

2.1. Chemical Power Sources

2.1.1 Accumulators (Secondary cells).

Nickel hydroxide is successfully used as an active substance of the positive electrode of the alkaline secondary cell (Ni-Fe, Ni-Co, Ni-Zn, Ni-H, Ni-MeH). Requirements of secondary cell applicable nickel hydroxide include high specific capacity and highest mass utility (coefficient of efficiency). Pure β -Ni(OH)₂ has a theoretical specific capacity of 289 mA·h/g. Experimental specific capacity of different types of nickel hydroxides, obtained under accumulator mode in 0.2C regime are shown in Table 1.

Table 1. Specific capacity of different samples of nickel hydroxide

Sample	H	I [6]	J [7]	K [8]	L [10]	M [11]
Q _{sp} , mA·h/g	185	134.4	410	237	216.8	234
*Mass utility (coefficient of efficiency), %	0.640	0.465	1.420	0.820	0.750	0.810

*Coefficient of efficiency is calculated based on 1e⁻ reaction

Sample H is industrial, produced by Bochemia (Czech Republic), β -Ni(OH)₂ with medium crystallinity.

Sample I is β -Ni(OH)₂ with extra high crystallinity. The sample was obtained by extra-low decomposition of tetraamminnickel hydroxide complex [6].

Sample J is Ni-Al LDH with formula Ni_{0.8}Al_{0.2}(CO₃)_{0.1}(OH)₂·0.66H₂O. The sample was synthesized by a chemical method with low supersaturation [7].

Sample K is Ni-Al LDH, synthesized by slit diaphragm electrolyzer [8].

Sample L is (α + β) layered nickel hydroxide, synthesized by slit diaphragm electrolyzer [10]

Sample M is carbonate activated (α + β) layered hydroxide, synthesized by slit diaphragm electrolyzer [11]

(α + β) layered nickel hydroxides [9, 12] (for example, Sample L and Sample M) have structure, consisting of alternating hydroxide layers of β -type and α -type, without interface between them. α -type of nickel hydroxide in this structure really is unusual LDH without cations with “guest-metal”, but with stabilized carbonate anion [10, 11]. It should be noted, that electrochemically active LDH includes two ballast (electrochemically inactive) components – cations of metal-guest and intercalated anions. It was concluded that the α -like

component of ($\alpha+\beta$) layered nickel hydroxides is ballastless carbonate-intercalated Ni-LDH. This LDH (α -like component) has high electrochemical activity, the β -like component has high stability. As a result, ($\alpha+\beta$) layered nickel hydroxides have high specific capacity.

It was shown, that Ni-Al LDH has a specific capacity higher than theoretical capacity (coefficient of efficiency higher than 100%). This fact strongly indicated that Ni^{2+} in the Ni-Al LDH can oxidize not only to Ni^{3+} but to Ni^{4+} . This result can be based on one of two properties: 1) low polarization of oxidation of Ni^{2+} to Ni^{3+} ; or 2) high polarization of oxygen evolution. In the article [13] the main role of oxygen polarization has been detected.

Also, experimental data indicate the principal difference under $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ and Ni-based LDH. In the voltammogram of mono $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ there is not first charge peak and (Fig. 2 a), and the current of discharge peak increased from cycle to cycle. This is the result of lower electrochemical activity of mono $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ and slowly increasing electrochemical process thickness. But in the voltammogram of Ni-Al LDH (Fig. 2 b), there is a clear first charge peak and stable discharge peak during cycling. It indicates higher activity and a faster electrochemical process of Ni-Al LDH.

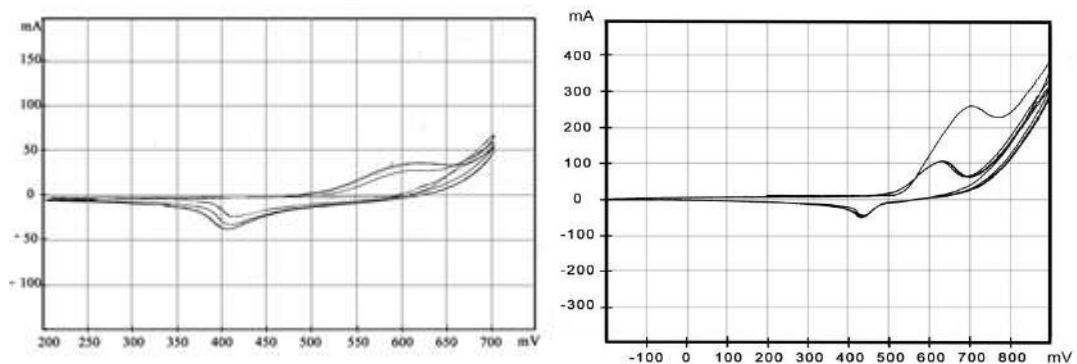


Fig. 2. Voltammogramm of samples: a) sample H; b) sample J.

One of the disadvantages of LDH as an active substance of alkaline secondary cells is the lack of stability during cycling and storage.

2.1.2 Hybrid supercapacitors.

LDH, based on electrochemically active metal-host hydroxide (Ni(OH)_2 or Co(OH)_2) is used as active substances of the faradaic electrode of hybrid supercapacitor. According to the high speed of oxidation/reducing, the electrochemical process is localized on the surface and in the thin surface near-

surface layer. As a result, there are special requirements for hydroxides for application in supercapacitors. In [14] authors detected parameters of nickel hydroxides and Ni-based LDH for successful application in supercapacitor: high specific surface, nanosize particles, ability to destruction to smaller particle, optimal crystallinity, and type of crystal lattice. Ni-LDHs with α -type lattice have crystal water in the under-layer distance, and according to the relay mechanism, the speed of H^+ diffusion is high. As a result, the thickness of the electrochemical process (and specific capacity) is increased. For the supercapacitor application, different nickel hydroxides are used: β -Ni(OH)₂ [15, 16], especially with nano-structured pseudo-single particle and extra high crystallinity [17, 18], α -Ni(OH)₂, obtained by template homogenous precipitation [19 - 21] and other methods, Ni-based LDH [23, 24]. But α -type lattice of LDH is only one of the important parameters. For obtaining of high specific capacity of LDH in the supercapacity mode, other characteristics must be improved: particle size and structure (to nano-size or nano-structure), optimal crystallinity and high specific surface, etc. For improvement two strategies can be used: 1) to change of synthesis method or method of treatment; 2) to change the chemical composition of LDH. The first strategy can be carried out by using a different way, for example, template synthesis [25], ultrasound treatment [25], microwave-assisted synthesis, or microwave treatment (“popcorn effect”) [26]. The second strategy can be carried out by the construction of ballastless LDH. Firstly, this can be realized by using the electrochemically active metal-guest cation, for example, Ti^{4+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , and Co^{2+} . Ni-Co LDH is most perspective [27 – 32] according to electrochemical activity and activation properties of $Co(OH)_2$. It was noted, that Ni-Co LDH is a non-classical LDH, which has not intercalated anion. Ni-Co LDH shows a high specific capacity of 741.5 F/g [33] (Fig. 3). Secondary, improvement of electrochemical activity can be realized by synthesis of LTH (Layered Ternary Hydroxide), for example, Ni-Co-Al LTH [34, 35].

Thirdly, LDH can be constructed with an electrochemically active intercalated anion. For example, Ni-Al LDH, intercalated with indigocarmine anion, has been synthesized [34]. For Ni-Al-Indigocarmine LDH high specific capacity (946 F/g) (Fig. 4) has been shown and electrochemical activity of indigocarmine anion has been detected as a second plate in the discharge curve (Fig. 5).

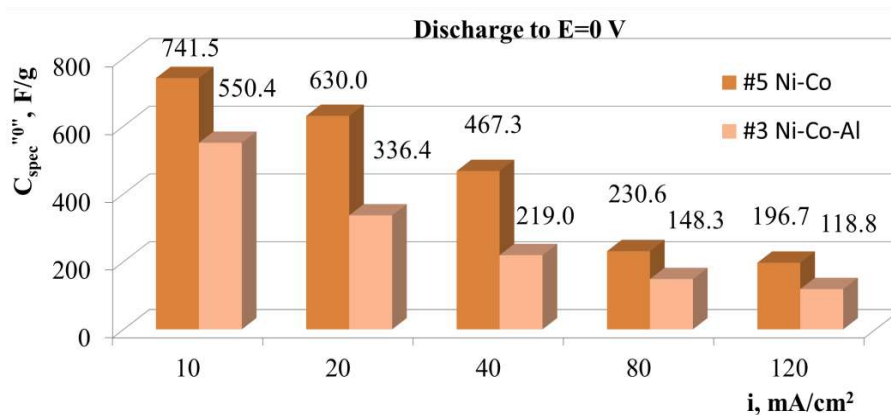


Fig. 3. Specific capacity of Ni-Co LDH and Ni-Co-Al LTH [33]

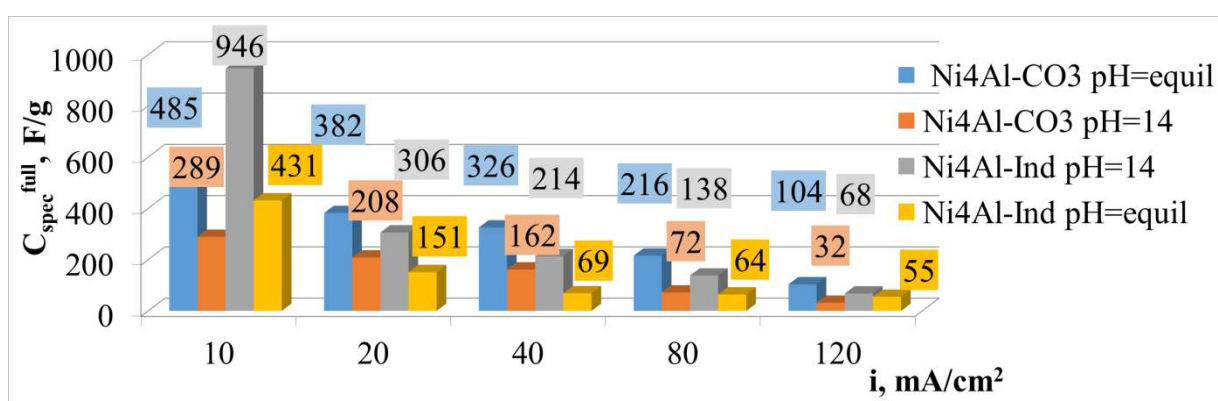


Fig. 4. Specific capacity of Ni-Al-CO₃ and Ni-Al-Indigocarmine LDH samples [34]

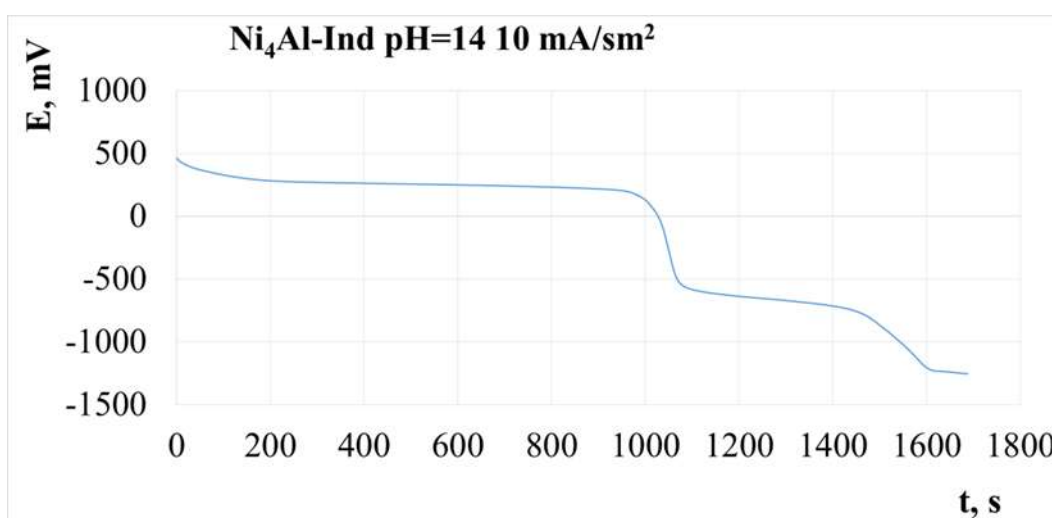
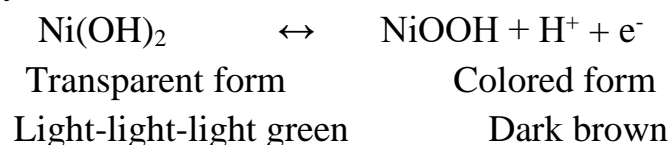


Fig. 5. Discharge curve of Ni-Al-Indigocarmine LDH [34]

2.2. Electrochromic device (Smart Window)

Electrochromic Device – devices, which can reversibly change transmittance of the window under current. One of the most perspective type electrochromic devices is electrochemical based on a fast electrochemical reaction. Nickel hydroxide is well known electrochromic substance [35, 36]:



For high-efficiency α -Ni(OH)₂ electrochromic film is formed. The template cathodic synthesis of α -Ni(OH)₂ layer film is the perspective way for obtaining electrochromic film with high efficiency formed [37].

Using Ni-based LDHs as electrochromic substances has two aims: 1) to add the new color in the colorizing mode; 2) to increase the efficiency of colorizing and bleaching processes. The first aim can be solved by the formation of Ni-Co LDH film [38, 39]. Ni-Co film has two additional colors – bronze (semi-colorizing mode) and dark blue (full colorizing mode) (Fig. 6). Also as metal-guest cation can be used Mn²⁺ [40]. Both types of LDH (Ni-Co and Ni-Mn LDHs) are ballastless LDH with electrochemically active metal-guest cation.

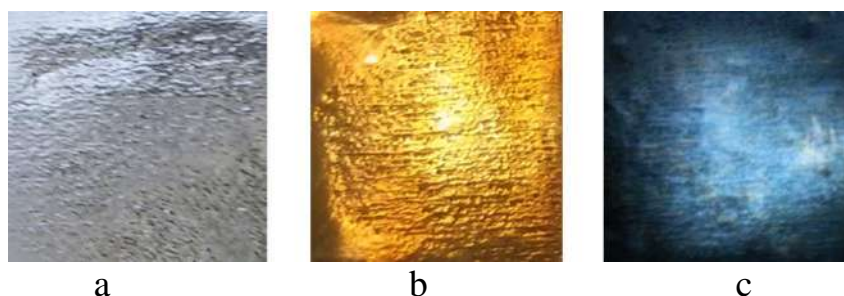


Fig. 6. Coloration stage of electrochromic Ni-Co 8:1 and Ni-Co 4:1 films (first color transition bleached → bronze; second color transition bronze → dark blue): *a* – bleached electrode; *b* – partially colored electrode; *c* – completely colored electrode. [38]

The second aim can be solved by the formation of LDH with activation ions - tungstate anion [41, 42] and Al³⁺ as metal-guest cation [42, 43]. For Ni-Al LDH film, synthesized by cathodic method, principal peculiarity has been detected in [43]: molar concentration of Al³⁺ must be extra low with highest

ratio $\text{Ni}^{2+}:\text{Al}^{3+}=72.46:1$. In this case, the colorization degree (Fig. 7) increases from 75.8 % (pure nickel hydroxide film) to 81 % (film of Ni-Al LDH).

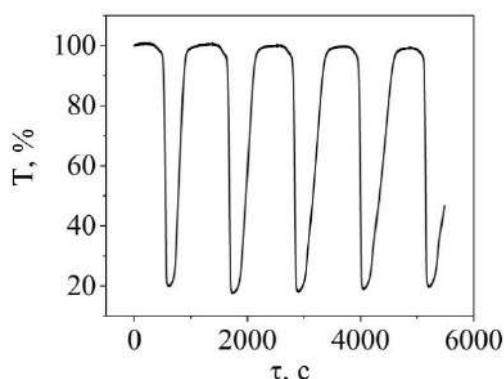


Fig. 7. Colorizing-bleaching curve of Ni-Al LDH electrochromic film, obtained by cathodic template synthesis. [43]

2.3. Electrocatalytic oxidation of organic and inorganic substances.

Application nickel hydroxides for electrocatalytic oxidation of organic and inorganic substances [44, 45] based on the mediator mechanism of catalytic behavior. According to this mechanism, substance (for example, formaldehyde) is oxidized not directly, but via a mediator (nickel oxyhydroxide NiOOH) (Fig. 8). First step: nickel hydroxide $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Ni^{2+}) electrochemically oxidized to nickel oxyhydroxide NiOOH (Ni^{3+}). Second step: formaldehyde adsorbed on the surface and chemically oxidized by NiOOH . Simultaneously, NiOOH was reduced to $\text{Ni}(\text{OH})_2$. After that, this two-step cycle repeated.

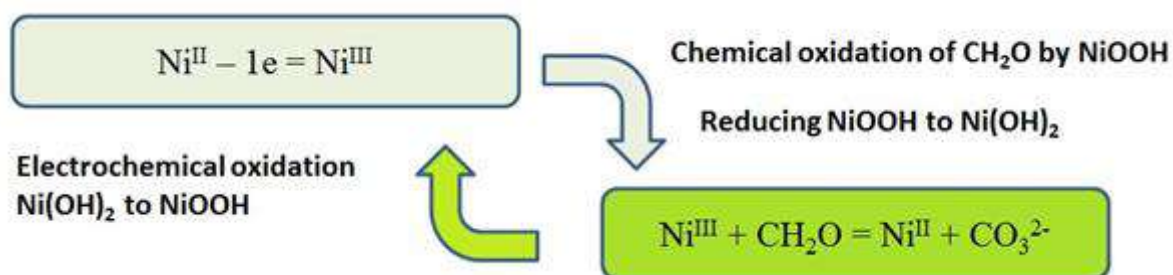


Fig. 8. Scheme of mediator mechanism of electrochemical activity of nickel hydroxide

According to this mechanism, nickel hydroxides with higher electrochemical activity, have better electrocatalytic properties. Therefore, Ni-based LDHs with high electrochemical activity are effective electrocatalytic substances [46 – 48]. The most perspective such electrocatalytic substances are ballastless LDHs consisted of electrochemical active metal-host cation, electrochemical active metal-guest cation, and if it is possible, electrochemical active intercalated anion. Ni-Ti LDH and Ni-Ti-molybdate LDH have been synthesized [49, 50] and high electrochemical (Fig. 9 a) and electrocatalytic (Fig. 9 b) properties have been detected.

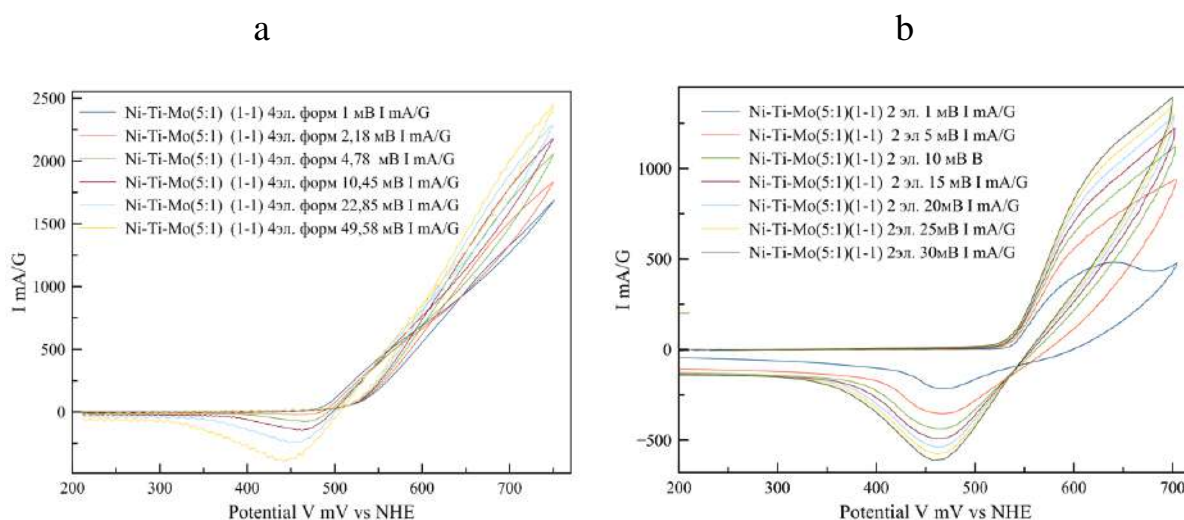


Fig. 9. Cycling voltammogram of Ni-Ti-molybdate LDH under different scan rate: a) electrolyte 1M KOH; b) electrolyte 1M KOH+1M CH₂O

Cycling voltammogram curves, obtained in alkaline solution with formaldehyde (Fig. 9 b) have a principally different form, then cycling curves, obtained in alkaline solution without formaldehyde (Fig. 9 a). In the curves, obtained in the presence of formaldehyde, there are not oxidation peaks, the anodic part of the curve has a loop form, and the current of the cathodic peak is lower corresponding to the curve, obtained without formaldehyde. These were the result of the electrocatalytic oxidation of formaldehyde.

2.4. Synthesis of inorganic materials with hydroxide or oxide nature.

LDHs and LTHs can be effective precursors for the synthesis of mixed oxides and mixed metal particles with extra uniformity of mixture component distribution. A series of NiMnTi mixed metal oxides (Ni/Mn-TiO₂, Mn/NiTi-LDO, and TiO₂/NiMn-LDO, NiMnTi-LDO) were synthesized via different assembling methods and evaluated in the selective catalytic reduction

of NO_x with NH₃(NH₃-SCR) [51]. The effect of La content and its incorporation route on physicochemical properties of ZnO/Zn(Al,La)₂O₄ or La₂O₃-ZnO/ZnAl₂O₄ mixed oxides with a spinel structure obtained from ZnAlLa layered ternary hydroxides (LDHs) or ex-ZnAl LDH materials was investigated [52]. NiCuMgAl mixed oxide has been synthesized via layered polymetal hydroxides [53]. In [54] author reported the synthesis of acidic (Zn/Al-POM) and basic (Mg/Al-POM and Mg/Ga-POM) materials by a general route (POM - H₂W₁₂O₄₀⁶⁻ or PW₁₁O₃₉⁷⁻). Supported metal particles have been obtained from LDH nanocomposite precursors. A family of nanocomposites formed by intercalation of negatively charged Ni-based nanoparticles in Mg/Al layered double hydroxide (LDH) has been prepared by following the anion exchange route [55]. Many catalysts can be synthesized from LDHs precursors? For example, effective catalysts for Multi-walled Carbon Nanotubes synthesis. ZnGaNO photocatalyst particles were synthesized from Zn/Ga/CO₃²⁻ LDHs precursors[56]. Mixed oxide catalyst for dry reforming of methane was obtained from Ni-Mg-Al LTH precursors [57]

2.5. Pigments.

The pigment is colorized substance, which insoluble in colorized media. Usually, according to chemical nature pigments are separate to inorganic and organic. Inorganic pigments are characterized by high color stability but have a limited color range. Organic pigments have a very wide color range but are more expensive and less stable. The advantages of organic and inorganic pigments can be combined by the synthesis of organic-inorganic materials. The most promising materials of such type are layered double hydroxides (LDH) with various anions, including anionic dyes, intercalated into the interlayer space.

The use of LDH with various cation compositions (colored cations of Me-host or Me-guest) and different organic anionic dyes would allow broadening the color range of pigments. For instance, Zn-Al and Acid Yellow 17 [58], Mg-Al and o-Methyl Red [59], Ni-Fe and o-Methyl Red [60], Zn-Al and Mordant Yellow 3 [61, 62], Zn-Al and Acid Yellow 3 [63], Zn-Al and bi-anion Acid Green 28 [64]. It should be noted the higher thermal and photostability of color for LDHs, intercalated by dye anions [58, 62, 64]. Increased stability is the additional advantage of LDH-based pigment. Also colored LDHs can be formed by using colored Me-host or colored Me-guest, or both (Fig. 10).



Fig. 10. Cu-based LDH with different guest-cation

Also, LDH-based pigment could be obtained using colored Me cation (host or guest) and colored intercalated anion: Ni-Al-Murexide [65] and Ni-Al-Indigocarmine [34].

LDHs can be successfully used as colorizing pigments and as special pigments. For example, special paints can include special anti-corrosive substances. In [66] authors synthesized tripolyphosphate-intercalated Zn-Al LDH. The obtained pigment is “Intelligent Material”. It has high whiteness (reflection coefficient) (Table 2 [66]) and could be used as a white pigment for paints. But in the case of paint layer cracking and in the presence of water this pigment evolve the tripolyphosphate anion as an inhibitor, therefore this pigment indicates high anti-corrosive properties (Fig. 10 [66]).

Table 2. Color characteristic of developed Zn₄Al-tripolyphosphate pigment [66]

Diffuse reflection coefficient, %				Color tone	Color purity	Chromaticity		
1	2	3	Average	λ , nm	P , %	X	Y	Z
90.49	89.46	90.26	90.07	560*	1	99.52	90.15	31.63
CIE Lab				Color saturation		Chromaticity coordinated of the light source		
A	b	L (Lightness)		S		X_0	Y_0	Z_0
0.800	0.902	96.097		1.206		109.85	100	35.582

Note: * – the pigment's point on the color graph is so close to the point of light that color tone is approximated

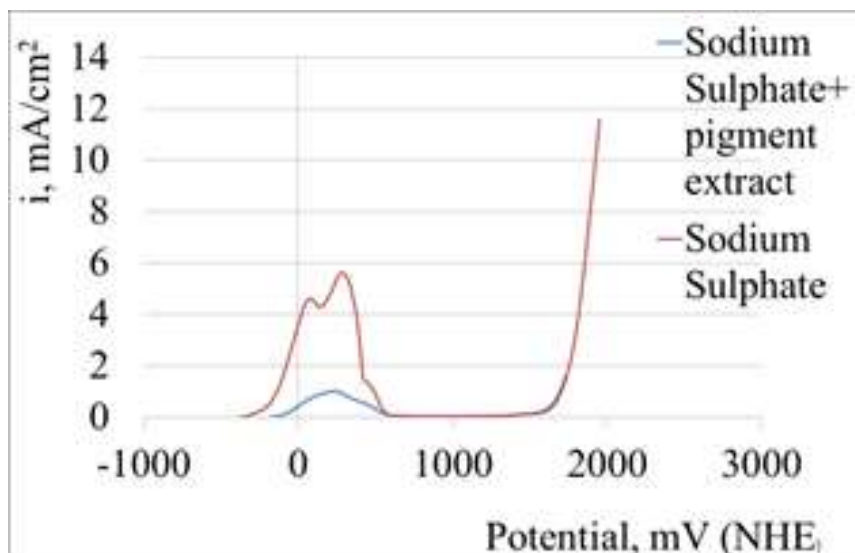


Fig. 11. Anodic polarization curves of 08KP steel in 5% (wt.) Na_2SO_4 solution with and without pigment extract [66]

By recording anodic polarization curves (Fig. 11), it was found that corrosion rate in presence of water extract of pigment is lower by 5.36 times (corrosion current density decreased from 5.63 mA/cm^2 to 1.03 mA/cm^2). Using such pigment gives the production of paints with active anticorrosive properties.

2.5.1. Cosmetic pigments.

LDHs are perspective pigments for cosmetic applications, especially for nail polish [65]. For the formation of more health-friendly pigments, the most promising substances for intercalation into LDH, are food dyes with anionic nature. Such pigments could be successfully used in the composition of different types of nail polish, especially fashion gel nail polish. Application of anionic food dyes with different colors makes it possible to synthesize the pigments with a wide range of colors: Indigocarmin-intercalated LDH with dark blue color [34], Orange Yellow S-intercalated LDH with orange color [67], Tartrazine-intercalated LDH with color from light yellow to dark yellow [68]. It was noted that color characteristics of dye-intercalated LDH pigments strong depend on pH of synthesis and molar ratio Me-host: Me-guest (Table 3 [67])

Table 2.

Color characteristics of gel nail polish samples with Zn-Al- Orange Yellow S pigments

Pigment sample in gel polish	CIE Lab			Color saturation	Color tone	Color purity
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>L</i> (Lightness)	<i>S</i>	λ , nm	<i>P</i> , %
E-110, pH8, 2:1	37.4	32.4	56.2	49.5	599	70
E-110, pH11, 2:1	38.5	29.9	55.7	48.7	604	63
E-110, pH8, 4:1	35.0	39.0	59.6	52.4	595	65
E-110, pH11, 4:1	34.0	47.4	65.2	58.3	596	75

The perspective way for the formation of human-health cosmetic pigments – intercalation into the Zn-Al or Mg-Al LDH (have extra low toxicity [69]) the natural dye with using for a synthesis water extract or tincture of natural source, for example, saffron and safflower (dyes – carthamin and carthamidin) (Fig. 11)

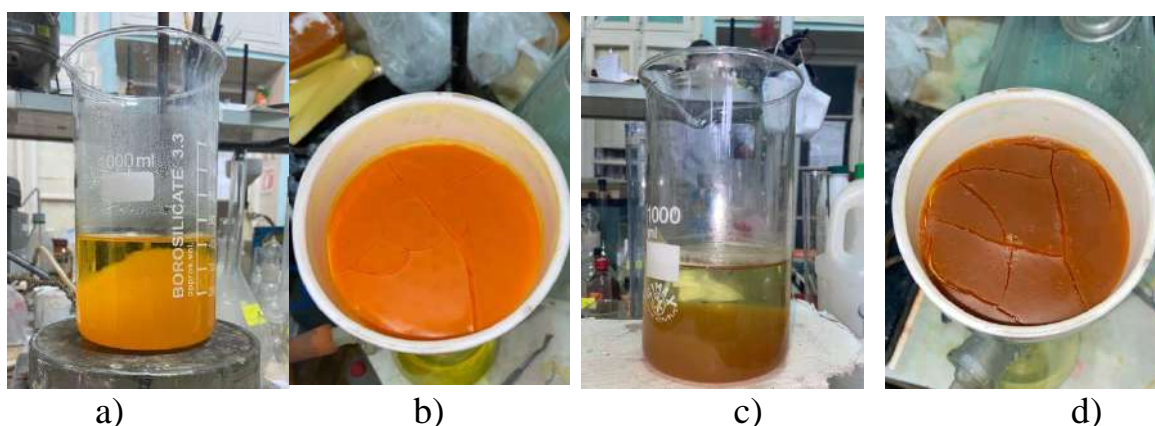


Fig. 11. Photo image of synthesis process (a, c) and filtered pigments (b, d), obtained in the media of a, b – saffron tincture; c, d – safflower tincture.

2.6. Pharmaceuticals application

LDH and LTH can be used for pharmaceutical application by two strategies: 1) intercalation of anionic drugs into underlayer distance of LDH; 2)

formation of composites (nano-composites) of drugs and LDH particles (nanoparticles).

As for the first strategy, many anionic drugs can be intercalated into the LDH and LTH [70 – 72]. LDH and LTH are successfully used for the development of anticancer drugs [73 – 75]. In [76] layered double hydroxide (LDH) nanoparticles have been studied as cellular delivery carriers for anionic anticancer agents (MTX and 5-FU).

Layered double hydroxide (LDH) nanohybrid intercalated biomolecules, including oligonucleotides, genes, and peptides/proteins, have attracted particular attention since they exhibit improved safety and effectiveness as successful delivery biosystems. The study [77] specifically investigated the adsorption of nisin peptide and precisely the control of the release of the payload. Adsorption occurred from peptide solution in contact with zinc-aluminum LDH at room temperature, looking out over the influence of the Zn^{2+}/Al^{3+} ratio, the anion exchange capacity, the nature of the intercalated anion, the host matrix, and the host morphology.

According to the second strategy, authors [78] obtained and investigated the Folic acid-layered double hydroxides hybrids for skin formulations. In the work [79] authors investigated the effect of the fibrillation and/or adsorption onto a layered double hydroxide material on the antibacterial properties of lysozyme.

2.7. Formation of food additives

LDHs and LTHs can be used for obtaining food additives via intercalation in the LDHs or formation of composite with LDH [80]. There are many anionic and polar substances that can be intercalated into the LDH and LTH: aliphatic amino acids [81], flavor molecules and 4-hydroxy-3-methoxy benzoic anion (for the formation of flavor additives) [82], d-gluconate (with the generation of a new food additive) [83], curcumin [84], l-tryptophan [85]. LDH and LTH can be used for the formation of composite and nanocomposite with biologically active substances, for example, lycopene [86]

2.8. Sensors

2.8.1. Fluorescent sensors. It is possible to synthesize the solid LDHs, intercalated anionic fluorescent-active substances [87].

2.8.2. Ion-Selective Electrode. This type of electrochemical sensor is the most perspective for LDH and LNH application. The potential of the ion-

selective electrode is the membrane potential, depending on the concentration of a detected ion in the inside electrolyte and outside (detected) electrolyte. The main part of the ion-selective electrode is a polymeric membrane with incorporated electrode-active substances. This substance must have ion-exchange properties and include in the composition the detected ion. In this case, LDH and LTH are ideal electrode-active substances for anionic ion-selective electrodes, based on easy intercalation of different anion and ion-exchange properties. Therefore, the application of LDH and LTH allows developing ion-selective electrodes for measuring of concentration of many anions (from anionic pollutants, for example, CrO_4^{2-} , to anionic drugs - Diclofenak-anion, Ascorbic-anion, etc.)

2.9. Water purification

It should be mentioned, that there is a significant number of works, which describe the use of LDH for the treatment of anionic dye-containing wastewater. In particular, it is proposed to extract Evans Blue using Zn-Al LDH [88], Orange-type dyes – using Zn-Al LDH [89], Perylenediimide – using Zn-Al, Co-Al, Ni-Al LDH [90]. Various azo-dyes [91], including Remazol Brilliant Violet [92], had been extracted using Ni-Al LDH, blue dyes (including Maya Blue) [93] – using Zn-Al LDH, Methyl Orange [94] – using Zn-Al LDH, Amaranth [95] – using Mg-Al LDH, Acid Yellow 42 [96] – using Mg-Al LDH, Congo Red [97] – using Ni-Al LDH, and Indigo carmine [98] – using Mg-Fe LDH. The main mechanism of dye removal is adsorption, including chemisorption [88, 94] and intercalation [92].

Also, LDH can be used for the removal of anionic inorganic pollutants. In [99] application of calcinated MgAl and MgFe LDH, ZnMgFe LTH for removal As(III) and As(v) have been investigated and proved. In [100] NiAl LDH, modified with Hydrochar, was successfully used for the removal of cationic Dye.

REFERENCES

1. Yuri Gogotsi, Quing Huang (2021) MXenes: Two-Dimensional Building Blocks for Future Materials and Devices. ACS Nano. 15, 5775–5780
2. Hall, D. S., Lockwood, D. J., Bock, C., MacDougall, B. R. (2014). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and

- Engineering Sciences, 471 (2174), 20140792–20140792. doi: 10.1098/rspa.2014.0792
3. Vidotti, M., Torresi, R., Torresi, S. I. C. de. (2010). Nickel hydroxide modified electrodes: a review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries. *Química Nova*, 33 (10), 2176–2186. doi: 10.1590/s0100-40422010001000030
 4. Yao, J., Li, Y., Li, Y., Zhu, Y., Wang, H. (2013). Enhanced cycling performance of Al-substituted α -nickel hydroxide by coating with β -nickel hydroxide. *Journal of Power Sources*, 224, 236–240. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.008
 5. Córdoba de Torresi, S. I., Provazi, K., Malta, M., Torresi, R. M. (2001). Effect of Additives in the Stabilization of the α Phase of Ni(OH)₂ Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (10), A1179. doi: 10.1149/1.1403731
 6. Kovalenko, V., Kotok, V. (2017) Definition of effectiveness of β -Ni(OH)₂ application in the alkaline secondary cells and hybrid supercapacitors. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (6-89), 17-22. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.110390>
 7. Kotok, V., Kovalenko, V., Vlasov, S. (2018) Investigation of Ni-Al hydroxide with silver addition as an active substance of alkaline batteries. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (6-93), 6-11. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133465>
 8. Kovalenko, V., Kotok, V. (2017) Obtaining of Ni-Al layered double hydroxide by slit diaphragm electrolyzer. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2 (6-86), 11-17. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.95699>
 9. Kovalenko, V., Kotok, V. (2018) Comparative investigation of electrochemically synthesized ($\alpha+\beta$) layered nickel hydroxide with mixture of α -Ni(OH)₂ and β -Ni(OH)₂. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (6-92), 16-22; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.125886>
 10. Kovalenko, V., Kotok, V. (2019) Influence of the carbonate ion on characteristics of electrochemically synthesized layered ($\alpha+\beta$) nickel hydroxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (6-97), 40-46; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.155738>

11. Kovalenko, V., Kotok, V. (2019). Anionic carbonate activation of layered ($\alpha+\beta$) nickel hydroxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (6-99), 44-52; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.169461>
12. Kovalenko, V.L., Kotok V.A., Malyshev V.V. (2019). Electrochemical obtaining of nickel hydroxide from nickel plating waste water for application in the alkali secondary cells. *Theoretical and Applied Ecology*, 2, 108-112. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2019-2-108-112>
13. Kotok, V., Kovalenko, V., Malyshev, V. (2017) Comparison of oxygen evolution parameters on different types of nickel hydroxide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (12-89), 12-19; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109770>
14. Kovalenko, V., Kotok, V., Bolotin, A. (2016) Definition of factors influencing on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrochemical characteristics for supercapacitors. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (6-83), 17-22; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79406>
15. Li, J., Luo, F., Tian, X., Lei, Y., Yuan, H., Xiao, D. (2013). A facile approach to synthesis coral-like nanoporous $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ and its supercapacitor application. *Journal of Power Sources*, 243, 721–727. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.172>
16. Huang, J., Lei, T., Wei, X., et al. (2013). Effect of Al-doped $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanosheets on electrochemical behaviors for high performance supercapacitor application. *J. Power Sources*, 232, 370–375. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.081
17. V.L. Kovalenko, V.A. Kotok, A.A. Sykchin, I.A. Mudryi, B.A. Ananchenko, A.A. Burkov, V.A. Sololovov, S. Deabate, A. Mehdi, J.-L. Bantignies, F. Henn (2017) Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (3), 683-691, <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3405-2>
18. Kovalenko V.L., Kotok V.A., Sykchin A., Ananchenko B.A., Chernyad'ev, A.V., Burkov A.A., Deabate S., Mehdi A., Henn F., Bantignies J.-L., Bychkov K.L., Verbitskiy V.V., Sukhyy K.M. (2020) Al^{3+} additive in the nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis: activator or poisoner for chemical power source application? *J. Electrochem. Soc.*, 167(10), 100530 <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9a2a>
19. Kovalenko, V., Kotok, V. (2017). Study of the influence of the template concentration on the properties of nickel hydroxide, obtained by homogeneous preprecipitation, for supercapacitor application. *Eastern-European Journal of*

Enterprise Technologies, 4(6-88), 17–22. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.106813>

20. Kovalenko, V., Kotok, V. (2018) Synthesis of Ni(OH)₂ by template homogeneous precipitation for application in the binder-free electrode of supercapacitor. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4 (12-94), 28-35; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.140899>

21. Kovalenko, V., Kotok, V. (2019). The effect of template residual content on supercapacitive characteristics of Ni(OH)₂, obtained by template homogeneous precipitation. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5 (12-101), 29-37; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.181020>

22. Hu, M., Yang, Z., Lei, L., Sun, Y. (2011). Structural transformation and its effects on the electrochemical performances of a layered double hydroxide. Journal of Power Sources, 196 (3), 1569–1577. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.041>

23. Meng Hu, Xiaorui Gao, Lixu Lei, Yueming Sun (2009). Behavior of a Layered Double Hydroxide under High Current Density Charge and Discharge Cycles. J. Phys. Chem. C., 113 (17), 7448-7455. DOI: 10.1021/jp808715z

24. Jamil Memon, Jinhua Sun, Dongli Menge et al. (2014). Synthesis of graphene/Ni–Al layered double hydroxide nanowires and their application as an electrode material for supercapacitors. J. Mater. Chem. A., 2, 5060–5067. DOI: 10.1039/c3ta14613h

25. Kovalenko, V., Kotok, V. (2018) Influence of ultrasound and template on the properties of nickel hydroxide as an active substance of supercapacitors. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3 (12-93), 32-39; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133548>

26. Kovalenko, V., Kotok, V. (2018) “The popcorn effect”: obtaining of the highly active ultrafine nickel hydroxide by microwave treatment of wet precipitate. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5 (6-95), 12-20; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.143126>

27. Delmas C., Braconnier J.J., Borthomieu Y., Hagenmuller P. (1987). New families of cobalt substituted nickel oxyhydroxides and hydroxides obtained by soft chemistry. Mater. Res. Bull., 22, 741–751. doi:10.1016/0025-5408(87)90027-4

28. Martins, P.R., Parussulo, A.L.A., Toma, S.H., Rocha, M.A., Toma, H.E., Araki, K. (2012). Highly stabilized alpha-NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application. Journal of Power Sources, 218, 1-4

29. Chen, J-C, Hsu, C-T, Hu, C-C. (2014). Superior capacitive performances of binary nickel–cobalt hydroxide nanonetwork prepared by cathodic deposition. *J. Power Sources*, 253, 205–213. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.073
30. Schneiderová, B., Demel, J., Zhigunov, A., Bohuslav, J., Tarábková, H., Janda, P., Lang, K. (2017). Nickel-cobalt hydroxide nanosheets: Synthesis, morphology and electrochemical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 499, 138–144
31. Nethravathi, C., Ravishankar, N., Shivakumara, C., Rajamathi, M. (2007). Nanocomposites of α -hydroxides of nickel and cobalt by delamination and co-stacking: enhanced stability of α -motifs in alkaline medium and electrochemical behaviour. *J. Power Sources*, 172, 970–974. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.01.098
32. Lokhande, P.E., Panda, H. S. (2015). Synthesis and Characterization of Ni.Co(OH)₂ Material for Supercapacitor Application. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2(9), 10-13
33. Investigation of characteristic of double Ni–Co and ternary Ni–Co–Al layered hydroxide for supercapacitor application. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.164792>
34. Kovalenko, V., Kotok, V. (2020). Bifunctional indigocarmin-intercalated Ni-Al layered double hydroxide: investigation of characteristics for pigment and supercapacitor application. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2 (12-104), 30-39., 2 (6-98), 58-66; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.164792>
35. Niklasson, G.A., Granqvist, C.G. (2007) Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *J. Mater. Chem*, 17, 127 – 156.
36. Browne, M.P., Nolan, H., Berner, N. C., Duesberg, G. S., Colavita, P. E., Lyons, M. E. G. (2016) Electrochromic Nickel Oxide Films for Smart Window Applications. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 6636 – 6647.
37. Kotok, V.A., Kovalenko, V.L., Kovalenko, P.V., Solovov, V.A., Deabate, S., Mehdi, A., Bantignies, J.L., Henn F. (2017) Advanced electrochromic Ni(OH)₂/PVA films formed by electrochemical template synthesis. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 12(13), 3962 – 3977
38. Kotok, V., Kovalenko, V.A. (2018) Study of multilayered electrochromic platings based on nickel and cobalt hydroxides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (12-91), 29-35. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.121679>

39. Kotok, V., Kovalenko V. (2017) Electrochromism of Ni(OH)₂ films obtained by cathode template method with addition of Al, Zn, Co ions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (12-87), 38-42; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.103010>
40. V. Kotok, V. Kovalenko (2020) The study of the Mn²⁺ ions influence in the deposition electrolyte on the electrochromic properties of obtained Ni(OH)₂ films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (6-103), 12-17. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.194468>
41. Kotok, V., Kovalenko, V. (2018) A study of the effect of tungstate ions on the electrochromic properties of Ni(OH)₂ films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (12-95), 18-24. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.145223>
42. Kotok, V., Kovalenko, V., Kovalenko, I., Stoliarenko, V., Vlasov, S., Ved, V., Plaksienko, I., Pisarenko, P., Samoilik, M., Sukhyy, K. (2019) The study of activation impact during formation and testing Ni(OH)₂ electrochromic films in the presence of Al³⁺ and WO₄²⁻ ions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (5-102), 6-12. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.171619>
43. Kotok, V., Kovalenko, V. (2019) The study of electrochromic Ni(OH)₂ films obtained in the presence of small amounts of aluminum. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (12-99), 39-45; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.168863>
44. Huang, W., Li, Z. L., Peng, Y. D., Chen, S., Zheng, J. F., Niu, Z. J. (2005). Oscillatory electrocatalytic oxidation of methanol on an Ni(OH)₂ film electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9 (5), 284–289. doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0599-5>
45. Miao, Y., Ouyang, L., Zhou, S., Xu, L., Yang, Z., Xiao, M., Ouyang, R. (2014). Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. *Biosensors and Bioelectronics*, 53, 428–439. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.10.008>
46. Wang, Y., Zhang, D., Peng, W., Liu, L., Li, M. (2011). Electrocatalytic oxidation of methanol at Ni–Al layered double hydroxide film modified electrode in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 56 (16), 5754–5758. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.049>
47. Mignani, A., Ballarin, B., Giorgetti, M., Scavetta, E., Tonelli, D., Boanini, E., Prevot, V., Mousty, C., Iadecola, A. (2013). Heterostructure of Au Nanoparticles NiAl Layered Double Hydroxide: Electrosynthesis,

Characterization, and Electrocatalytic Properties. *J. Phys. Chem. C.*, 117, 16221-16230. [dx.doi.org/10.1021/jp4033782](https://doi.org/10.1021/jp4033782)

48. Martins, P.R., Ferreira, L.M.C., Araki, K., Angnes, L. (2014). Influence of cobalt content on nanostructured alpha-phase-nickel hydroxide modified electrodes for electrocatalytic oxidation of isoniazid. *Sensors Actuators B: Chem.*, 192, 601–606. [doi:10.1016/j.snb.2013.11.029](https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.029)

49. Solovov V. A., Nikolenko N. V., Kovalenko V. L., Kotok V. A., Burkov A. A., Kondrat'ev D. A., Chernova O. V. and Zhukovin S. V. (2018). Synthesis of Ni(II)-Ti(IV) Layered Double Hydroxides Using Coprecipitation At High Supersaturation Method. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 24 (13), 9652–9656

50. Solovov, V., Kovalenko, V., Nikolenko, N., Kotok, V., Vlasova E. (2017). Influence of temperature on the characteristics of Ni(II), Ti(IV) layered double hydroxides synthesised by different methods. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 1 (6-85), 16–22. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.90873>

51. Yali Du, Jiangning Liu, Xiaojian Li, Lili Liu, Xu Wu (2020) SCR performance enhancement of NiMnTi mixed oxides catalysts by regulating assembling methods of LDHs-Based precursor. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(4). [10.1002/aoc.5510](https://doi.org/10.1002/aoc.5510)

52. K. Antoniak, P. Kowalik, W. Próchniak, R. Bicki, G. Słowik(2021) Heterostructural Mixed Oxides Prepared via ZnAlLa LDH or ex-ZnAl LDH Precursors—Effect of La Content and Its Incorporation Route. *Materials*, 14(8), 2082. [10.3390/ma14082082](https://doi.org/10.3390/ma14082082)

53. L. Dussault, J.-C. Dupin, E. Dumitriu, A. Auroux, C. Guimon (2005) Microcalorimetry, TPR and XPS studies of acid–base properties of NiCuMgAl mixed oxides using LDHs as precursors. *Thermochimica Acta*, 434(1), 93-99. [10.1016/j.tca.2005.01.012](https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.012)

54. M. R. Weir, R. A. Kydd (1998) Synthesis of Heteropolyoxometalate-Pillared Mg/Al, Mg/Ga, and Zn/Al Layered Double Hydroxides via LDH–Hydroxide Precursors. *Inorganic Chemistry*, 37(21), 5619-5624. [10.1021/ic9805067](https://doi.org/10.1021/ic9805067)

55. C. Gerardin, D. Kostadinova, N. Sanson, B. Coq, D. Tichit (2005). Supported Metal Particles from LDH Nanocomposite Precursors: Control of the Metal Particle Size at Increasing Metal Content. *Chemistry of Materials*, 17(25). [10.1021/cm051588h](https://doi.org/10.1021/cm051588h)

56. Yan-Ling Hu, Shuhua Ou, Jialiang Huang, Huayu Ji, Siwan Xiang, Yuqin Zhu, Zhibang Chen, Cheng Gong, Lan Sun, Jiqiong Lian, Dongya Sun,

- Yongsheng Fu, Tongmei Ma (2018) ZnGaNO Photocatalyst Particles Prepared from Methane-Based Nitridation Using Zn/Ga/CO₃ LDH as Precursor. *Inorganic Chemistry*, 57(15). 10.1021/acs.inorgchem.8b01415
57. X.-Q. Zhang, Y. Xu, C.-H. Yang, Y.-P. Zhang, Y.-X. Yin, S.-Y. Shang (2015) In-situ Co-Precipitation of Ni-Mg-Al-LDH Catalytic Precursor on γ -Al₂O₃ for Dry Reforming of Methane: Synthesis and Evaluation. *ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA*, 31(5), 948-954. 10.3866/PKU.WHXB201503111
58. Wang, Q., Feng, Y., Feng, J., Li, D. (2011). Enhanced thermal- and photostability of acid yellow 17 by incorporation into layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (6), 1551–1555. doi: 10.1016/j.jssc.2011.04.020
59. Liu, J. Q., Zhang, X. C., Hou, W. G., Dai, Y. Y., Xiao, H., Yan, S. S. (2009). Synthesis and Characterization of Methyl-Red/Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposite. *Advanced Materials Research*, 79-82, 493–496. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.79-82.493
60. Tian, Y., Wang, G., Li, F., Evans, D. G. (2007). Synthesis and thermo-optical stability of o-methyl red-intercalated Ni–Fe layered double hydroxide material. *Materials Letters*, 61 (8-9), 1662–1666. doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.094
61. Hwang, S.-H., Jung, S.-C., Yoon, S.-M., Kim, D.-K. (2008). Preparation and characterization of dye-intercalated Zn–Al-layered double hydroxide and its surface modification by silica coating. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (5-6), 1061–1065. doi: 10.1016/j.jpcs.2007.11.002
62. Tang, P., Deng, F., Feng, Y., Li, D. (2012). Mordant Yellow 3 Anions Intercalated Layered Double Hydroxides: Preparation, Thermo- and Photostability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (32), 10542–10545. doi: 10.1021/ie300645b
63. Tang, P., Feng, Y., Li, D. (2011). Fabrication and properties of Acid Yellow 49 dye-intercalated layered double hydroxides film on an alumina-coated aluminum substrate. *Dyes and Pigments*, 91 (2), 120–125. doi: 10.1016/j.dyepig.2011.03.012
64. Tang, P., Feng, Y., Li, D. (2011). Improved thermal and photostability of an anthraquinone dye by intercalation in a zinc–aluminum layered double hydroxides host. *Dyes and Pigments*, 90 (3), 253–258. doi: 10.1016/j.dyepig.2011.01.007

65. Kovalenko, V., Kotok, V., Yeroshkina, A., Zaychuk, A. (2017) Synthesis and characterisation of dye intercalated nickel-aluminium layered double hydroxide as a cosmetic pigment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (12-89), 27-33; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.109814>
66. Kovalenko, V., Kotok, V. (2019). «Smart» anti-corrosion pigment based on layered double hydroxide: construction and characterization. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (12-100), 23-30; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.176690>
67. Kovalenko, V., Kotok, V. (2020). Determination of the applicability of Zn-Al layered double hydroxide, intercalated by food dye Orange Yellow S, as a cosmetic pigment, 5 (12-107), 81-89; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.214847>
68. Kovalenko, V., Kotok, V. (2020). Tartrazine-intercalated Zn–Al layered double hydroxide as a pigment for gel nail polish: synthesis and characterisation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3 (12-105), 29-37; <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.205607>
69. Del Hoyo C. (2007) ‘Layered double hydroxides and human health: an overview, *Appl. Clay Sci.*, 36, (1–3), 103–121
70. Ghotbi, M.Y.; bin Hussein, M.Z. Gallate-Zn-Al-layered double hydroxide as an intercalated compound with new controlled release formulation of anticarcinogenic agent. *J. Phys. Chem. Solids* 2010, 71, 1565–1570.
71. Rojas, R.; Linck, Y.G.; Cuffini, S.L.; Monti, A; Giacomelli, C.E. (2015). Structural and physicochemical aspects of drug release from layered double hydroxides and layered hydroxide salts. *Appl. Clay Sci.* 2015, 109–110, 119–126.
72. Rives, V.; del Arco, M.; Martín, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. *Appl. Clay Sci.* 2014, 88–89, 239–269.
73. Jenny Arratia-Quijada, Selma Rivas-Fuentes, Karina J. Parra Saavedra, Adriana M. Macías Lamas and Gregorio Guadalupe Carbajal Arízaga. (2016) Layered Double Hydroxide as a Vehicle to Increase Toxicity of Gallate Ions against Adenocarcinoma Cells. *Molecules* 2016, 21, 928; [doi:10.3390/molecules21070928](https://doi.org/10.3390/molecules21070928)
74. Andrade, Karina Nava, Puebla-Pérez, Ana María, Carbajal Arizaga, Gregorio Guadalupe (2019) Passive and active targeting strategies in hybrid

layered double hydroxides nanoparticles for tumor bioimaging and therapy (2019) *Applied Clay Science* 181:105214

75. Gregorio Guadalupe Carbajal Arízaga, Cecilia Sánchez Jiménez, Karina J. Parra Saavedra, Adriana M. Macías Lamas, Ana M. Puebla Pérez (2016) Folate-intercalated layered double hydroxide as a vehicle for cyclophosphamide, a non-ionic anti-cancer drug. *Micro & Nano Letters*, 2016, Vol. 11, Iss. 7, pp. 360–362 doi: 10.1049/mnl.2016.0106

76. Tae-Hyun Kim, Gyeong Jin Lee, Joo-Hee Kang, Hyoung-Jun Kim, Tae-il Kim, Jae-Min Oh. (2014) Anticancer Drug-Incorporated Layered Double Hydroxide Nanohybrids and Their Enhanced Anticancer Therapeutic Efficacy in Combination Cancer Treatment. Hindawi Publishing Corporation *BioMed Research International*. Volume 2014, Article ID 193401, 11 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/>

77. Zaineb Bouaziz, Mohamed Amine Djebbi, Laurence Soussan, Jean-Marc Janot, Abdesslem Ben Haj Amara, Sebastien Balme (2017). Adsorption of nisin into layered double hydroxide nanohybrids and in-vitro controlled release. *Materials Science and Engineering C*, 76, 673–683

78. Cinzia Paganoa, Luana Periolia, Loredana Latterinib, Morena Nocchettia, Maria Rachele Ceccarinia, Marco Marania, Daniele Ramellac, Maurizio Riccia (2019) Folic acid-layered double hydroxides hybrids in skin formulations: Technological, photochemical and in vitro cytotoxicity on human keratinocytes and fibroblasts. *Applied Clay Science*, 168, 382-395

79. Z. Bouaziz, L. Soussan, J.-M. Janot, M. Lepoitevin, M. Bechelany, M.A. Djebbi, A.B.H. Amara, S. Balme, (2017). Structure and antibacterial activity relationships of native and amyloid fibril lysozyme loaded on layered double hydroxide, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.05.050>

80. Choi S.-J., Kim Y.-R. (2013). Bioinspired layered nanoclays for nutraceutical delivery system', in Park B., Appell M. (Eds.): *Advances in Applied Nanotechnology for Agriculture ACS Symposium Series* (American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2013). 207–220

81. Silverio F., dos Reis M.J., Tronto J., et al. 2007. Removal of aliphatic amino acids by hybrid organic-inorganic layered compounds, *Appl. Surf. Sci.*, 253, pp. 5756–5761

82. Hong M.-M., Oh J.-M., Choy J.-H. (2008). Encapsulation of flavor molecules, 4-hydroxy-3-methoxy benzoic acid, into layered inorganic

nanoparticles for controlled release of flavor. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8, (10), pp. 5018–5021

83. Ghotbi M.Y., Hussein M.Z., Bin Yahaya A.H., et al. (2009). LDH-intercalated d-gluconate: generation of a new food additive-inorganic nanohybrid compound, *J. Phys. Chem. Solids*, 70, (6), pp. 948–954

84. Supun Samindra K.M., Kottegoda N. (2014) Encapsulation of curcumin into layered double hydroxides, *Nanotechnol. Rev.*, 1, (6), pp. 579–589

85. Abdolmohammad-Zadeh H., Hammami Oskooyi S.M. (2015) Solid-phase extraction of l-tryptophan from food samples utilizing a layered double hydroxide nano-sorbent prior to its determination by spectrofluorometry. *J. Iran. Chem. Soc.*, 12, (6), pp. 1115–1122

86. Daniel Escobar Hernández, Angelica Perez Magallon, Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga (2018). Green extraction of lycopene from tomato juice with layered double hydroxide nanoparticles. *Micro & Nano Letters*, pp. 1–4 doi: 10.1049/mnl.2018.5437

87. Ana Cristina Trindade Cursino, Vicente Rives, Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga, Raquel Trujillano, Fernando Wypych. (2015). Rare earth and zinc layered hydroxide salts intercalated with the 2-aminobenzoate anion as organic luminescent sensitizer. *Materials Research Bulletin*, 70, 336–342.

88. Shamim, M., Dana, K. (2017). Efficient removal of Evans blue dye by Zn–Al–NO₃ layered double hydroxide. *International Journal of Environmental Science and Technology*. doi: 10.1007/s13762-017-1478-9

89. Mahjoubi, F. Z., Khalidi, A., Abdennouri, M., Barka, N. (2017). Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties. *Journal of Taibah University for Science*, 11 (1), 90–100. doi: 10.1016/j.jtusci.2015.10.007

90. Chakraborty, C., Dana, K., Malik, S. (2011). Intercalation of Perylenediimide Dye into LDH Clays: Enhancement of Photostability. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (5), 1996–2004. doi: 10.1021/jp110486r

91. Pahalagedara, M. N., Samaraweera, M., Dharmarathna, S., Kuo, C.-H., Pahalagedara, L. R., Gascón, J. A., Suib, S. L. (2014). Removal of Azo Dyes: Intercalation into Sonochemically Synthesized NiAl Layered Double Hydroxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (31), 17801–17809. doi: 10.1021/jp505260a

92. Darmograi, G., Prelot, B., Layrac, G., Tichit, D., Martin-Gassin, G., Salles, F., Zajac, J. (2015). Study of Adsorption and Intercalation of Orange-Type Dyes

- into Mg–Al Layered Double Hydroxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (41), 23388–23397. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05510
93. Marangoni, R., Bouhent, M., Tavio-Guého, C., Wypych, F., Leroux, F. (2009). Zn₂Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 333 (1), 120–127. doi: 10.1016/j.jcis.2009.02.001
94. El Hassani, K., Beakou, B. H., Kalnina, D., Oukani, E., Anouar, A. (2017). Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study. *Applied Clay Science*, 140, 124–131. doi: 10.1016/j.clay.2017.02.010
95. Abdellaoui, K., Pavlovic, I., Bouhent, M., Benhamou, A., Barriga, C. (2017). A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 143, 142–150. doi: 10.1016/j.clay.2017.03.019
96. Santos, R. M. M. dos, Gonçalves, R. G. L., Constantino, V. R. L., Santilli, C. V., Borges, P. D., Tronto, J., Pinto, F. G. (2017). Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. *Applied Clay Science*, 140, 132–139. doi: 10.1016/j.clay.2017.02.005
97. Bharali, D., Deka, R. C. (2017). Adsorptive removal of congo red from aqueous solution by sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2), 2056–2067. doi: 10.1016/j.jece.2017.04.012
98. Ahmed, M. A., brick, A. A., Mohamed, A. A. (2017). An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route. *Chemosphere*, 174, 280–288. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.147
99. María Martha Barroso Quiroga, Mònica Iglesias Juncà, Nora Andrea Merino (2021) Study of the effect of the LDH cations precursors in the removal of arsenic in aqueous solution. *Water Science & Technology*, 83(4). 10.2166/wst.2021.153
100. Normah Normah, Neza Rahayu Palapa, Tarmizi Taher, Risfidian Mohadi, Fitri Suryani Arsyad, Aldi Priambodo, Aldes Lesbani (2021) Competitive Removal of Cationic Dye Using NiAl-LDH Modified with Hydrochar. *Ecological Engineering & Environmental Technology*. 4(22). 10.12912/27197050/138120

CHAPTER 3

HIGHLY SELECTIVE TRIPHENYLETHER DERIVATIVE AS FLUORESCENT SENSOR FOR COPPER AND ARGININE

Shivali Gupta, Susheel K Mittal and Manmohan Chhibber

School of Chemistry and Biochemistry
Thapar Institute of Engineering and Technology (Deemed University),
Patiala 147004, Punjab, India
E-mail: guptashivali19@gmail.com

Copper is the third most abundant transition metal after Fe(III) and Zn(II) in a human body. It is recommended to take the proper dose of it in food every day. Many of the proteins in the human body use copper ions in electron transport processes, or for normal functioning of the brain and nervous system. Yet, excess of copper ions in living cells can damage lipids, catalyse the production of reactive oxygen species (ROS) and cause several diseases such as Alzheimer's disease, Indian childhood cirrhosis, and Wilson disease. According to the World Health Organisation (WHO), the maximum limit of copper in drinking water should be 1.3 ppm. The toxicity of copper is not only a concern to human species but has a great effect on the ambient environment too. An increased copper level has proven to be detrimental to the growth of stream insects, aquatic biota, and certain vegetation also. Therefore, the practical monitoring of Cu^{2+} is highly required [1, 2].

Arginine is a semi-essential amino acid that exists for tRNA, plays an important role in the synthesis of protein, wound healing, and cell replication. Reduced levels of arginine have been reported in various clinical conditions such as asthma, psoriasis, and reperfusion injury. Therefore, the detection of arginine in biological fluids has become an important goal [3].

For sensing metal cations, gases, and amino acids, selective recognition of a receptor is of prime importance. Variety of receptors such as Schiff base, rhodamine b, benzocoumarin etc. have been reported by research groups for the detection of number of target species. Our research group mainly focus on the synthesis of triphenylether based receptors due to several reasons such as easy solubility, proper arrangement of hetero atoms and electrochemical activity [4, 5]. Apart from importance of receptor, transducer techniques, which are used to

collect the signal, have huge importance. Now these days, optical response using UV-VIS and fluorescence techniques have been widely used due their low cost and effective results.

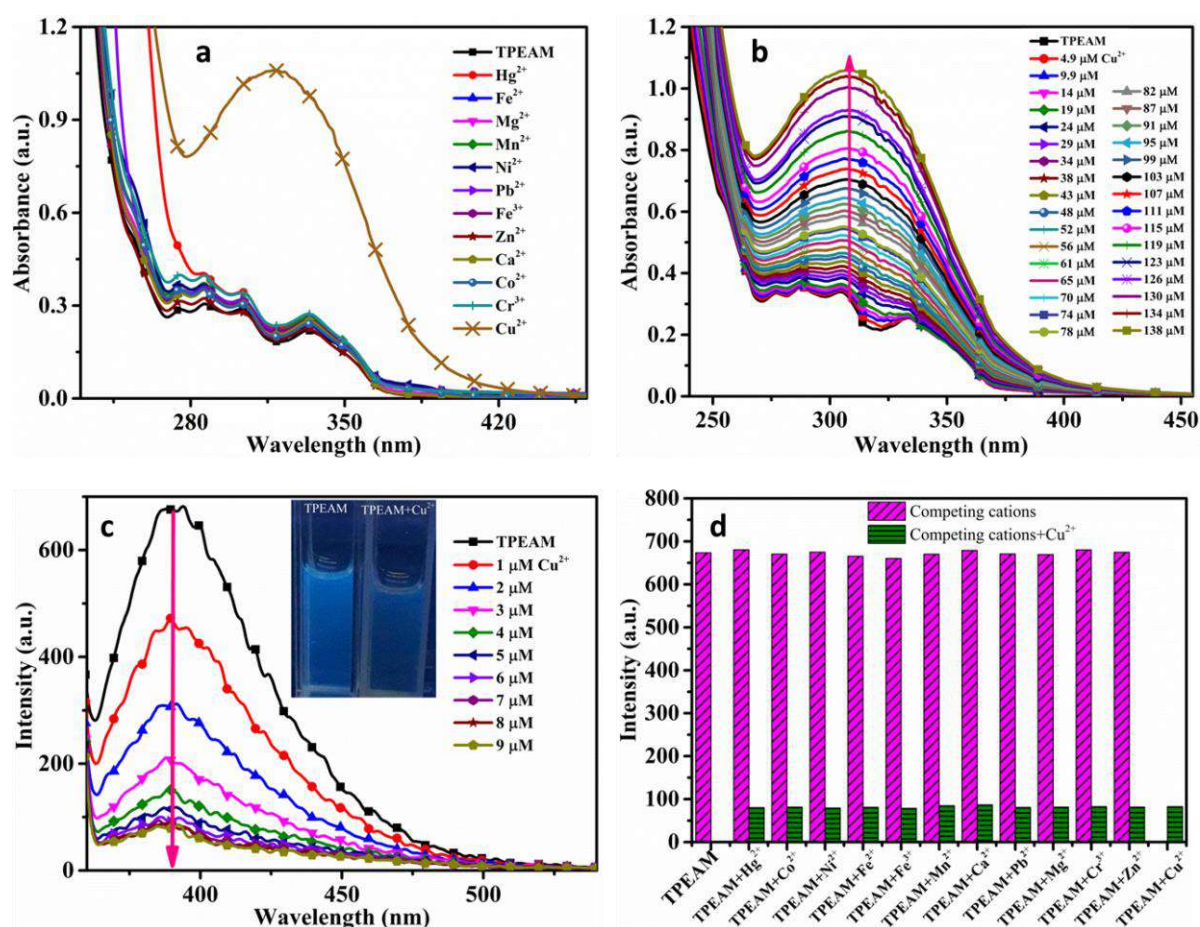


Fig. 1 (a) UV-VIS response of L1 towards Cu^{+2} ions (b) titration of L1 with Cu^{+2} ions (c) fluorescence titration of L1 with increasing amount of Cu^{+2} ions (d) interference study

Herein, a triphenylether amine (L1) based derivative has shown selective response towards Cu^{+2} ions without the interference from various cations such as Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , and Zn^{2+} present in the same solution. UV-VIS response of the L1 and in the presence of various metal ions is shown in fig. 1. From Fig 1(a), it is clearly seen that L1 has selectively responded to Cu^{+2} ions following that all the initial absorption bands of receptor at 277 nm, 288 nm, 304 nm, and 334 nm have merged into a single band attributing to the interaction of Cu^{+2} ion with hetero atoms of the L1 and exhibiting a single band at 308 nm, as one whole molecule (fig. 1(b)). From

calibration plot, detection limit of L1 towards Cu^{2+} ions was found to be 40 nM with binding stoichiometry of 1:1. Mechanism of interaction is explained on the basis of host-guest interactions between L1 and Cu^{2+} ions with binding constant of $1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Following the UV-VIS response, in fluorescence spectroscopy, L1 is fluorescent at 390 nm but addition of Cu^{2+} ions lead to “turn off” the fluorescence signal (fig. 1(c)). Technique based response is complemented by naked eye detection under UV lamp. Interference study confirmed the selective behaviour of L1 towards the Cu^{2+} ions (Fig. 1(d)).

For practical application, the complex L1- Cu^{2+} was used to see its response towards various amino acids such as asparagine (Asn), lysine (Lys), arginine (Arg), tryptophan (Trp), proline (Pro), glutamine (Gln), histidine (His) and cysteine (Cys). Among all the amino acids, complex showed selective behaviour towards arginine only (fig. 2(a)). Complex L1- Cu^{2+} was non fluorescent at 390 nm but with the addition of arginine, band started reappearing at 390 nm, showing the selective response of complex towards amino acid. The reason for selective detection of arginine could be due to the conformational flexibility of its long side chain and the presence of large guanidinium moiety which delocalizes its positive charge over many atoms that are involved in the conjugated π - π system [6] (fig. 2(b)). The lower detection limit of arginine was found to be 4 μM , based on 3σ method.

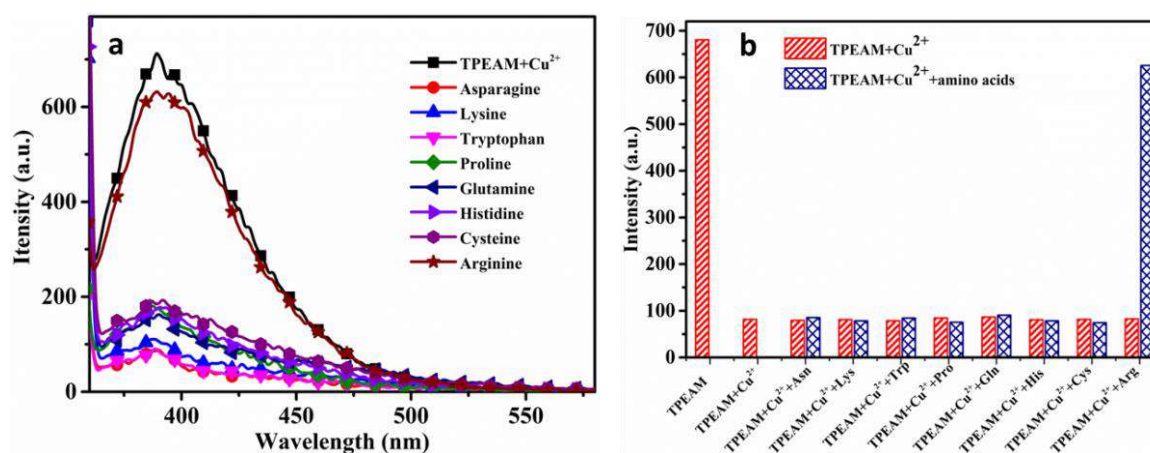


Fig. 2 (a) Fluorescence response of L1- Cu^{2+} complex towards arginine (b) interference study

REFERENCES

1. Shi F, Cui S, Liu H, Pu S (2020) A high selective fluorescent sensor for Cu²⁺ in solution and test paper strips. *Dyes and Pigments* 173:107914
2. Mohammadi A, Khalili B, Haghayegh AS (2019) A novel chromone based colorimetric sensor for highly selective detection of copper ions: Synthesis, optical properties and DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 222:117193
3. Wang S, Ding H, Wang Y, Fan C, Liu G, Pu S (2019) A colorimetric and ratiometric fluorescent sensor for sequentially detecting Cu²⁺ and arginine based on a coumarin–rhodamine B derivative and its application for bioimaging. *RSC Advances* 9 (12):6643-6649
4. Gupta S, Chhibber M, Mittal SK (2020) Amine derivative of triphenyl ether as an optical sensor for the detection of cyanide ions and traces of water in acetonitrile supported with voltammetric studies. *Journal of Applied Electrochemistry* 50 (2):185-195
5. Gupta S, Mittal SK, Chhibber M (2020) Triphenyl Ether Amide as a Probe for Electrochemical and Optical Sensing of Copper, Cyanide and Arginine. *Journal of the Electrochemical Society* 167 (16):167506
6. Tavallali H, Deilamy-Rad G, Mosallanejad N (2019) Reactive Blue 4 as a Single Colorimetric Chemosensor for Sequential Determination of Multiple Analytes with Different Optical Responses in Aqueous Media: Cu²⁺-Cysteine Using a Metal Ion Displacement and Cu²⁺-Arginine Through the Host-Guest Interaction. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 187 (3):913-937

CHAPTER 4

ION CHROMATOGRAPHY IN UKRAINE: DEVELOPMENT AND ACHIEVEMENTS

Zuy O.V.

Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
olegzuy@gmail.com

SUMMARY

The ways of development of ion chromatography in Ukraine from the eighties of the last century to the present time are shown. The achievements of research institutes, in particular, of the Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, in the development of ion chromatographic methods for the analysis of organic and inorganic anions in various objects, including natural and drinking waters, are highlighted. Scientists of Ukraine compared commercially available sorbents for ion chromatography – HIKS-1, ANIEKS-N and KANK AST for the use in water analysis. The studies were carried out on an ion chromatograph "Tsvet-3006" with a conductometric detector. It has been shown that ANIEKS-N with a borate eluent is the best sorbent for the determination of organic monocarboxylic acids, and KANK AST with a carbonate-hydrocarbonate eluent – for the determination of inorganic anions. Ion chromatography has been used to solve a number of practical problems: for the separation of oxoanions – iodate, chlorate and bromate in waters, to verify the results in the development of chemiluminescent methods for the determination of chloride, nitrite and nitrate, to establish the mechanism of anionic surfactants destruction under the action of vacuum ultraviolet radiation and corona discharge. The method was applied to the analysis of iodine-containing bottled waters for bromide ions due to the absence of the interference from iodides. The accumulated experience has contributed to the adoption of four state standards for water quality in Ukraine based on the use of the ion chromatographic method. It is shown that the method of ion chromatography at the present stage is widely used in various sectors of the national economy: to determine the traces of anions in steam condensate of power plants, to control the anionic composition of water at nuclear power plants, to upgrade water treatment processes at water treatment stations, in

particular, with the aim of elimination of chlorite ions formation in tap water obtained with the use of chlorine dioxide as a disinfectant.

Keywords: ion chromatography, sorbents, eluents, organic anions, inorganic anions.

Ion chromatography is a part of high performance liquid chromatography used for the separation and identification, as well as quantification of ionic compounds: anions of inorganic and organic acids, cations of alkali and alkaline earth metals, a number of other inorganic and organic compounds which decompose into ions in aqueous solutions: complex compounds of amines, carbohydrates, amino acids, etc.

Ion chromatography can be considered a highly efficient version of ion exchange chromatography, which has developed due to the synthesis of new ion exchangers and the development of chromatographic instrumentation. The method of ion chromatography was invented in 1975 in the United States [1].

The development of ion chromatography in Ukraine in the early stages is closely related to the development of this method of analysis in the former USSR in the 1980s.

Academician Yu.A. Zolotov was the first in the USSR to start works on ion chromatography. He founded the laboratory of ion chromatography at the Faculty of Chemistry of Moscow University, which at first worked on U.S. equipment [2,3]. Then commercial production of ion chromatographs "Tsvet-3006" and portable ion chromatographs "HPI-1" with conductometric detection was established. Later, the modernized "Tsvet-4000" and "Tsvet Yauza 04" with several detectors - spectrophotometric, electrochemical and conductometric appeared. The method provided wide opportunities for analysts to conduct environmental studies of natural waters, air, soils, it was used in chemical industry, in energy production - to control the microquantities of anions in condensate of power plants, in medicine, food industry, agrochemistry and other industries.

A promising method of ion chromatography began to develop in Ukraine since 1987. Academician A.T. Pilipenko, highly appreciating the possibilities of the method, initiated the purchase of three ion chromatographs "Tsvet-3006" and a portable chromatograph "HPI-1" for the Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine. Portable chromatograph HPI-1 was used in a mobile laboratory for the determination of toxic contaminants in natural and drinking water [4]. Subsequently, ion

chromatographs began to be purchased by other research institutions, universities, and industrial enterprises.

Ion chromatographs made in the former USSR were supplied with low-capacity sorbents - ion exchangers (such as KANK, HIKS-1, ANIEKS-N), which were inferior in terms of separation characteristics to foreign analogues. The work [5] is devoted to the comparison of these three sorbents, best of them are recommended for solving certain analytical problems.

It is known that one of the principal factors determining ion separation is the specific character in the structure of the sorbent used. Sorbents – anion-exchangers are normally surface- and centrally-modified resins representing a styrene-divinylbenzene or polymethacrylate matrix with ternary or quaternary amino groups acting as ionogenic groups located either in the surface layer or inside the ion exchanger grains. Separation capacity of the sorbent is determined both by the matrix nature and the composition, arrangement, structure, and the concentration of functional groups. The efficiency of anion separation depends also on the nature of eluent, the strength of respective resin, the eluent pH, concentration, and its flow rate.

It is important to compare sorbents of different nature, to study their analytical capabilities under similar conditions, in order to clear up their comparative characteristics. A number of investigations for determination of individual anions the HIKS-1, and KANK AST sorbents were used; to determine sulfate ions in waters of nuclear power plants HIKS-1 and ANIEKS-N were used. However, the data on the comparison of sorbents manufactured commercially under one and the same conditions and recommendations for the best sorbent for the analysis of waters are not available in literature.

Surface modified sorbents HIKS-1, ANIEKS-N (fractions 25-40, 20 μm) manufactured, respectively, by Hiyu Kalur and VAGOS (Tallinn, Estonia) and centrally modified sorbent KANK AST (fraction 16-20 μm) manufactured by LNPO “Soyuz” were investigated and compared. The investigations were conducted using the Tsvet-3006 chromatograph. Steel columns, dimensions 6 \times 100 mm, were filled with the above sorbents using NT-400 pneumatic pump. When using the pump of the Tsvet-3006 chromatograph the required density of column packing was not attained and this led to lower efficiency of anion separation. The following parameters have been established: the elution order, retention time, detection limits for a number of organic and inorganic anions.

According to general regularities of elution, the retention time for single-charged ions increases with the increase of the ion radius (F^- , Cl^- , Br^- , and I^-), for

differently charged ions – with the increase of the charge (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}); for organic monocarboxylic acids of great importance is the hydrophobic interaction of the hydrocarbon radical with the sorbent polymer matrix; accordingly, the retention time of the anions of monocarboxylic acids increases with the increase of the hydrocarbon chain length. However, individual features of anions can be displayed also.

Model mixtures of anions of monocarboxylic acids – formate, acetate, and valerate, together with inorganic anions – fluoride and chloride – were successfully separated on sorbents ANIEKS-N, KANK AST, and HIKS-1 using sodium tetraborate as a mobile phase. The peaks of the organic acids are located between fluoride and chloride. Anion retention times are given in Table 1.

Table 1. Retention times of organic anions as well as those of fluoride and chloride on different sorbents with eluent 3.5×10^{-4} M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (flow rate 1.5 mL/min)

Anion	Retention time, min		
	ANIEKS-N	KANK AST	HIKS-1
F^-	6.75	15.1	11.75
CH_3COO^-	10.18	17.0	13.8
HCOO^-	16.7	20.6	15.7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$	29.7	24.5	23.1
Cl^-	43.5	73.4	30.2

The detection limits of organic anions approximately by a factor are higher than those of inorganic anions. On the KANK AST and HIKS-1 sorbents anions do not completely separate while on ANIEKS-N – completely. Thus, for determination of acetate, formate and other monocarboxylic acids the ANIEKS-N sorbent has a substantial advantage when using a borate eluent. It should be noted, that under these conditions inorganic anions (Cl^- , Br^- , NO_3^- , and SO_4^{2-}) are characterized by greater retention times, and during the simultaneous determination of carboxylic acids and inorganic anions the analysis would last for several hours. In this connection, in order to determine inorganic anions, as opposed to organic ones, usually stronger eluents are used, for example, a mixture of Na_2CO_3 and NaHCO_3 .

The chromatograms of model mixtures of inorganic anions using the same sorbents were obtained when the borate eluent was replaced with carbonate one

of such concentrations with which the maximum separation of ions was observed. 2.5×10^{-4} M NaHCO₃ and 7.5×10^{-4} M Na₂CO₃ were used as the eluent for HIKS-1. The elution sequence was as follows: HCO₃⁻, Br⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, and SO₄²⁻; the peaks of HCO₃⁻ and F⁻, just as Br⁻ and NO₃⁻, are not sufficiently separated. The increase of the eluent concentration 2-fold (5×10^{-4} M NaHCO₃ and 1.5×10^{-3} M Na₂CO₃) reduces the duration of the analysis from 55 min to 25 min, however, in this case the separation of HCO₃⁻, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, as well as separation of Br⁻ and NO₃⁻ becomes worse.

Eluent 1.5×10^{-3} M Na₂CO₃ was used for ANIEKS-N. The elution sequence was as follows: F⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, HPO₄²⁻, NO₂⁻, Br⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻. This sorbent has got an increased selectivity in relation to nitrate ions owing to different structure of the functional groups, i.e. their longer hydrocarbon radical. Under these conditions, ions of F⁻ and HCO₃⁻; HPO₄²⁻ and NO₃⁻; Br⁻ and SO₄²⁻ are poorly separated. During the analysis of natural waters the sulfate macrocomponent, whose peak is located in the middle of the chromatogram, stands in the way of determining neighboring anions. An increase in the concentration of the Na₂CO₃ eluent to 2.5×10^{-3} M reduces the analysis time from 35 to 20 min, but does not improve anion separation. The use of a more dilute eluent, 2.5×10^{-4} M NaHCO₃ and 7.5×10^{-4} M Na₂CO₃ (flow rate 2.3 mL/min), shifts the peak of SO₄²⁻ from the middle to the end of the chromatogram, with the nitrate and sulfate peaks partially overlapping, the peak of HPO₄²⁻ merges with the peak of bromide, while the duration of analysis in this case extends to 45 min. Thus, the experiments have confirmed that when ANIEKS-N is used, it is reasonable to employ 1.5×10^{-3} M Na₂CO₃ as the eluent, the flow rate being 2.0 mL/min.

The maximum separation for inorganic anions is attained using the KANK AST sorbent. The optimal eluent being 1.1×10^{-3} M Na₂CO₃ and 2.7×10^{-3} M NaHCO₃, flow rate 2.5 mL/min. The elution sequence is as follows: F⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, NO₂⁻, HPO₄²⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and C₂O₄²⁻. Under these conditions, all anions are separated well, and only the peaks of F⁻ with HCO₃⁻ and Br⁻ with NO₃⁻ are somewhat overlapping, however, they can be distinguished by their retention times.

The retention times of inorganic anions on sorbents HIKS-1, ANIEKS-N, and KANK AST are shown in Table 2.

Table 2. Retention times of inorganic anions on different sorbents in conditions optimal for each sorbent

Anion	Retention time, min		
	ANIEKS-N*	KANK AST**	HIKS-1***
F ⁻	2.6	2.3	3.0
HCO ₃ ⁻	3.3	2.5	2.8
Cl ⁻	7.8	5.6	5.4
NO ₂ ⁻	11.2	6.9	6.2
Br ⁻	18.0	16.1	9.4
NO ₃ ⁻	29.5	19.0	10.4
HPO ₄ ²⁻	10.2	10.1	28.7
SO ₄ ²⁻	19.8	27.7	54.3

* Eluent 1.5×10^{-3} M Na₂CO₃, flow rate 2.0 mL/min;

** Eluent 2.7×10^{-3} M NaHCO₃/ 1.1×10^{-3} M Na₂CO₃, flow rate 2.5 mL/min;

*** Eluent 2.5×10^{-4} M NaHCO₃/ 7.5×10^{-4} M Na₂CO₃, flow rate 2.3 mL/min.

Anion detection limits are given in Table 3. Under optimal chromatographing conditions for all sorbents close anion detection limits were obtained. Thus, the detection limit depends very little on the sorbent type.

Table 3. Detection limits of organic and inorganic anions*

Anion	Detection limit, mg/L	Anion	Detection limit, mg/L
F ⁻	0.05	SO ₄ ²⁻	0.3
Cl ⁻	0.05	HCO ₃ ⁻	20
NO ₂ ⁻	0.1	HCOO ⁻	0.5
HPO ₄ ²⁻	0.1	CH ₃ COO ⁻	0.5
Br ⁻	0.1	CH ₃ (CH ₂) ₃ COO ⁻	2.5
NO ₃ ⁻	0.1	C ₂ O ₄ ²⁻	0.6

* Detection limits were determined in optimal conditions with the scale factor equal to 2.

From the above it follows that for the determination of organic monocarboxylic acids the best is the ANIEKS-N sorbent (eluent 3.5×10^{-4} M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, flow rate 1.5 mL/min), while for the determination of inorganic anions the best sorbent is KANK AST (eluent 1.1×10^{-3} M Na_2CO_3 and 2.7×10^{-3} M NaHCO_3 , flow rate 2.5 mL/min). The analysis of water for the content of the group of anions can be conducted under optimal conditions within 30 min.

For a mobile laboratory it is advisable to use a HPI-1 portable chromatograph with the same sorbents and eluents. The instrument permits to perform group determination of anions under field conditions.

The method of ion chromatography was used for the analysis of artesian, surface, tap, and sewage waters of different regions of Ukraine. The sorbents used were KANK AST and HIKS-1. Chromatograms revealed the presence of F^- , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} and SO_4^{2-} in waters. The concentrations of ions of bromide, iodide, nitrite, and carboxylic acids in waters under studies were outside the limits of the ion chromatography method and it was necessary to determine them using other more sensitive methods or to use preconcentration.

Accuracy of the ionochromatographic determination of the series of anions in waters was checked using other methods: fluoride was determined also photometrically with lanthanum and Alizarin Complexone, hydrocarbonate – titrimetrically with Methyl Orange, while nitrite – photometrically with the Griss reagent, nitrate also with the Griss reagent after reduction to nitrite on the cadmium redactor [6], bromide by the chemiluminescence method with luminol [7]. The determination results coincide well with the results of the ion chromatographic method and the difference between the results does not exceed 5%.

From the late 1980s, ion chromatographs began to be used to control the chemical composition of water in energy production, in particular, to analyze the anionic composition of water of nuclear power plants. Ion chromatography has become a classic method for analyzing environmental objects in Ukraine. Ionochromatographic methods for the determination of formate, nitrite and nitrate in an aqueous medium were developed, which were used in the study of photocatalytic destruction of nitrates in drinking water [8], using the separation column ELSIAN-6. A method for ion chromatographic determination of bromide ions in iodinated waters has been developed [9]. In this case, iodide ions do not interfere with the determination, as they are firmly immobilized on the sorbent and do not appear on the chromatogram (Fig. 1).

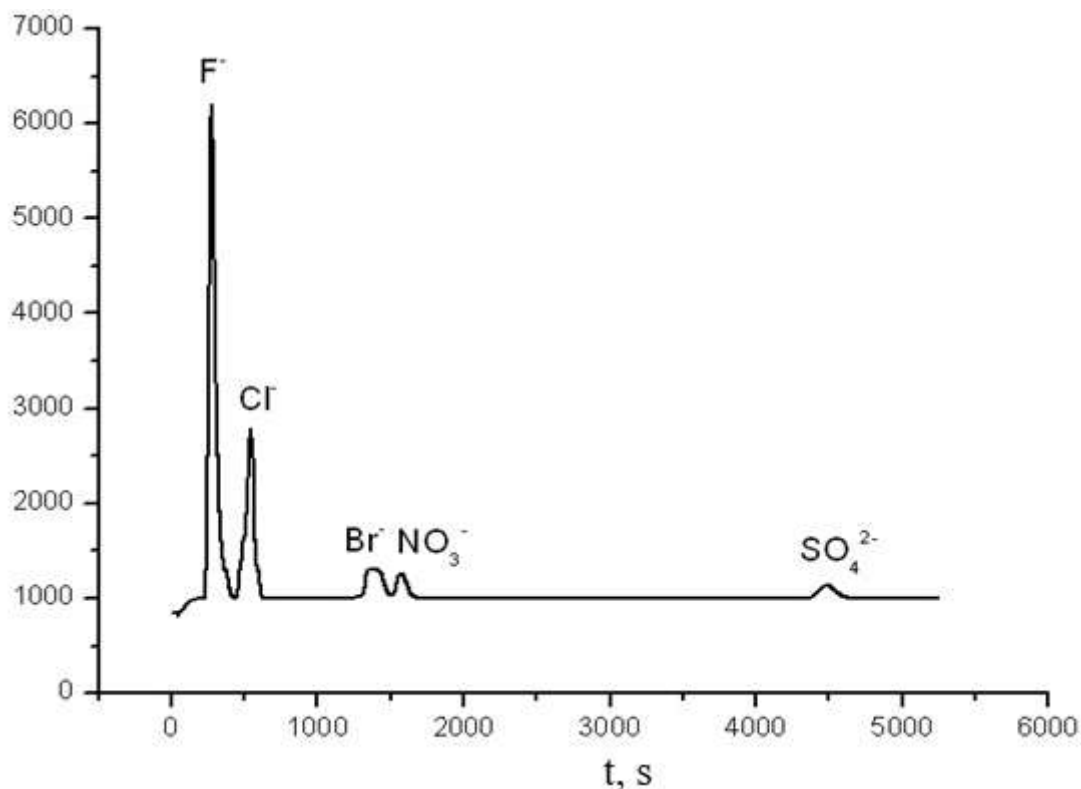


Fig. 1. Chromatogram of the synthetic mixture of anions, mg/L: F⁻ (10), Cl⁻ (10), Br⁻ (20), NO₃⁻ (20), SO₄²⁻ (20). Analytical column KANK AST 100 x 6 mm, suppressor column KRS-8P 250 x 6 mm, eluent 0,003 M NaHCO₃ / 0,0024 M Na₂CO₃, eluent flow rate 2,0 mL/min. Chromatograph Tsvet-3006.

Chlorides in tap, river and groundwater were determined by ion chromatography, which was used as a reference method in the development of chemiluminescent method for chloride ions [10]. Oxoanions of iodate, chlorate and bromate were successfully separated on a KANK AST 6 × 100 mm column using borate eluent [11]. The method was used to validate the results of chemiluminescent determination of iodate ions.

Chromatographic analysis of oxidative degradation products of sodium dodecyl sulfate during treatment of its aqueous solutions with ultraviolet radiation ($\lambda = 185$ nm) and corona discharge was performed, which made it possible to propose a mechanism of destruction of linear anionic surfactants [12]. It was proved that the increased concentrations of total organic carbon observed in the system are due to the recombination of the formed carbonate radicals with the formation of oxalate ions. The latter were determined using an ANIEKS-N separation column on a Tsvet-3006 chromatograph. The eluent was a 5×10^{-3} M Na₂CO₃ solution, the eluent flow rate - 2.0 mL/min.

Ionochromatographic and ionometric determination of nitrate ions in waters were compared [13]. Fluoride, chloride, sulfate, nitrite and phosphate are determined simultaneously with nitrate using HIKS-1 sorbent and carbonate-bicarbonate eluent. Ionometric determination of nitrates was performed using a membrane nitrate-selective electrode. A satisfactory coincidence of the results of nitrate determination by the two methods is demonstrated, the advantages of each are emphasized and the expediency of their combination for effective water analysis in laboratory and field conditions is noted.

Ionochromatographic method is the only one that allows multicomponent analysis of samples for anion content: for 6-30 minutes one can determine from one sample more than 10 different anions, both organic (formate, acetate, etc.) and inorganic (fluoride, chloride, bromide, nitrite, nitrate, phosphate, sulfate, bicarbonate).

The advantages of ion chromatography include: high sensitivity (up to 0.05 mg/L without preconcentration), selectivity, a wide range of detectable concentrations, small sample volume (0.01-0.5 mL), no need in prior sample preparation, the possibility of complete automation of analysis. Due to these significant advantages, this method was included into the list of rational methods for the determination of anions in waters [14].

Optimal conditions are given below for ion chromatographic determination of some most important inorganic and organic anions.

Fluoride. KANK AST column, eluent 3.5×10^{-4} M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, flow rate 2.5 mL/min. Direct ion chromatographic analysis of water for fluorides permits to determine only ionic form of fluorine (F^-). When analyzing waters containing considerable amounts of aluminum, iron, it is necessary to take into account formation of complex compounds of these metals with fluoride. When it is necessary to determine total amount of free fluoride and complexed fluoride, the water under analysis is subjected to treatment with citrate in order to destroy fluoride-metal complexes. Detection limit for fluoride in optimal conditions is 0.05 mg/L and may be lowered by use of a concentrator column.

Chloride. KANK AST column, eluent 2.7×10^{-3} M NaHCO_3 and 1.1×10^{-3} M Na_2CO_3 , flow rate 2.5 mL/min. While determining chloride more strong eluent is used than at fluoride determination and at monocarboxylic acids determination, namely, carbonate-bicarbonate buffer solution. Interference from other water constituents was not observed. Detection limit is about 0.05 mg/L and may also be lowered through appropriate preconcentration step.

Bromide. Bromide peak is situated after phosphate and in front of nitrate. Recommended column is KANK AST, eluent – standard one, carbonate-bicarbonate buffer (2.7×10^{-3} M NaHCO₃ and 1.1×10^{-3} M Na₂CO₃). Detection limit in these conditions is 0.1 mg/L. In the majority of natural fresh waters bromide cannot be detected due to insufficient sensitivity of the method. In order to determine bromides quantitatively in fresh waters it is recommended to use chemiluminescence method [7] or to use preconcentration.

Nitrite. KANK AST is the column recommended for the determination of nitrite. Eluent – 2.7×10^{-3} M NaHCO₃ and 1.1×10^{-3} M Na₂CO₃, 100-fold excess of chloride ions interferes with the nitrite determination. This interference action can be avoided by using ANIEKS-N column with borate eluent (3.5×10^{-4} M Na₂B₄O₇). Detection limit is 0.1 mg/L.

Nitrate. While using KANK AST column with standard carbonate-bicarbonate eluent the peak of nitrate is situated at the end of chromatogram, in front of sulfate, and while using ANIEKS-N column (eluent 1.5×10^{-3} M Na₂CO₃) – after sulfate. Detection limit is 0.1 mg/L, interference from other ions was not detected.

Phosphate. Column – KANK AST, eluent – 2.7×10^{-3} M NaHCO₃ and 1.1×10^{-3} M Na₂CO₃. Detection limit is 0.1 mg/L. Analysis should be carried out with freshly regenerated suppressing column. Interference from other ions is not pronounced.

Sulfate. Column KANK AST, standard carbonate-bicarbonate eluent. Peak of sulfate is situated near the end of chromatogram, in front of oxalate peak. Interference from other ions is absent. Detection limit is 0.3 mg/L, duration of analysis – 30 min.

Formate. Column ANIEKS-N is used, eluent – 3.5×10^{-4} M Na₂B₄O₇. Peak of formate is situated after peaks of fluoride and acetate. Detection limit is 0.5 mg/L. Propionate interferes with the determination in quantities equal to formate.

Acetate. ANIEKS-N column, eluent 3.5×10^{-4} M Na₂B₄O₇. Peak of acetate is situated at the beginning of the chromatogram between peaks of fluoride and formate. Detection limit is 0.5 mg/L. Propionate interferes with the determination in quantities equivalent to acetate. However in natural waters formate and acetate are usually not detected, these ions may be present in sewage waters of textile industry.

Oxalate. Oxalate peak is situated at the end of chromatogram. For more rapid analysis an ANIEKS-N column is recommended with 5×10^{-3} M Na₂CO₃ as

an eluent, eluent flow rate 2.0 mL/min. Retention time for oxalate in these conditions is 8.5 min, while retention time for sulfate in the same conditions is 6.7 min. Detection limit of oxalate ion is 0.6 mg/L. Interference from other ions was not observed.

Due to the prominent place occupied by ion chromatography among other methods of analysis of organic and inorganic ions, state standards have been approved in Ukraine for water quality testing, which are based on the use of this method [15-18].

Ion chromatography is one of the most powerful analytical methods. In just one stage, it makes it possible to separate multicomponent mixtures into individual components and at the same time to give a quantitative description of each component. Ion chromatography is currently used by specialists in various fields of science and industry, in particular, such as medicine, biology, physics, geology, biotechnology, chemical and pharmaceutical industries and others.

Due to the requirements of the State Sanitary Norms and Rules of Ukraine [19], which envisage the need to control chlorite ions in tap water, water treatment plants in Kyiv and other cities use this method as the most convenient one for quantitative determination of chlorate, chloride and chlorite, as well as other anions in the preparation of drinking water, the control of the chlorite content is especially important when using a disinfectant such as chlorine dioxide.

REFERENCES

1. Small H., Stevens T.S., Bauman W.C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection // *Anal. Chem.* – 1975. – Vol. 47, No. 11. – P. 1801-1809. DOI: 10.1021/ac60361a017
2. Shpigun O.A., Zolotov Yu.A. Ion chromatography – method of rapid and selective determination of ions // *Industrial Laboratory.* – 1982. – Vol. 48, No. 9. – P. 4-14. [In Russ.]
3. Shpigun O.A., Zolotov Yu.A. Ion chromatography in water analysis. Chichester: Ellis Horwood, 1988. – 188 p.
4. Lukachina V.V., Terletskaia A.V., Bogoslovskaya T.A., Zuy O.V., Kofanov V.I., Shevchenko T.L., Yurchenko V.V., Matsibura G.S. Methodical provision of a mobile laboratory for the determination of toxic contaminants of natural and drinking water // *Journal of Water Chemistry and Technology.* – 1994. – Vol. 16, No. 4. – P. 451-455. [In Russ.]

5. Pilipenko A.T., Zuy O.V., Terletsкая A.V. Ion chromatographic determination of anions in waters using centrally and surface-modified sorbents // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 1992. – Vol. 14. No. 11. – P. 819-825. [In Russ.]
6. Babko A.K., Pilipenko A.T. *Photometric Analysis. Methods of Determining Nonmetals*. Moscow: Khimiya, 1974. – 360 p. [In Russ.]
7. Pilipenko A.T., Zui O.V., Terletsкая A.V. Determination of iodide and bromide by chemiluminescence methods coupled with dynamic gas extraction // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* – 1989. – Vol. 335, No. 1. – P. 45-48. DOI: 10.1007/bf00482390
8. Lozovskii A.V., Stolyarova I.V., Prihod'ko R.V., Goncharuk V.V. Investigation of the photocatalytic activity of Ag / TiO₂ catalysts in the reduction of nitrate ions in an aqueous medium // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2009. – Vol. 31, No. 6. – P. 360-366. DOI: 10.3103/S1063455X09060034
9. Mazna Yu.I., Zuy O.V. Ion chromatographic determination of bromides in iodinated waters // *Kyiv Conference on Analytical Chemistry "Modern Trends 2017": Book of Abstracts*. – Kyiv, Taras Shevchenko University, 2017. – P. 97. [In Ukr.]
10. Zui O.V. Chemiluminescence method for the determination of chloride in waters using dynamic gas extraction of chlorine // *Fresenius' J. Anal. Chem.* – 1995. – Vol. 351, No. 2-3. – P. 209-211. DOI: 10.1007/BF00321639
11. Zui O.V., Terletsкая A.V. Rapid chemiluminescence method for the determination of iodate traces // *Fresenius' J. Anal. Chem.* – 1995. – Vol. 351, No. 2-3. – P. 212-215. DOI: 10.1007/BF00321640
12. Mamaenko A.V., Dolenko S.A., Zuy O.V., Prihod'ko R.V., Goncharuk V.V. Application of ion chromatography for establishing the mechanism of anionic surfactants destruction by vacuum UV irradiation and corona discharge // *East European Scientific Journal (Warsaw, Poland)*. – 2019. – Vol. 41, No. 1. – P. 46-52.
13. Pilipenko A.T., Bolshak Yu.V., Zuy O.V., Manilevich T.M. Determination of nitrates in waters by ion chromatographic and ionometric methods // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 1991. – Vol. 13, No. 10. – P. 904-908. [In Russ.]
14. Zuy O.V., Terletsкая A.V., Falendysh E.R., Drapailo O.M. Rational methods for anion determination in waters // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 1994. – Vol. 16, No. 4. – P. 444-450. [In Russ.]

15. DSTU ISO 10304-1:2003. Water Quality. Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulphate ions by liquid chromatography method. Part 1. Metod for slightly polluted waters. – Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2004. – 14 p. [In Ukr.]
16. DSTU ISO 10304-2:2003. Water Quality. Determination of dissolved anions by ion chromatography method. Part 2. Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate and sulphate in wastewater. – Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2004. – 15 p. [In Ukr.].
17. DSTU ISO 10304-3:2003. Water Quality. Determination of dissolved anions by ion chromatography method. Part 3. Determination of chromate, iodide, sulphite, thiocyanate and thiosulphate. – Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2005. – 18 p. [In Ukr.].
18. DSTU ISO 10304-4:2003. Water Quality. Determination of dissolved anions by ion chromatography method. Part 4. Determination of chlorate, chloride and chlorite in slightly polluted water. – Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2005. – 13 p. [In Ukr.].
19. DSanPiN of Ukraine 2.2.4-171-10. Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption. – Approved by the order of the Ministry of Health of Ukraine dated 12.05.2010, No. 400. [In Ukr.].

CHAPTER 5

ORGANIC ECOTOXICANTS IN WATER SYSTEMS OF UKRAINE

Milyukin M.V.

*A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Vernadsky Blvd., 42, Kyiv
e-mail: m_milyukin@ukr.net*

A methodology has been developed for the study of organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface and drinking waters, bottom sediments and aquatic species of living organisms of the bottom layer from various water systems of Ukraine. The study of persistent organic pollutants (POPs) includes the following stages: extraction, preconcentration, identification and determination of these compounds using adequate sample preparation methods, modern chromatographic and gas chromatography/mass spectrometric methods, such as gas chromatography/mass spectrometry with mass selective detection by total ion current and selective ion monitoring (SCAN, SIM modes), gas chromatography with electron capture detection and high performance liquid chromatography with fluorescence detection.

Monitoring of OCPs, PCBs and PAHs in surface and drinking waters, bottom sediments and aquatic species of living organisms of the bottom layer from various water systems of Ukraine was carried out. The concentrations of these compounds at the monitoring points were determined, their bioavailability and the degree of bioaccumulation were established. Systematic data on the identification of OCPs and PCBs and on their levels in various tissues of aquatic organisms are very limited. To assess the threat to aquatic ecosystems and humans posed by OCPs and PCBs, they were extracted from muscle and other fish tissues by liquid extraction methods, and reliable results were obtained on the content of these compounds. To assess the state of the environment, the results of monitoring of OCPs, PCBs and PAHs in these areas were summarized.

OCPs and PCBs bioavailability evaluation for aquatic organisms of Dnieper river basin was done according to Critical Tissue Level values and Bioconcentration Factor for muscle tissue as sum of 4,4'-DDTs and sum of PCBs basing on investigations results carried out in 2003 and 2011–2012.

Information on the levels of these organic pollutants has been obtained,

summarized and presented in accordance with generally accepted regulatory standards that determine the toxicity of compounds of these classes. Regularities of changes in the concentrations of ecotoxicants in the objects of five water systems of the Dnieper River basin and the Black Sea (Dnieper and Bug estuaries, Danube delta, Balaklava Bay, Sevastopol Bay) have been established. The concentrations of ecotoxicants in natural water were estimated relative to the MPC (Maximum Permissible Concentration). The reported levels of OCPs, PCBs and PAHs in many sediment samples exceeded the TEC (Threshold Effect Concentration) and PEC (Probable Effect Concentration) values.

To assess the toxicity of hydrobionts, the OCPs content is given relative to the equivalent toxicity factor – TEF (Toxicity Equivalent Factor) and PCBs – toxic equivalent or equivalent of dioxin relative to 3,4,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioxine – TEQ (Toxicity Equivalent). The levels of PCBs in hydrobionts, presented relative to TEQ, indicate that hydrobionts of the bottom layer are significantly contaminated with compounds of this class and then their bioconcentration by higher organisms along the trophic chain is possible.

The results obtained indicate that toxic pollutants accumulate in significant amounts in bottom sediments, and their content in aquatic organisms characterizes the bioavailability of OCPs and PCBs. The bioavailability of OCPs and PCBs was evaluated. The results of exceeding their critical level (Critical Concentration Level) and bioconcentration factor (the Bioconcentration Factor) for muscle and other fish tissues, as well as dioxin equivalent for PCBs of aquatic organisms over the past decades in the aquatic systems of Ukraine were obtained.

Keywords: organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, monitoring, bottom sediments, hydrobionts, bioavailability, Probable Effect Concentration, Toxicity Equivalent Factor, Toxicity Equivalent.

INTRODUCTION

In recent years, to assess the environmental risks from the ingress of toxic POPs into surface waters, the results of studying their prevalence, routes of movement, the degree of accumulation and bioavailability in objects of the aquatic environment have been used. Until recently, systematic work in this direction has not been carried out in Ukraine, mainly due to the lack of an

appropriate research methodology, including chemical analysis, – a single water system for all objects – water, bottom sediments, hydrobionts, which allows obtaining reliable and reproducible results.

In order to assess the ecological state of water systems, an analytical research methodology has been developed – the isolation, preconcentration, identification and determination of semivolatile organic compounds (SVOCs), including persistent organic pollutants (POPs) – organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in these objects using adequate sample preparation methods, modern chromatographic and chromatographic/mass-spectrometric methods of analysis – GC/ECD, HPLC with UV/Vis/Flu detection, GC/MS with mass selective detection (SCAN, SIM modes), ensuring accurate and correct results [1–5].

To solve the problems of monitoring OCPs, PCBs and PAHs, schemes for the analysis of natural and drinking water, bottom sediments and hydrobionts of the Dnieper river basin have been developed, tested and applied, as well as bottom sediments and hydrobionts of the Black Sea [1–5].

METHODS

Samples of natural and drinking waters were taken at the waterworks of the cities of the Dnieper river basin, samples of bottom sediments and hydrobionts – in the mouths of the Dnieper, Bug, Danube rivers, Balaklava and Sevastopol bays (2006–2008) [1, 6].

To assess the reliability and correctness of the developed analysis schemes, sample preparation methods, determination of OCPs and PCBs in water, bottom sediments, hydrobionts by GC/MS, GC/ECD, as well as PAHs by GC/MS, HPLC, we used the results of analysis of samples of comparison rounds, interlaboratory checks and standard certified materials – bottom sediments, hydrobionts tissues (mussels): 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 (Ukraine, Monaco) (Organic contaminants in Black Sea bottom sediments) [1, 6].

The level of chemical contamination of bottom sediments was assessed by the intervals of threshold concentrations (Threshold Effect Concentration – TEC), which for POPs in bottom sediments are, respectively, equal to: OCPs (4,4'-DDE + 4,4'-DDD + 4,4'-DDT) – 5.3–572; PCBs – 60–670; PAHs – 1600–22800 µg/kg dry weight (according to Consensus-based Sediment Quality

Guidelines, 2003) [1, 6].

RESULTS

The levels of the content of ecotoxicants were determined and the regularities of their changes in the objects of five water systems of the Dnieper river basin were traced and the Black Sea (Balaklava, Sevastopol bays, Dnieper and Bug estuaries, Danube delta). Regularities of changes in the content of OCPs, PCBs and PAHs in bottom sediments relative to TEC and PEC (Probable Effect Concentration), the content of OCPs and PCBs in hydrobionts, respectively, relative to TEF (Toxicity Equivalent Factor) and TEQ (Toxicity Equivalent – toxic equivalent or equivalent of dioxin relative to 3,4,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioxine) are presented based on the results of monitoring in order to assess their toxicity for these water systems. The toxicity of bottom sediments and hydrobionts was estimated at many monitoring points [1, 6–8].

The levels of OCPs, PCBs and PAHs in bottom sediments of the studied water systems at most monitoring points exceeded the lower TEC limit. The upper limit of the TEC concentration range is PEC. The levels of total content of OCPs, PCBs and PAHs, which exceed these values, indicate the probable toxicity of bottom sediments for the biota of the bottom layer. At some monitoring points (25–30 %), the content of these ecotoxicants approaches or exceeds PEC [1, 6].

The results obtained confirmed that toxic pollutants accumulate in significant amounts in bottom sediments, and their content in hydrobionts characterizes the bioavailability of POPs.

Figure 1 illustrates the location of points (stations) for sampling bottom sediments and hydrobionts for assessing toxicity: the Crimean Peninsula – Balaklava and Sevastopol bays, the Dnieper and Bug estuaries and Danube delta.

Organochlorine pesticides. In bottom sediments, the levels of the content of individual OCPs and their sum (4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT), the total content and isomeric-specific composition of PCBs, the concentrations of individual PAHs and their sum were determined. The levels of the mentioned OCPs and PCBs have been determined in hydrobionts [1, 6, 7, 14].

The total concentration levels of the indicated OCPs for the Balaklava, Sevastopol bays, the Danube delta, the Dnieper and Bug estuaries were analysed. The highest OCPs pollution is observed in the bottom sediments of the

Sevastopol bay (on average 10 TEC – 150 µg/kg dry weight, the maximum values in some monitoring points reach 160–275 and even 2200 µg/kg) and in the Danube delta (average concentration levels 25–85 µg/kg dry weight, the maximum values at individual monitoring points reach 180–210 µg/kg). Approximately equally polluted bottom sediments of the Balaklava bay and the Dnieper and Bug estuaries (average levels of about 50 µg/kg dry weight, although high levels are observed in Balaklava bay – 100–120, 170 µg/kg and especially high – at the monitoring points of Dnieper and Bug estuaries 2A, 2B, 2C, 2 – from 150 to 400 µg/kg dry weight).

In figure 2 the total levels of OCPs in the marine and river bottom sediments of these water systems are shown relative to PEC (572 µg/kg dry weight) for pesticides of the DDT group – the probable concentration level above which bottom sediments can be toxic to the hydrobionts of the bottom layer. At some monitoring points for water systems (Sevastopol bay, the Dnieper and Bug estuaries), pesticide levels reach 0.5 PEC (250–350 µg/kg dry weight) and only at one monitoring point of the Sevastopol bay (point 15) the concentration of OCPs is 3.85 times higher than the PEC.

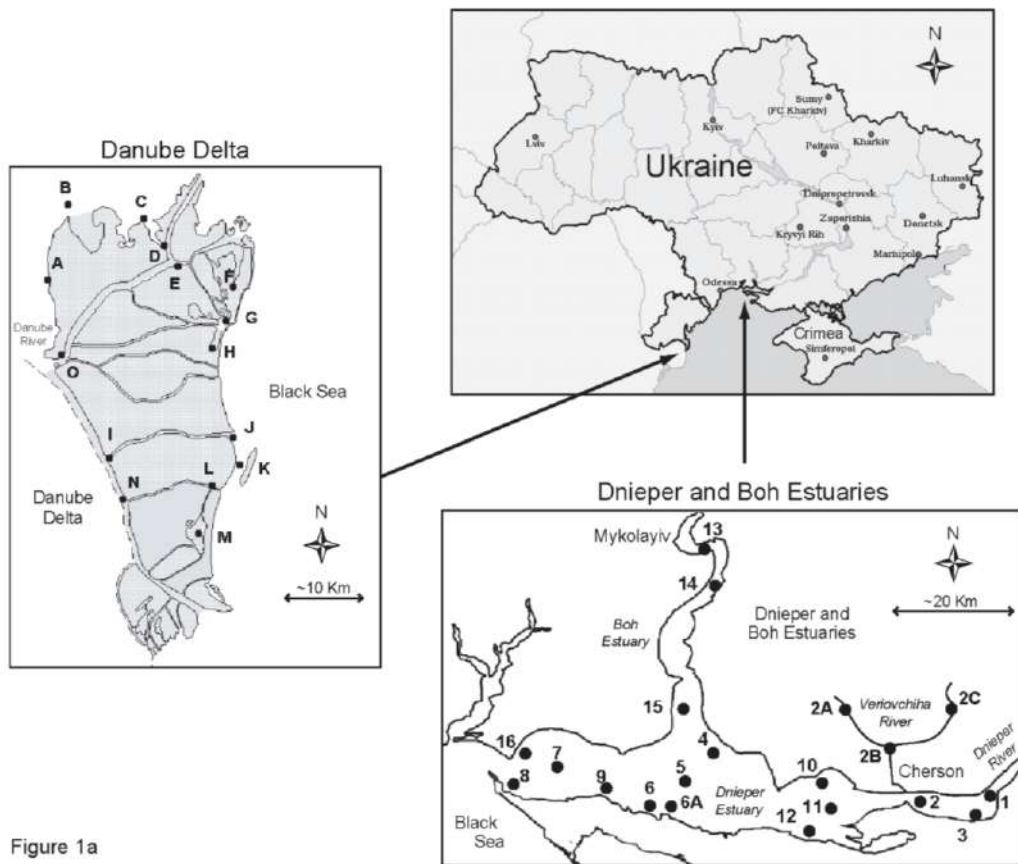


Figure 1a

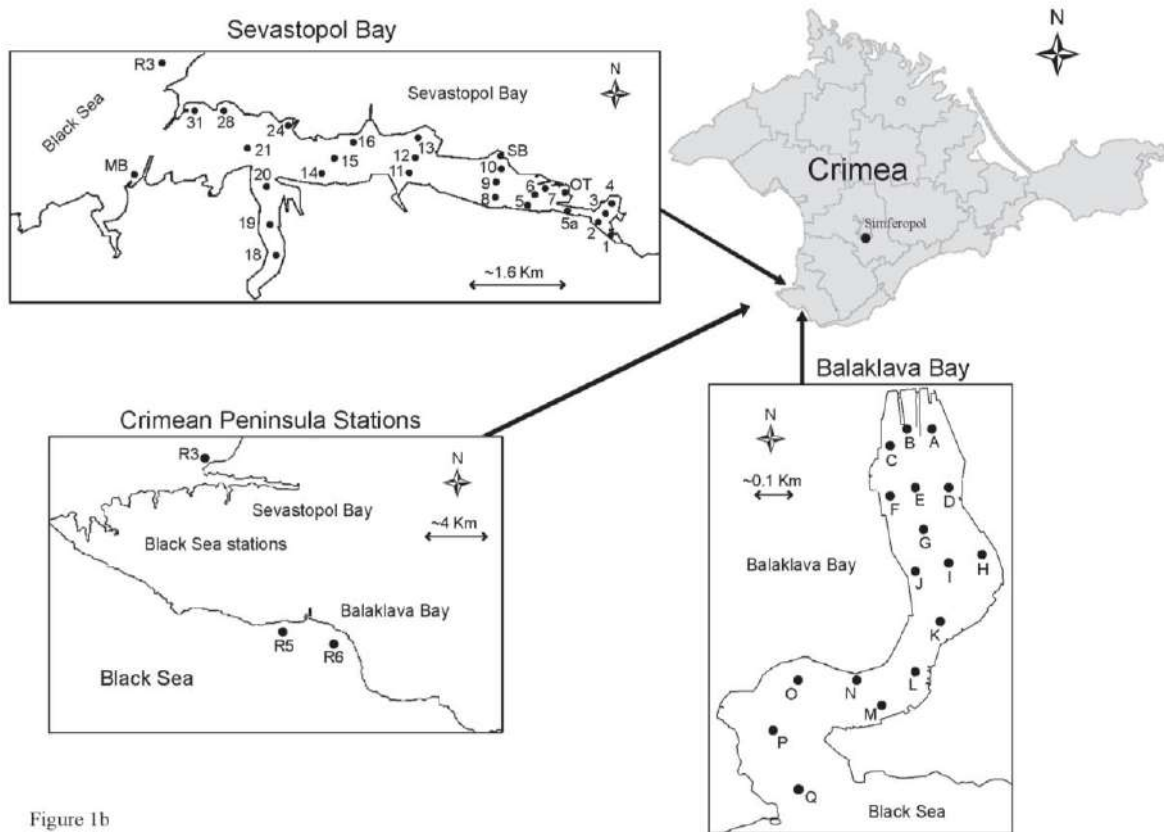


Figure 1b

Figure 1. The location of points (stations) for sampling bottom sediments and hydrobionts to assess toxicity: a – the Dnieper and Bug estuaries and the Danube delta; b – of the Crimean Peninsula – Balaklava and Sevastopol bays: Sb – Sukharnaya bay (Sukharnaya bay); T, OT – Terminal (oil); R – sampling reference points; in Figure 2–4 sampling points of the Dnieper and Bug estuaries 2A, 2B, 2C, 2, 3, 6, 6A, 7, 8, 9, 12, 12, 14, 15, 16 are presented, respectively [6]; sampling points of the Danube delta A–J, L–O [6] in Figure 2–4 are designated by the numbers 17–26, 28–31; sampling points of Balaklava A–Q bays [6] are respectively represented by numbers 2, 2b, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 and Sevastopol [6] – in numbers 2, 3, 3R, 4, 5, 5a, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 31.

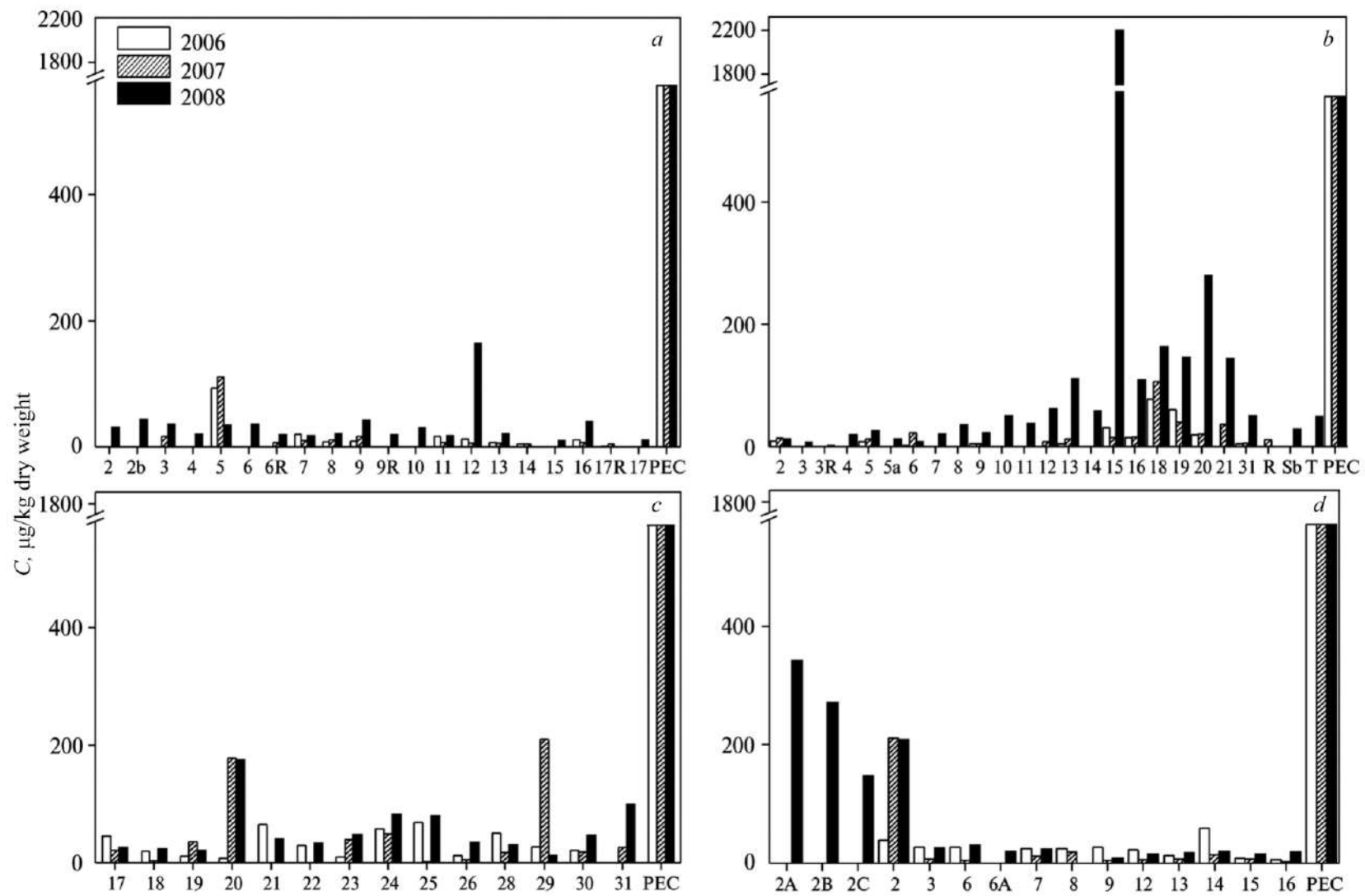


Figure 2. Concentration of organochlorine pesticides in bottom sediments in comparison with probably concentration effect. Here and in Figures 3–5: *a* – Balaklava bay; *b* – Sevastopol Bay; *c* – Danube delta; *d* – Dnieper and Bug estuaries

Polychlorinated biphenyls. The general levels of the content and isomeric-specific composition of PCBs in bottom sediments for the water systems of Ukraine were determined at the corresponding monitoring points (Figure 1) [1, 6].

The data obtained confirmed that in all aqueous systems, penta- and hexachloroisomers of PCBs are contained in higher concentrations compared to tetra- and heptachloroisomers, and the concentration of the group of pentachloroisomers is higher than that of hexachloroisomers.

From the obtained data, it follows that significantly higher total PCB concentrations are found in sea bottom sediments (Balaklava and Sevastopol bays) compared to river bottom sediments (Danube delta, the Dnieper and Bug estuaries). The most polluted by the sum of all PCB isomers are bottom sediments of the Sevastopol bay.

The levels of their content in 50 % of monitoring points are from 20 to 500, in the rest they reach high values – from 500 to 3000, at point 15 – very high – 12700 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry weight. The bottom sediments of the Southern bay (points 18–20) are the most polluted. For comparison, the levels of PCBs are shown at reference points 3R and R.

Figure 3 shows the total concentrations of PCBs in sea and river bottom sediments relative to PEC. The results obtained indicate that the total PCB concentrations in river bottom sediments are lower than PEC (670 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry weight). At some points, PCB concentrations are in the range of 90–260 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dry weight, which is 13–39 % of the PEC value. Concentrations of PCBs in sea bottom sediments of the Sevastopol bay, especially in the Yuzhnaya Bay, exceed PEC, and at some points by more than 4–18 times. This probably indicates the toxicity of bottom sediments at such monitoring points and may pose a threat to hydrobionts [1].

Polycyclic aromatic hydrocarbons. Total concentrations of sixteen priority PAHs in sea and river bottom sediments at the most polluted monitoring points – Balaklava and Sevastopol bays, Danube delta and the Dnieper and Bug estuaries are shown in Figure 4. It can be seen that the bottom sediments of the Sevastopol and Balaklava bays are the most polluted with PAHs. River bottom sediments are much less polluted by them.

In Figure 4 show the total PAH concentrations in river and sea bottom sediments relative to PEC, from which it follows that the total PAH

concentrations in river bottom sediments are below PEC (22800 µg/kg dry weight), excluding monitoring point 2 Dnieper and Bug estuaries. At this point, the total PAHs content is 1.5 times higher than PEC. At all other monitoring points, they do not exceed 5000–15000 µg/kg dry weight, which is 22–66 % of the PEC value. The total concentration of PAHs in the sea bottom sediments of the Balaklava bay at four monitoring points practically reaches PEC and only slightly exceeds it at one point. The total concentration of PAHs in bottom sediments of the Sevastopol bay at six monitoring points exceeds PEC, at three points it is significantly (1.8–3.5 times), which probably may indicate the toxicity of sea bottom sediments for the biota of the bottom layer.

According to the results obtained, the levels of PCBs are significantly higher in sea bottom sediments compared to river ones, and the levels of OCPs are higher in river ones, with the exception of a single case at one monitoring point in 2008 (Sevastopol bay, point 15).

The ranges of concentrations of sixteen individual PAHs in river and sea bottom sediments are indicated (Figure 5). The highest content is found in higher PAHs (4–6 aromatic nuclei). The total PAHs content in the bottom sediments of the Sevastopol bay is significantly higher than that of the Balaklava and the Dnieper and Bug estuaries. The bottom sediments of the Danube delta turned out to be the least polluted in terms of the amount of PAHs.

The bioavailability of OCPs and PCBs. The concentrations of OCPs and PCBs at the monitoring points were determined, their bioavailability and the degree of bioaccumulation were established. Systematic data on the identification of OCPs and PCBs and on their levels in various tissues of aquatic organisms are very limited. To assess the threat to aquatic ecosystems and humans posed by OCPs and PCBs, they were extracted from muscle and other fish tissues by liquid extraction methods, and reliable results were obtained on the content of these compounds [9–13]. OCPs and PCBs bioavailability evaluation for aquatic organisms of Dnieper river basin was done according to Critical Tissue Level values and Bioconcentration Factor for muscle tissue as sum of 4,4'-DDTs and sum of PCBs basing on investigations results carried out in 2003 and 2011–2012 [14].

According to the results obtained, bioaccumulation of OCPs and PCBs is observed. The content of OCPs (4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT) in bottom sediments is higher than in the hydrobionts of the Dnieper and Bug estuaries and

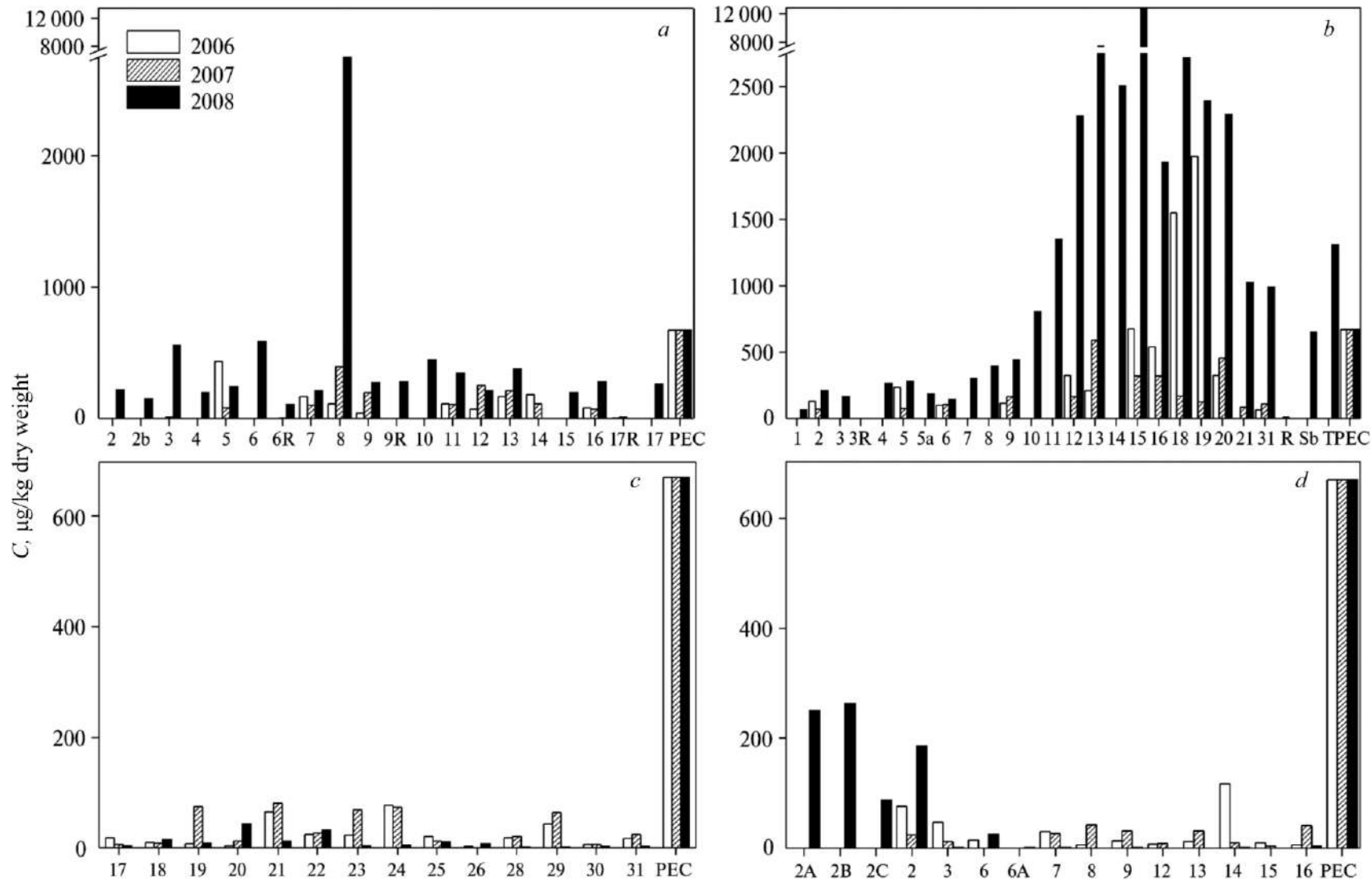


Figure 3. Concentration of polychlorinated biphenyls in bottom sediments in comparison with probably concentration effect

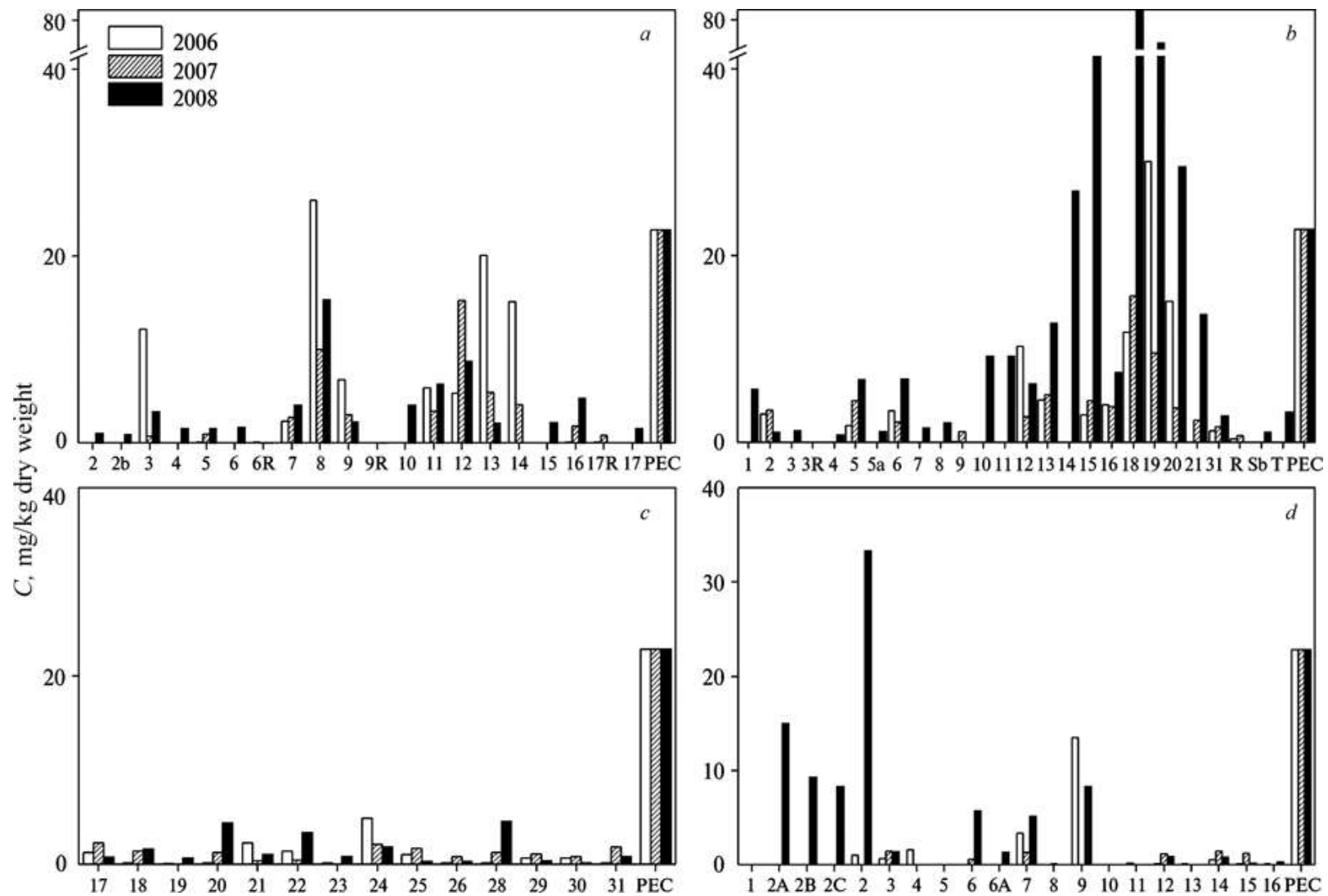


Figure 4. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments in comparison with probably concentration effect

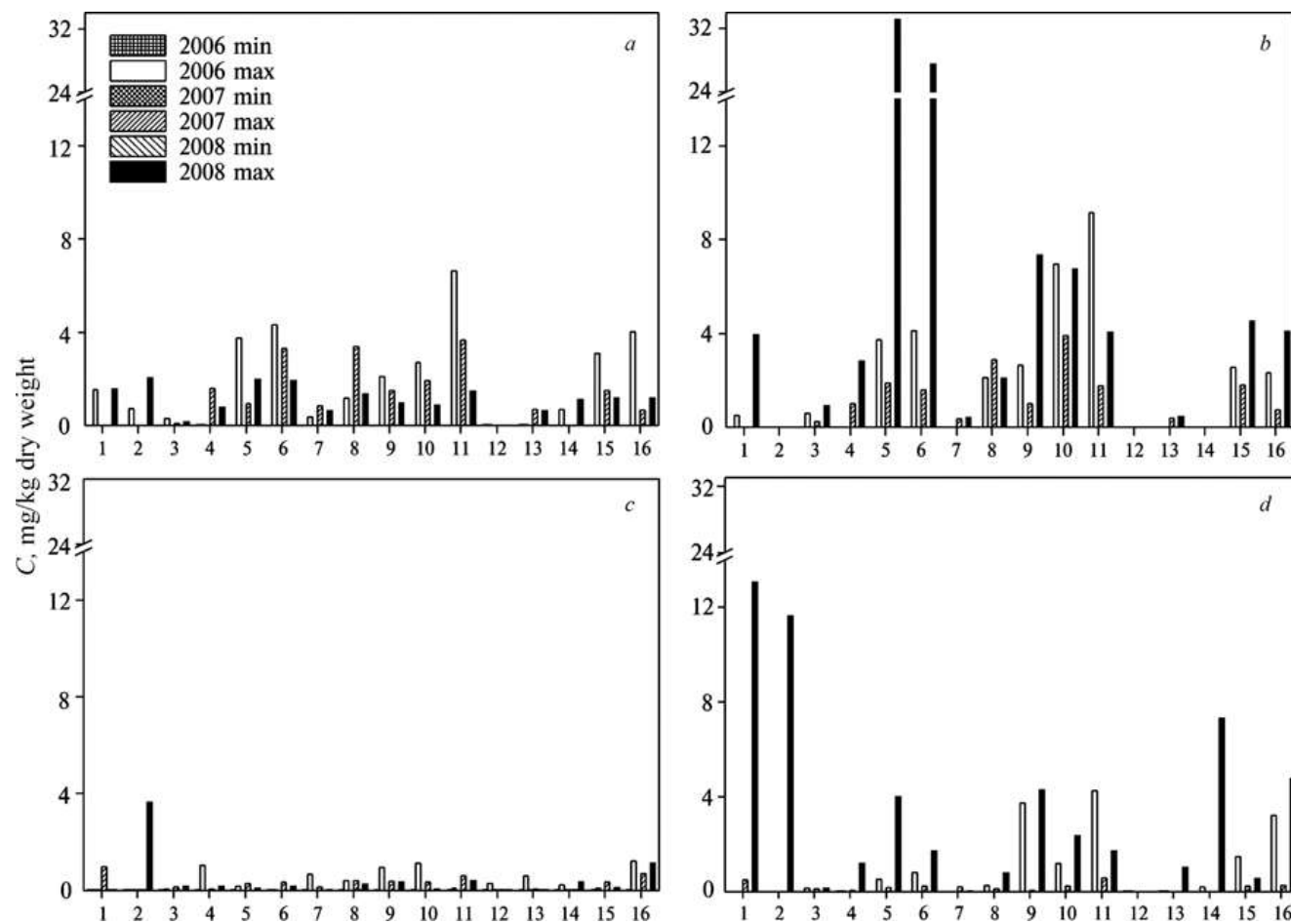


Figure 5. Range of concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments of estuaries of Ukrainian rivers: 1 – acenaphthene; 2 – acenaphthylene; 3 – anthracene; 4 – benz(a)anthracene; 5 – benzo(a)pyrene; 6 – benz(b)fluoranthene; 7 – benzo(g,h,i)perylene; 8 – benz(k)fluoranthene; 9 – chrysene; 10 – dibenz(a,h)anthracene; 11 – fluoranthene; 12 – fluorene; 13 – indeno(1,2,3-cd)pyrene; 14 – naphthalene; 15 – phenanthrene; 16 – pyrene

the Danube delta. Similar commensurate levels of isomeric-specific composition of PCB content for bottom sediments and hydrobionts are shown.

In the hydrobionts of the bottom layer, pentachloro- and hexachloroisomers also have maximum concentrations. Comparison of the concentrations of OCPs determined in bottom sediments and hydrobionts of the Dnieper and Bug estuaries and the Danube delta with respect to the Toxicity Equivalent Factor (TEF) (140 µg/kg dry weight for the sum of DDT isomers and metabolites) proved that the established levels of OCP concentrations do not pose a threat to the hydrobionts studied at all monitoring points (we compared the levels of OCP content in bottom sediments and of hydrobionts at the same points). After comparison of the concentrations of PCBs determined in bottom sediments and of hydrobionts of the Dnieper and Bug estuaries and at the Danube delta with the toxic equivalent TEQ (Toxicity Equivalent – dioxin equivalent relative to 3,4,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, the norm for PCBs in terms of TEQ – 7.9 ng/kg dry weight of mammalian tissue) we found that the levels of PCBs also do not pose a threat to the hydrobionts studied at all monitoring points in 2006–2007 (we compared the levels of PCBs in bottom sediments and hydrobionts at the same points). The levels of PCBs in hydrobionts were also determined in another study period (2008) for these aquatic systems. In some cases, during this period, the TEQ limit value was exceeded by a factor of 1.2–4.0. The levels of PCBs in hydrobionts, compared with TEQ, indicate that the hydrobionts of the bottom layer can be significantly contaminated with compounds of this class and bioconcentration of organochlorine compounds by higher organisms along the trophic chain is possible.

In this study, the toxicity of bottom sediments from estuaries to some aquatic organisms has been established. The concentrations of anthropogenic pollutants were determined over vast estuarine territories in the studied biological organisms from these places. The results obtained over three years showed that hydrophobic organic compounds are bioavailable, that is, they can bioaccumulate [1, 6, 7, 14, 15]. These results can be used in projects for the restoration of priority sites in order to reduce the risk to natural and economic resources, therefore the next stage of work is the characterization of the classes of pollutants that cause the observed toxicity [14–16].

REFERENCES

1. Milyukin M.V., Goncharuk V.V. Chemical monitoring of organic ecotoxicants in water systems. – Kyiv: Naukova dumka, 2016. – 312 c. 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. Solid-phase extraction in determination of semivolatile organic compounds in water by chromatography and mass spectrometry // Ukr. Chem. Journ. – 2005. – Vol. 71, N 10. – C. 93–104.
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
DOI: <https://dx.doi.org/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. Terletsкая, 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. Terletsкая, M. Milyukin, V. Demchenko // *Polish Botanical Journal*. – 2010. – Vol. 55, N 1. – P. 183–197.
9. 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
10. Skrynnyk M.M. Micropreparative HPLC method for isolation of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzo-p-dioxins from biota extracts in reverse-phase mode for determination by means of gas chromatography/mass-spectrometry / M.M Skrynnyk, M.V. Milyukin // *Methods Objects Chem. Anal.* – 2006. – Vol. 1, N 2. – P. 152–158.
11. Skrynnyk M.M. Micropreparative HPLC method for isolation of coplanar polychlorinated biphenyls from Aroclor mixtures in reverse-phase mode for determination by means of gas chromatography/ mass-spectrometry / M.M Skrynnyk, M.V. Milyukin // *Ukr. Chem. Journ.* – 2007. – Vol. 73, N 12. – C. 97–104.
12. Skrynnyk M.M. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the samples of biota from Dnieper river basin by means of gas chromatography/mass-spectrometry / M.M. Skrynnyk, M.V. Milyukin // *Ukr. Chem. Journ.* – 2007. – Vol. 73, N 10. – C. 105–109.
13. Skrynnyk M.M. Determination of coplanar polychlorinated biphenyls in the samples of biota from Dnieper river basin by means of gas chromatography/mass-spectrometry / M.M. Skrynnyk, M.V. Milyukin

- // Ukr. Chem. Journ. – 2010. – Vol. 76, N 7. – C. 65–69.
14. Skrynnyk M.M. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in aquatic organisms by chromatomass-spectrometry method. – Manuscript. Thesis for obtaining the scientific degree of Candidate of Sciences in chemistry in speciality 02.00.02 – Analytical chemistry. – SHEE «Uzhgorod National University» MES Ukraine, Uzhgorod, 2016.
 15. 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
 16. 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, 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.
DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111153
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111153>

CHAPTER 6

ENVIRONMENTAL AUDIT AND ASSESSMENT OF THE STATE FORESTRY ENTERPRISES OF WESTERN REGION OF UKRAINE

Karaim O. A., Lavrynyuk Z.V., Gulay L. D.

Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volia Ave., Lutsk, 43025,
Ukraine

1. INTRODUCTION

The protection and rational use of forest ecosystems is one of the most important environmental problems of our time. Forests are of great ecological importance, because wood is a special commodity, having a normal market value, it has a much higher ecological value. Forest resources perform water protection, protective, sanitary and hygienic, health-improving, recreational, aesthetic, educational and other important functions. Therefore, the damage caused to forests due to excessive cutting can lead to very significant negative consequences [9]. In connection with the intensive management of economic activities and the irrational use of natural resources, in recent years there has been a significant deterioration in the ecological state of forests [2; 8]. Therefore, the issue of conducting forestry activities currently requires special attention.

The conceptual foundations for the conservation and rational use of forests were covered in their works by the following scientists: I. K. Bystryakov, A. A. Girs, A. S. Danylenko, D. S. Dobryak, S. I. Doroguntsov, S. M. Kvasha, A. Y. Sokhnich, V. E. Svyrydenko, I. M. Synyakevych, A. M. Tretiak, M. A. Khvesyk, O. V. Khodakovska, etc.

2. PROTECTION OF FORESTS IN "ZOLOCHIV FORESTRY"

The purpose of the study is to reveal the features of the protection and protection of forests in the State Enterprise "Zolochiv Forestry".

State Enterprise "Zolochiv Forestry" is located in Zolochiv and Busk administrative districts. Its area is 32441 hectares. The species composition is: pine, occupying an area of 3441 ha, larch – 1064.4 ha, spruce – 275.5 ha, oak – 7677.6 ha, beech – 12461.1 ha, hornbeam 1028.7 ha, ash – 689.4 ha, maple – 601 ha, birch – 248.6 ha, alder – 1162.5 ha. The main activity of the

company is the cultivation and creation of high quality plantations, care for them. The number of employees at the enterprise is 302 people.

The total realization of the company's products in 2021 amounted to UAH 91.5 million, respectively, increased net profit, the amount of dividends and contributions to local and state budgets. UAH 10 million was paid to the local budget. In the state – more than 21 million hryvnia. There weren't such signs in the history of forestry. The average monthly salary of one full-time employee increased by 51 % compared to 2020 and amounted to UAH 20000.

Protection and protection of the forest in the state enterprise "Zolochiv Forestry" is carried out by the state forest guard. Its main task is the implementation of state control over all forest users and forest owners, their compliance with forest legislation, ensuring the protection of forests from fires, illegal logging, pests and diseases of the forest, preventing offenses and monitoring the use of forest resources[3].

To ensure the protection of the forests of the State Enterprise "Zolochiv Forestry" from pests and diseases of the forest, various sanitary and recreational activities are carried out aimed at cutting down damaged wood, a forest pathological survey is carried out and monitoring of the centers of distribution of their foci [7].

To decorate the state of forests and forest lands, such technologies and methods are used that would allow preserving productivity, vital activity, and reproduction of forests. The measures are aimed at improving soil fertility (prevention of water and wind soil erosion, waterlogging), timely and effective care of forest crops, improving their age structure, reducing the area of land not covered with forest vegetation, sustainable forest stands, protecting forests from fires and unauthorized felling, protection from pests and diseases Every year the forestry enterprise creates 50 km of new mineralized strips and restores existing mineralized strips with a length of 140 km. In 2018, 13 cases of spontaneous logging with a cubic mass of 20 m³ were identified. In 2021, the total cubic mass from spontaneous cuttings was 8 m³.

Wood harvesting is carried out in the presence of control, only within the allowable cutting area. The allowable cutting area in 2018 was 35.8 thousand m³, in 2021 it was 42.7 thousand m³ – this is the annual rate of timber harvesting in the felling process, which is calculated during forest management and approved by the Ministry of Ecology and Natural

Resources of Ukraine. There is an approved annual volume for felling to improve the qualitative composition of forests – 495 hectares.

The main directions of the reproduction of forest resources in the state enterprise "Zolochiv Forestry" is the creation of new forests and reforestation, which behave in the ways of natural regeneration and planting and seeding of forests.

Reforestation in forestry is carried out on: areas not covered by forest vegetation (glades, wastelands, recultivated lands); non-forest areas intended for the creation of forest plantations; places of log cabins of revision periods; territories not completely covered with forest vegetation (woodlands); places of dead plantations.

In 2018, state enterprise "Zolochiv Forestry" carried out reforestation on an area of 71 hectares, in 2019 – 87 hectares, by 2021 this figure reached 140 hectares. All planting material for the creation of forest crops is grown in the nursery of the Sasivske forestry, which provides the forestry enterprise with planting material, and the leavings is sold. So, in 2018, 1260 thousand pieces of planting material were grown and sold in the amount of UAH 553989 thousand. In 2018, 4643 kg of forest seeds were collected, which will be sown in the spring in the nursery. There is a forest seed plantation of larch with an area of 12.5 hectares, from which a cone is harvested. In 2021, forest seeds were harvested in the amount of 3.4 tons. The cultivation of planting material amounted to 1.2 million pieces.

To implement the tasks of reforestation, the State Enterprise "Zolochiv Forestry" annually allocates certain areas for planting young forest crops, which ensures an increase in forest cover on the territory of the enterprise and has a positive impact on the state of the forest fund [3].

Every year more and more efforts are made to supervise young growth, as a result of which the percentage of survival of young crops increases. This is confirmed by the fact that its index increased from 92 % in 2017, through 93 % in 2018 to 95 % in 2021.

An important place in the activity of forestry is occupied by the development of objects of the natural reserve fund, the main task of which is the preservation, protection and protection of especially valuable, rare objects, complexes and landscapes [3].

3. ENVIRONMENTAL PROBLEMS OF FOREST FARMS IN SE "RAVA-RUSKA FORESTRY"

The purpose of the study is to reveal the features of the main environmental problems of forestry management in the State Enterprise "Rava-Ruska Forestry".

State Enterprise "Rava-Ruska Forestry" is located on the western border of Ukraine with Poland, its length is more than 90 km. The enterprise is located on the territory of Zhovkivsky, Yavorivsky, Sokalsky and Gorodoksky administrative districts. The forestry office is located in Rava-Ruska [7].

The total area of the State Enterprise "Rava-Ruska Forestry" is 31875 hectares, of which – forest land – 29618 hectares (93 %), including those covered with forest vegetation – 27153 hectares (91 %), 85 % of the total area; non-forest lands – 2257 ha (7 %). The forestry area is characterized by a well-developed network of transport routes.

The forests of the enterprise are divided into categories of protection: protective forests – 2387 hectares (8 %), recreational forests – 7458 hectares (24 %), forests for nature protection, scientific, historical and cultural purposes – 276 hectares (1 %) and operational forests – 21238 ha (67 %).

In the State Enterprise "Rava-Ruska Forestry" reforestation is carried out mainly by planting forest crops. Forest crops are created by planting seedlings. Seeds are usually collected from permanent forest seed plantations and plots. The term for the transfer of forest plantations to lands covered with forest vegetation is on average 6–7 years [4].

The categories of forest protection of the State Enterprise "Rava-Ruska Forestry" are presented in fig. 1.

According to the natural composition, the forest fund of the State Enterprise "Rava-Ruska Forestry" is represented by coniferous, hardwood, softwood and other tree species.

The main forest-forming tree species are: coniferous – 18318 ha, of which common pine – 18012 ha, hardwood – 6271 ha, of which oak – 5345 ha, beech – 526 ha, soft-leaved – 2564 ha, of them black alder – 1882 hectares.

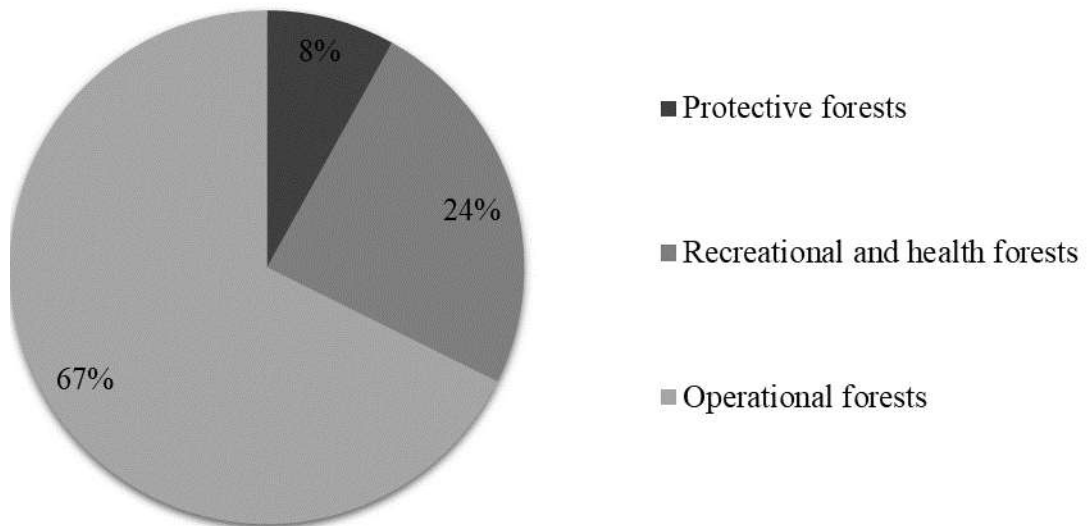


Fig. 1. Categories of forest protection of SE "Rava-Ruska Forestry"*

* Developed by the author according to the source [4].

The distribution of the area covered with forest vegetation by grading is as follows: II grading and above 26164 ha, III grading and below 1778 ha.

High-density plantations cover an area of 24362 ha.

Diseases of the forest are represented by root fungus, autumn fungus, fir cancer, false tinder fungus, common tinder fungus bordered with tinder fungus, ash cancer, transverse cancer, pine sponge and others that make up small areas.

An important problem of forest management is the drying up of coniferous plantations. One of the reasons for the drying up of forests are stem pests. Pines are mainly threatened by the apical bark beetle (*Ips asuminatus*). This is a small beetle 2–4 mm in size, but after a few weeks it can destroy a perennial tree. As a result of the study, it was found that the area of damage to forest plantations more than doubled over two years: from 398 hectares in 2016 to 860 hectares in 2021, which is about 5 % of the area covered with coniferous forest. A quadcopter helps in the work of the forest guard of the State Enterprise "Rava-Ruska Forestry" in identifying drying plantations.

Pine eaten by the bark beetle is further damaged by fungi (the apical bark beetle is a carrier of ophiostomy fungi, which cause the wood to turn blue), ants and other pests. A damaged tree, even when cut, becomes of little use. It is suitable only for processing into sawdust. No other materials are

made from it. According to studies, the apical bark beetle is also massively developing on the territory of Belarus, Poland and Slovakia.

The main reasons for this phenomenon are that in recent years: warm spring, long summer, lack of precipitation, falling groundwater levels. All this together led to the weakening of the pine and allowed the bark beetle to develop quite quickly.

However, it should be noted that in 2021, work on caring for forest crops was carried out in Zabirske forestry on 40.9 hectares, Shklivske forestry – 32.5 hectares, Rava-Ruska forestry – 33.8 hectares, Khlivchanske forestry – 35.7 ha, in the Pyryatynske forestry – 19.5 ha [4].

In plantations damaged by bark beetles and stem rot (root rot and in autumn), it is necessary to carry out selective sanitary felling in accordance with the Sanitary Rules in the Forests of Ukraine.

4. FOREST ECOLOGICAL STATE ASSESSMENT SE "RADEKHIV FORESTRY"

The purpose of the study is to assess the ecological state of the forests of the State Enterprise "Radekhiv Forestry".

State Enterprise "Radekhiv Forestry" is located in the north-eastern part of the Lviv region on the territory of three administrative districts: Sokalsky, Radekhivsky and Kamianka-Buska. The area of the forestry is 35041 hectares, the timber stock in the forests is 7142 thousand m³ [5].

As for the level of intensity of forest management and production capacity, the economic activity of the economy is aimed at gradually expanding the use and restoration of forest resources, improving the qualitative composition and productivity of forests, as well as strengthening their multilateral functions, such as: water regulation, soil protection, recreation.

Analyzing the modern division of the forest fund area by land categories, it can be concluded that forest lands are used effectively in practical activities. This is evidenced by the improvement in average taxation characteristics.

The reasons for non-certification and unsatisfactory condition of forest crops are soaking (10.9 ha), as well as natural disasters and other objective reasons (5.7 ha) [7].

As far as forest fires are concerned, all planned fire fighting measures were mainly carried out. The protection of the forest from fires was carried out by the forest guard. The existing organization of the territory of the enterprise according to the methods of detecting forest fires and fighting them refers to the ground. The disadvantages of protecting forests from fires include the unsatisfactory provision of forest protection with means of communication and transport.

Important in the study are indicators of the dynamics of foci of pests and forest diseases (Table 1).

Table 1

Dynamics of foci of forest pests and diseases during the study period *

Types of pests and diseases	Area of cells, ha					
	At the beginning of the period	Arose again	Liquidated	Faded	The rest of the cells	
					Total	Incl. need measures to combat
Honeysuckle	48	110	–	26	132	–
Root sponge	113	33	–	–	146	12
Green oak leaf	9	–	–	9	–	–
Transverse cancer of oak	94		37	–	57	57
Oak coppice	12	23	7	–	28	28
Aspen coppice	56	94	20	–	130	130
Dryness	192	134	86	–	240	240

* Source [5].

Of the diseases of the forest, the most common were: root sponge, autumn autumn, aspen tinder fungus, dieback. The forest protection measures planned for the study period were carried out by the enterprise. The effectiveness of the measures taken: satisfactory. Conducted sanitary felling contributed to the improvement of the sanitary condition of plantations. When carrying out forest protection measures, the enterprise complies with the "Sanitary rules in the forests of Ukraine". Pest surveillance is carried out regularly.

In general, the state of forest protection at the enterprise can be considered satisfactory. The disadvantages include insufficient provision of

chemical equipment, as well as poor staffing of forest protection corners with literature and visual equipment.

Over the past two years, 86 cases of spontaneous logging with a volume of cut wood of 40 m³ and 5 cases of other violations have been registered.

Having assessed the changes in the ecological state of the forests of the State Enterprise "Radekhiv Forestry" during 2017–2021, it can be noted that the positive aspects of forestry management are: the average quality increased from 1.2 to 1.0; average fullness increased from 0.67 to 0.68; the average stock of mature and overmature stands increased from 180 to 242 m³ per 1 ha; improved protection of forests from fires; significant volumes of silvicultural works are carried out; timely thinning in young stands [5].

Negative aspects of forest management: when felling for the main use, insufficient attention is paid to the conservation of undergrowth of coniferous species; there are cases of spontaneous felling; insufficient provision of forest protection with means of communication and transport.

Although the ecological state of the forests of the State Enterprise "Radekhiv Forestry" can be considered satisfactory, it should be noted that certain parts and sections of the forest fund are adversely affected by industrial and agricultural enterprises located nearby, as well as excessive recreational loads, resulting in complete or partial drying out, slow growth and weakening of forest stands, severe damage to individual trees, deterioration of the general sanitary condition of the forest fund. The coal mines of the Chervonohrad mine administration and the recreational load from the cities of Chervonohrad and Sokal have the most harmful effect on the forest.

5. ENVIRONMENTAL AND ECONOMIC ASPECTS OF ACTIVITIES SE "SAMBIR FORESTRY"

The purpose of the study is to reveal the environmental and economic features of the activities of the State Enterprise "Sambir Forestry".

State Enterprise "Sambir Forestry" is located in the southwestern part of the Lviv region. Until December 31, 2021, it was located on the territory of 5 administrative districts: Sambirsky, Mostysky, Gorodotsky, Mykolaiivsky and Drohobytsky. The total area is 34,884 hectares. From January 1, 2022, in the process of reforming the forestry industry, the state enterprise "Turky Forestry" (area – 17184 ha) and part of the territory of the State Enterprise

"Borinsk Forestry" (area – 13606 ha) were attached to the base state enterprise "Sambir Forestry" in the process of reforming the forestry industry. On February 1, 2022, "Starosambirsk Forestry" was merged with the enlarged State Enterprise "Sambir Forestry" (with an area of 31,913 hectares). Enlarged State Enterprise "Sambir Forestry" will operate on the territory of Sambir, Yavoriv, Drohobych, Lviv, Stryi districts with a total area of 97,587 hectares.

Forest vegetation has all the main types: broad-leaved, mixed and coniferous forests [7].

The main forest-forming species of broad-leaved forests are oak and beech. Scots pine, oak, less often beech grow in mixed forests nearby. Coniferous forests form pine, fir and spruce (freezing).

The forestry activity of the enterprise provides for the priority implementation of a complex of forestry works, namely, felling for forest care, sanitary and recreational activities, the creation and protection of forests.

In 2018, at the enterprise, final fellings were carried out on an area of 175 hectares (liquid cubic mass 30.9 thousand m³), based on this, 2.3 million hryvnias were transferred to the state budget for the special use of forest resources [6].

In order to keep plantings in proper sanitary condition and prevent the development and spread of pests and diseases of the forest, in 2018, in the forestries of the enterprise, forestry enterprises conducted formation and rehabilitation felling on an area of 557 hectares, of which 176 hectares were selective sanitary felling, and on 351 ha – care cuttings.

As of January 1, 2019, the number of full-time employees of SE "Sambir Forestry" amounted to 124 people, and as of January 1, 2022, it increased to 343 employees. This is due to the process of consolidation of the enterprise.

The dynamics of the average salary is shown in fig. 2.

In 2021, UAH 24.4 million of taxes and fees were paid to the budgets of all levels. This is 58.9 % more than in 2020. The leshoz paid UAH 16.5 million to the state budget of Ukraine and UAH 7.9 million to the local budget. Another 5.9 million hryvnia. make deductions from the Unified Social Contribution. Also, for comparison, in 2018, the enterprise paid UAH 13 million to the state and local budgets last year, a single social contribution – UAH 3.2 million.

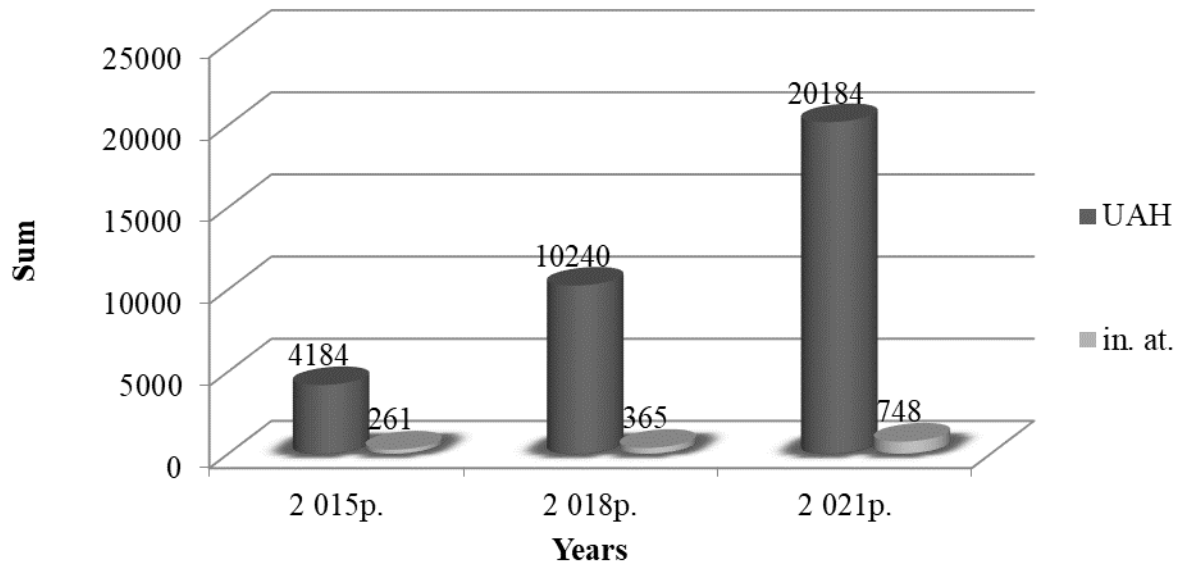


Fig. 2. The average monthly salary in "Sambir Forestry" State Enterprise during 2015–2021 *

* Developed by the authors according to the source [6].

In 2021, the enterprise harvested 38.5 thousand m³ of wood from all types of logging, which is 5 thousand m³ more than in 2020. Of these, fellings of the main use harvested 18.9 thousand m³. Leskhoz attracts private entrepreneurs to work, they provide 100 percent of services for logging and transportation of forest products. Harvested timber products are supplied to the domestic market and sold through auctions.

Today, a special place should be given to the development of woodworking production, increasing the volume of wood processing. For comparison, in 2018, the volume of processed products amounted to UAH 4.2 million. In 2021, 37.2 thousand m³ of unprocessed wood were sold to the domestic market, of which 30.3 thousand m³ of wood were sold at auctions. At its own production facilities, 0.2 thousand cubic meters of coniferous wood were processed. The volume of processing amounted to 457 thousand UAH. and increased by 20 percent compared to 2020. In 2021, forest products were sold for UAH 74.6 million, which is UAH 33.7 million more than the previous year [6].

Since January 1, 2019, new standards have been introduced for all main types of raw and processed wood, harmonized with European standards. If earlier industrial wood (round timber) in Ukraine was divided into three grades (I, II, III) and had a number of assortments for their purpose, then

from 2019 it is distributed into four quality classes (A, B, C, D), as and in European countries, with no definition of their direction of use.

The state forest protection of the enterprise organizes the protection of the forest, monitors the appearance of pests and diseases in the forest for timely detection and prevention of their development. Also, the state forest guard and the raiding team of the forestry enterprise systematically patrol the forests in order to prevent unauthorized felling of the forest and violation of fire safety rules. In 2018, raids uncovered 38 cases of illegal logging. The amount of damage caused to the state because of them is more than 150 thousand UAH. In 2021, the state forest guard identified 19 cases of spontaneous logging in the Sambir Forestry State Enterprise. The volume of illegal logging is 18 m³. The amount of damage caused to forestry is UAH 104.5 thousand.

The main environmental problems of forest management include the drying up of coniferous plantations. Basically, the problem affected the site of the Komarnivsk Forestry. Predominantly, the drying out of Scots pine is of a clump character, passes by yellowing and reddening of the needles, followed by falling off of the branches and flying around the bark. The cause of drying is believed to be stem pests, fungi, and they are associated with climate change, microclimatic and hydrological indicators of forests [6].

6. PROTECTION AND PROTECTION OF FOREST WITHIN BORDERS LVIV REGIONAL DEPARTMENT OF FORESTRY AND HUNTING

The purpose of the study is to reveal the features of the protection and protection of forests at the enterprises of the Lviv RDFH.

In 2021, forestry enterprises ensured the reproduction of forests on an area of 1883.1 hectares, including: forest plantations were created on an area of 863.8 hectares; natural renewal was provided on an area of 1019.3 hectares; In addition, within the framework of the "Green Country" program of the President, afforestation was carried out on an area of 55.7 hectares.

The foresters of the Lviv RDFH harvested 40563 kg of seeds of the main forest-forming species and grown 10.4 million seeds in forest nurseries planting material.

During 2016, 8998 hectares of forest crop care were carried out at the enterprises of the Lviv RDFH, against the plan of 8636 hectares, which is 104 %. Forest formation and rehabilitation felling was carried out on an area

of 13.8 thousand hectares, during which 390.0 thousand m³ of marketable wood was harvested, including thinning in young forests was carried out on an area of 2.9 thousand hectares.

In 2017, 10,084 hectares of forest crop care were carried out against the plan of 9,631 hectares, which is 104.7 %. The felling of forest formation and rehabilitation was carried out on an area of 15.6 thousand hectares, during which 365.9 thousand m³ of marketable wood was harvested, including thinning in young forests was carried out on an area of 2.9 thousand hectares.

In 2016, 692 cases of spontaneous felling of forests with a total cubic mass of 3268 m³ of wood were registered in the forests of the Lviv RDFH. Of these, the state forest guard identified 683 cases, cubic mass 2877 m³, which is 88 %. 364 cases of illegal logging with a total cubic mass of 2848 cubic meters of wood in the amount of 14228.0 thousand UAH. sent to the regional police departments and the district prosecutor's office for investigation and bringing the perpetrators to justice. 23 cases with a total cubic mass of 93 cubic meters in the amount of UAH 503.2 thousand were submitted to the courts for consideration. UAH 678.0 thousand were reimbursed damage [7].

In 2017, in the forestry enterprises of the Lviv Regional Department of Forestry and Hunting, 667 cases of unauthorized logging were identified, with a total cubic mass of 2433 m³ of wood, the amount of damage caused to forestry is 14246.2 thousand UAH, including those identified by the state forest guard.) spontaneous cuttings with a total cubic mass of 2409 m³ of wood.

In 2020, eighteen raiding brigades of forestry enterprises of the Lviv RDFH conducted 964 raids for the protection of the forest and the state hunting fund. As a result of the work carried out, 134 reports on forest offenders were drawn up. Illegal logging in the state forest fund recorded 1358 m³. Over the past 5 years, their volume has decreased by 2.3 times.

In 2017, the volume of spontaneous cuttings decreased compared to 2016 by 835 m³, or 26 %. And in 2020, a decrease is observed by 1075 m³ or 44 % compared to 2017. The dynamics of unauthorized logging in the forests of the Lviv RDFH is shown in Fig. 3.

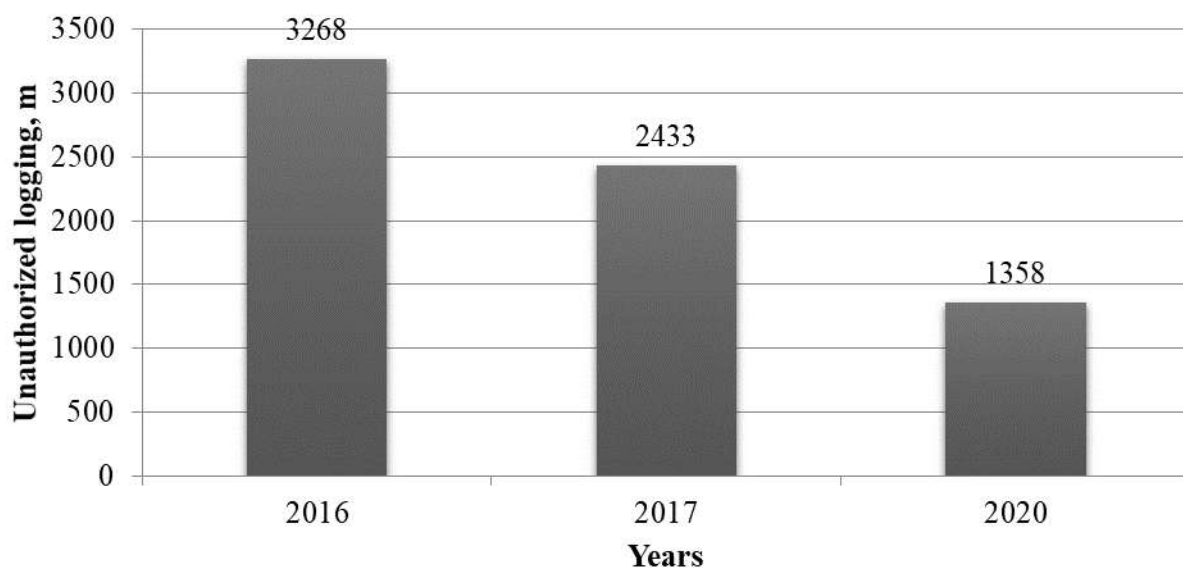


Fig. 3. Dynamics of unauthorized felling at Lviv OULMG
for the period 2016–2020 *

* Developed by the authors according to the source [7].

One of the reasons for the spread of illegal logging is the activity of small sawmills, of which there are more than a hundred in some areas. The largest number of sawmills in Starosambirsky, Yavorivsky, Skolivsky, Sokalsky and Turkivsky districts.

As a result of the sanitary inspection of forests, at the beginning of 2016, 38283 hectares of damaged plantations were registered, including 2857 hectares of pests and 28468 hectares of forest diseases. The area of plantations damaged by forest diseases and pests is 7 % of the total area of the state forest fund. Forest pests are represented by the bark beetle in the mountainous part of the region on an area of 1345 ha and leaf-eating pests on an area of 1503 ha [7].

Forest diseases are represented by root sponge – 4049 ha, autumn honeysuckle – 17512 ha, fir cancer – 1663 ha, false codling moth – 812 ha, common codling moth – 1098 ha, bordered codling moth – 597 ha, ash crab – 534 ha, transverse crab – 849 ha, pine sponge – 397 hectares and others, which are small areas.

Due to the timely implementation of sanitary and recreational measures, forest disease outbreaks were eliminated on an area of 3141 hectares, in particular: root sponge 205 hectares, autumn honey agaric 1360 hectares, fir

cancer 319 hectares, common tinder fungus 153 hectares, transverse cancer 288 hectares – 143 hectares, stem rot 255 ha, etc.

Improvement of plantations was carried out in the course of felling for the formation and rehabilitation of forests and fellings for the main use.

In damaged plantations, sanitary and recreational activities are carried out by cutting down damaged wood.

An important problem of forest management in the mountains is the drying up of spruce plantations. One of the reasons for the drying up of spruce forests are stem pests. To combat stem pests, Polish-made traps using pheromones of the "Ipsodor" type are laid out in derivatives of streechniks. In recent years, about 500 pheromone traps have been set up in the forest plantations of the mountainous part of the region to catch stem pests [7].

As a result of the study, we see that due to insufficient silvicultural activities in the forests, protection, protection from pests, diseases, they are in an unsatisfactory sanitary condition, are cut down without permission, and die from fires.

7. ANALYSIS OF THE FEATURES OF FORESTRY ACTIVITIES IN STATE ENTERPRISE "HOROKHIV FORESTRY"

The purpose of the study is to analyze the features of forestry activities in the State Enterprise "Horokhiv Forestry".

The total area of the forest fund lands of the State Enterprise "Horokhiv Forestry" is 16,051 hectares. According to the natural composition in the structure of the economy, the largest area is occupied by hardwood plantations (9950 ha), next in order of decreasing area are coniferous plantations (3743 ha), then softwood plantations (1208 ha), and the smallest area is occupied by other woods (76 ha) (Fig.4).

As a result of the study, it was found that the volume of reforestation in 2021 amounted to 100 hectares.

To implement the tasks of reforestation, 0.5 hectares of temporary nurseries have been created on the farm, where about 350 thousand pieces are grown annually. standard planting material. In order to fully meet its needs with planting material, the farm purchases it from the State Enterprise "Volyn Forest Breeding and Seed Center" and the base nursery of the State Enterprise "Ratno Forestry".

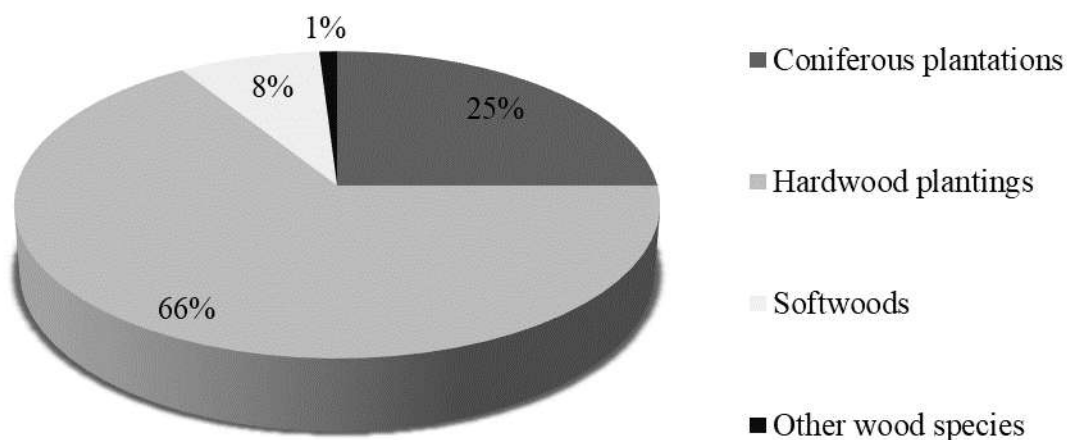


Fig. 4. Structure of plantations by natural composition*

* Developed by the authors according to the source [1].

In 2017, the State Enterprise "Horokhiv Forestry" harvested 576 kg of selective forest seeds. In 2018, this indicator increased by 5.2 times compared to the previous year and amounted to 3000 kg. And in 2021, 3100 kg of selective forest seeds were harvested.

The transition to a gradual cutting method ensures the natural regeneration of forests. This can be carried out in Berestechko, Korytnitsk and Gorokhiv Forestries.

Every year State Enterprise "Horokhiv Forestry" allocates an increasing amount of land for planting forest crops. In 2017, 66 hectares of land were allocated for young plantings, on which 92% of seedlings took root. In 2018, the area was increased to 88 hectares, the percentage of survival on which was 92.5 %. And in 2021, an area of 100 hectares was allotted for ambush by forest crops, on which 93 % of young seedlings took root. Based on this, it can be seen that with an increase in the allocated area for planting young animals, the percentage of survival of these crops increases.

An important place in the activity of the economy is occupied by the issue of caring for forest crops. Therefore, to meet its own needs State Enterprise "Horokhiv Forestry" has 14 brush cutters and 3 "KLB" cultivators.

As part of the timber industry, the company is engaged in the harvesting, processing and sale of wood.

For the production of sawn timber and blanks in 2021, 6923 m³ of wood was harvested, of which 5537 m³ were coniferous, and 1101 m³ oak. Significantly less for the production of plywood and veneer – 627 m³ and the production of pulp and wood pulp – 1520 m³. For technological needs, 12659 m³ of firewood and 1318 m³ of firewood were harvested (Fig. 5).

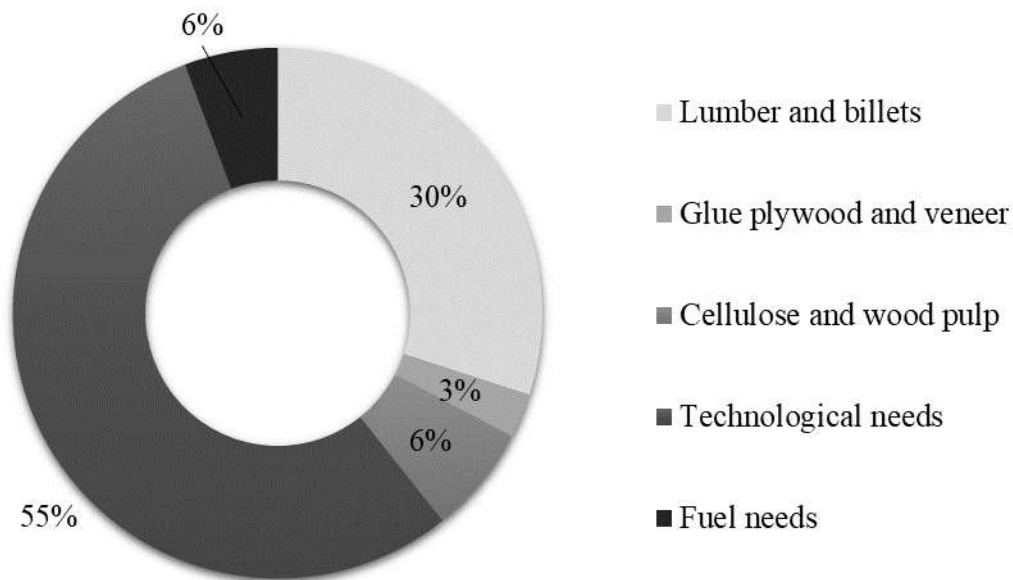


Fig. 5. Structure of the distribution of harvested wood for the production of products for various needs*

*Developed by the authors according to the source [1].

In total, 23.0 thousand m³ of wood was harvested from all types of felling in 2017. For 2018 – 22.5 thousand m³, incl. round timber – 12.6 thousand m³ of wood. For 2021 – 22.0 thousand m³, incl. round timber – 12.1 thousand m³ of wood.

The volume of wood processing products (blanks for euro pallets of softwood) for 2017 amounted to UAH 1873.4 thousand, which increased in 2018 and amounted to UAH 1950 thousand, and in 2021 – UAH 3052 thousand.

The output from one meter of cubic wood put into processing in 2017 amounted to 566 UAH, in 2018 – 620 UAH, and in 2021 – 770 UAH.

Eight units of forestry equipment are used to ensure the forestry and timber industry activities of the forestry enterprises of the region.

In order to improve the sale of timber products to Ukrainian consumers, its sale through quarterly auctions has been introduced.

To streamline the sale of wood for export, the issuance of certificates to exporting firms has been introduced. Certificates are submitted by the regional forestry and hunting department. This allows to reduce the illegal export of timber outside Ukraine.

Having analyzed the features of forestry activities in the State Enterprise "Horokhiv Forestry", a number of problems have been identified today. The most important of them are: irrational use of raw forest resources; the reluctance of local authorities to transfer unsuitable lands for afforestation, as well as the complexity of the transfer procedure; lack of necessary funding for measures to create new forests; the impossibility of manufacturing specialized machinery and equipment in Ukraine; the impossibility of logging, which leads to cluttering of forests; unsettled timber market; low level of funding for forestry from the state budget, etc.

In order to solve these problems, it is necessary to: simplify the procedure for transferring land unsuitable for agricultural use for afforestation as much as possible; motivate local councils to make decisions on the transfer of land for afforestation to state forestry enterprises; provide for the necessary amounts of financing in the state and regional budgets; amend the current legislation regarding the duty-free import of the latest high-performance equipment and environmentally friendly technologies that are not produced in Ukraine; develop the market for forestry services.

REFERENCES

1. Volyn Regional Department of Forestry and Hunting. Retrieved from <http://lis.volyn.ua/?p=3455>.

2. Girs, O. A., Novak, B. I., Kashpor, S. M. (2004). Forest management. Textbook. K. "Aristeas". 384 p.

3. State Enterprise "Zolochiv Forestry". Retrieved from <http://zolochiv-dlg.at.ua/>.

4. State Enterprise "Rava-Ruska Forestry". Retrieved from <https://rawalis.net/lisgosp/zagalna-informacija.html>.

5. State Enterprise "Radekhiv Forestry". Retrieved from <http://radekhivforest.org.ua/>.

6. State Enterprise "Sambir Forestry". Retrieved from <https://sambirlis.lviv.ua/>.

7. Lviv Regional Department of Forestry and Hunting. Retrieved from <http://www.lvivlis.com.ua>.

8. Svyrydenko, V. E. (2007). Forestry. Series of lectures. Tutorial. K. "Aristeas. 392 p.

9. Syniakevich, I. M., Soloviy, I. P., Deineka, A. (2007). Forestry of Ukraine in the XXI century: development scenarios. Ukraine economy. № 9. 72–82.

CHAPTER 7

ECOLOGICAL ANALYSIS OF THE STATE OF ATMOSPHERIC AIR OF KORETS THE RIVEN REGION

Gulay L. D., Karaim O. A., Lavrynyuk Z.V.,

Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volia Ave., Lutsk, 43025,
Ukraine

1. INTRODUCTION.

For this study data of stationary sources was selected, data of mobile sources on 1 inhabitant and density reduction. The level of air pollution in the last 5 years was analyzed and the forecast amounts of air pollution for 2021 for each of the indicators was done. The most common types of anthropogenic air pollutants in Korets city are products of burning sulfur-containing fuels (coal, oil, gas), exhaust gases, radioactive contamination, pesticides and insecticides. The total amount of pollutants in the air in 2020 from stationary sources in Korets amounted to 11.6 thousand tons, which is 0.4 thousand tons less than in 2019. According to mobile sources, the most dangerous emissions which they make in the atmosphere generated during the various modes of transport, particularly cars, the exhaust gases contain harmful impurities. The concentration of these contaminants in the exhaust gases depends on the type of engine, features of its service, timely repair of power and lighting, state of the roads [1-5]. During the study was found that emissions of carbon monoxide are predominant.

Atmospheric pollution has become a global problem. The damages caused to people by air pollution are very great and are constantly growing. All this highlights the need to growth of efforts to protect the air basin. Therefore, the assessment of the extent of air pollution in cities and regions is an urgent problem. Today, the Korets district is one of the cleanest in Ukraine in terms of air pollution - per square kilometer emissions are almost 4-5 times lower than the average in Ukraine. However, air pollution remains one of the important environmental problems of the city, district and region as a whole.

The purpose of the study: analysis of problems of anthropogenic impact on the air of Korets city of Rivne region, and establishing the extent and

chemical composition of air pollution on the example of Korets city, development of environmental measures to improve its condition.

2. PRESENTATION OF THE MAIN MATERIAL AND SUBSTANTIATION OF RESEARCH RESULTS

Analysis of indicators of pollutant emissions from stationary sources in Korets city.

The main sources of anthropogenic pollution of the city's environment are industrial, transport and domestic emissions [6]. According to the peculiarities of the structure and impact on the atmosphere and biosphere, they can be divided into the following types:

a) mechanical pollutants - emissions from cement plants, smoke and soot from coal combustion in boilers, furnaces; rubber that wears from car tires, etc .;

b) chemical pollutants - dusty (gaseous) substances that can interact in chemical reactions.

Known data about emissions of pollutants into the atmosphere by stationary sources of pollution in the Korets district for the period from 2016 to 2020 years.

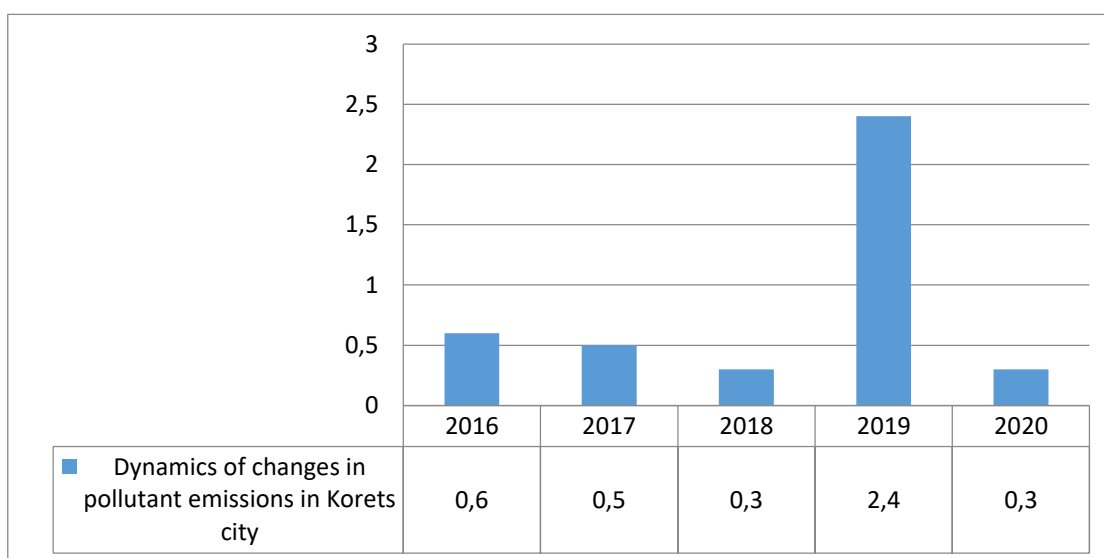


Fig.1. Dynamics of changes in pollutant emissions in Korets city, tons

Thus, for the period from 2016 to 2020 years, emissions of pollutants decreased annually by an average of 50.6% and over the past 4 years decreased by 0.3 tons. In 2020 year, the rate of reduction of emissions

increased slightly, as shows us deceleration indicator, in 2019 this indicator is higher than in 2020 year, which shows an acceleration of the dynamics.

In 2021 year, with a probability of error of 5%, expected emissions of pollutants from $1.21 - 0.15 = 1.06$ tons to $1.21 + 0.15 = 1.36$ tons. The results are shown in Fig.2 .

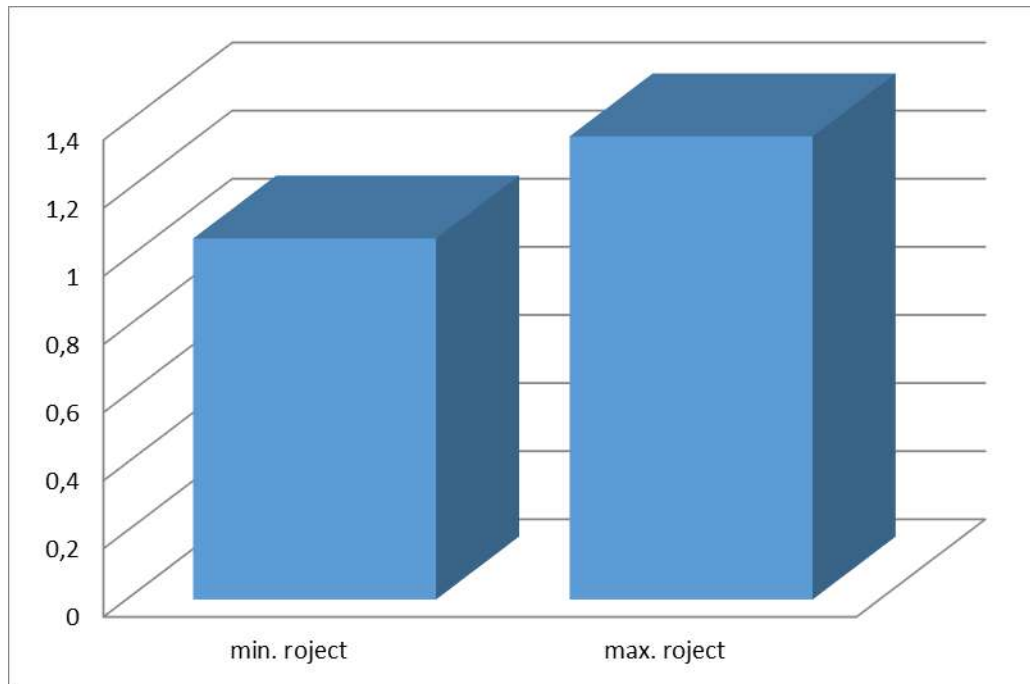


Fig.2. Projected emissions in 2021 year, tons

Analysis of pollutant emission indicators in Korets city.

During the period from 2016 to 2020 years, emissions of pollutants increased annually by an average of 56% and over the past 4 years increased by 12.1 tons. In 2020 year, the rate of increase of emissions decreased slightly, as shows us deceleration indicator, in 2020 year, this indicator is lower than in 2019 year, which shows an acceleration of the dynamics.

In 2019 year, with an error probability of 5%, the emission of pollutants is expected from $1.59 - 0.21 = 1.38$ tons to $1.59 + 0.21 = 1.8$ tons (Fig. 4).

Analysis of pollutant emissions per capita in Korets city. During the period from 2019 to 2020 years, emissions of pollutants decreased by an average of 68% and over the past 4 years decreased by 0.9 tons.

In 2015, with an error probability of 5%, pollutant emissions expected from $0.018 - 0.0091 = 0.0089$ tons to $0.018 + 0.0091 = 0.0271$ tons (Fig. 6).

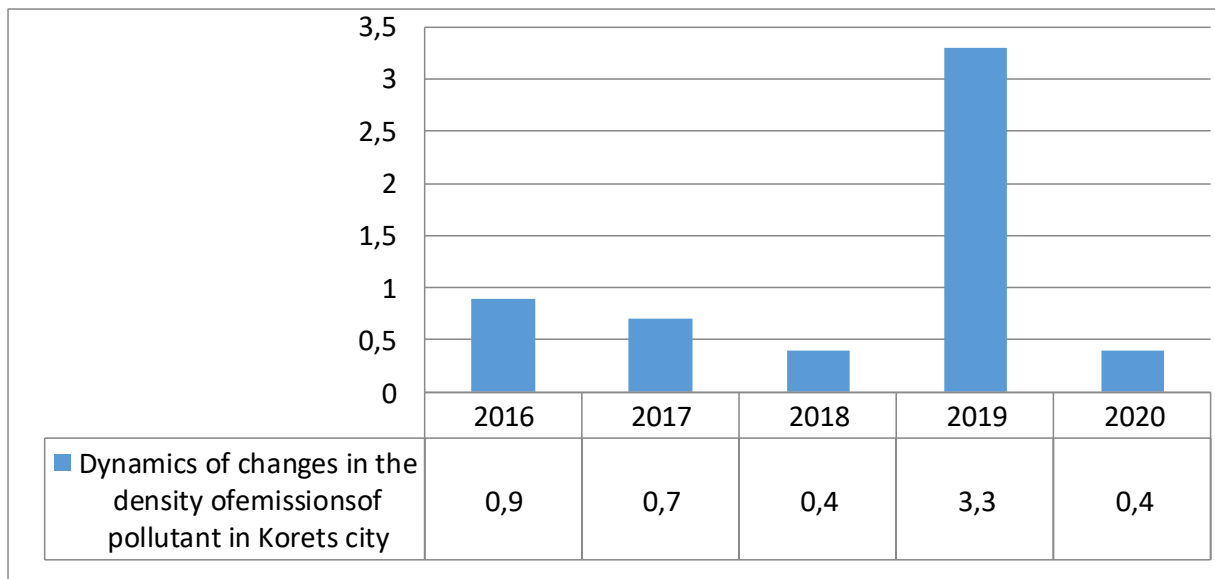


Fig. 3. Dynamics of changes in the density of emissions of pollutant in Korets city, tons

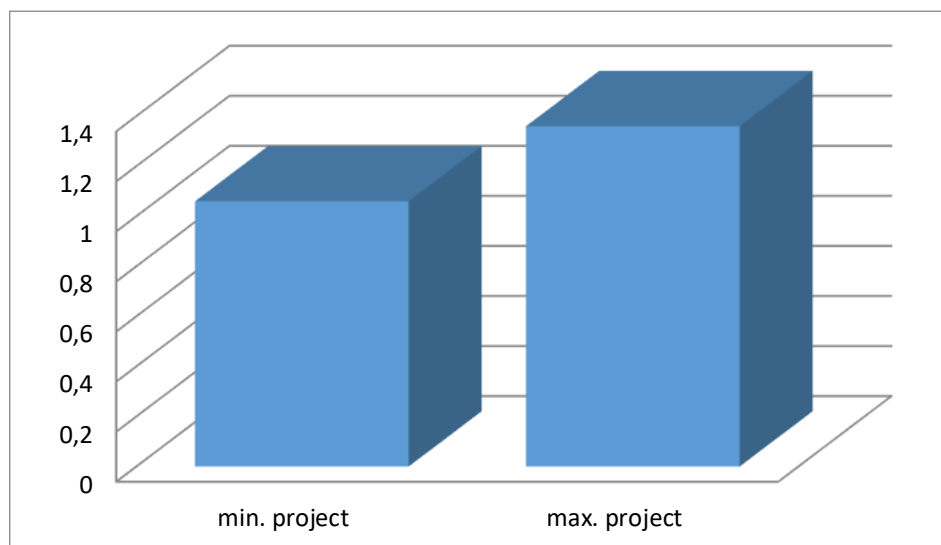


Fig.4. Projected emission density in 2021 year, tons

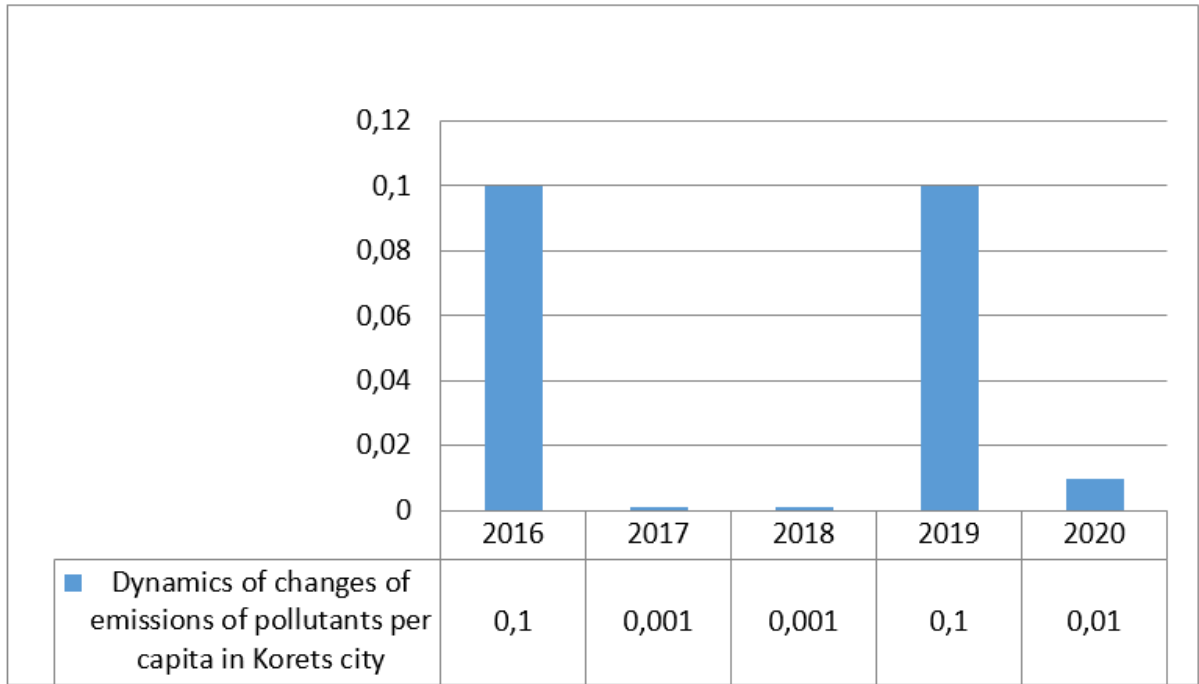


Fig.5. Dynamics of changes of emissions of pollutants per capita in Korets city, tons

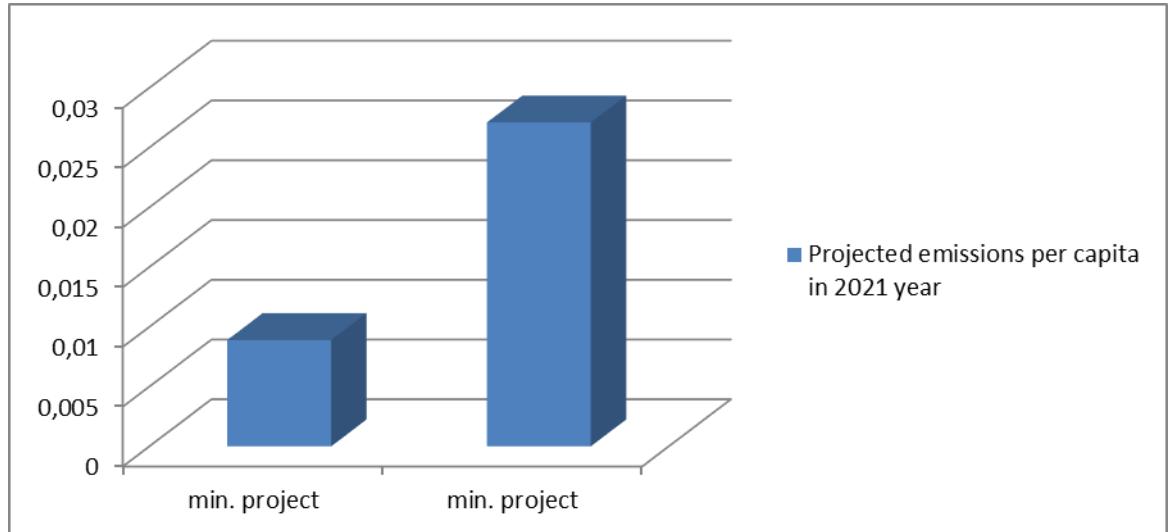


Fig.6. Projected emissions per capita in 2021 year, tons

3. CONCLUSIONS.

Air pollution is often local, but it is in constant motion and under appropriate weather conditions, pollutants are transported over long

distances, even from one continent to another. Therefore, further research should be conducted to find the causes of air pollution to minimize their negative impact [7]. Analysis of the main sources of air pollution of Korets city allows us to draw the following conclusions:

1. The main toxic ingredients that caused air pollution during the use of vehicles were: carbon monoxide, sulfur oxide, non-methane volatile organic compounds. The rest of the emissions were soot, sulfur dioxide, methane, gasoline (a) pyrene.

2. The volume of pollutant emissions as of 2020 was 0.3 tons, and in 2019 - 2.4 tons. For the period from 2016 to 2020, the volume of pollutant emissions decreased annually by an average of 50.6% and for the last 4 years decreased by 0.3 tons. In 2020, the rate of reduction of emissions increased slightly, as evidenced by the coefficients of deceleration (acceleration), in 2020 this ratio is higher than in 2019, which indicates the acceleration of dynamics.

In 2021 year, with an error probability of 5%, pollutant emissions are expected to range from 1.06 tons to 1.36 tons.

For improving of the state of the air in the city it is necessary to carry out environmental measures:

- to control the volume and composition of pollutants emitted into the atmosphere, and keep their constant records;

- to ensure uninterrupted efficient operation and maintenance of facilities, equipment and apparatus for cleaning emissions and reducing other harmful effects;

- store, store or dispose of industrial, household waste and other waste only with a special permit in the areas designated by local authorities within the limits set by them.

REFERENCES

1. Golovko, V. V. (2008). Korets. K. Naukova dumka. 154 p.
2. Kiptenko, E. M. (2002). Forecasting the levels of high air pollution in the cities of Ukraine. Science. LaborUkrNDGMI. Vip. 250. 288–298.
3. Malonog, K. P. (2009). Air pollution of an industrial city as a risk factor for the health of its inhabitants. Environment and health. № 1. 33–34.

4. Mashkina, V. V. (2014). Theoretical aspects of air pollution assessment within a large city. *Problems of continuing geographical education and cartography*. (20). 80–84.
5. Chernichenko, I. O. (2009). On the issue of assessing the state of air pollution and its safety for the population. *Environment and health*. № 3 (50). 19–22.
6. Official site of the Main Department of Statistics in Ternopil region. Retrieved from <http://www.gusrv.gov.ua/>

CHAPTER 8

СКРИНІНГ ВМІСТУ ФТОРИДІВ У ПОВЕРХНЕВИХ І ПІДЗЕМНИХ ВОДАХ ЗАКАРПАТТЯ

¹Сухарев С.М., ¹Куштан С.М., ¹Сухарева О.Ю.,
¹Симканич О.І., ²Марійчук Р.Т.

¹Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна

²Пряшівський університет, Пряшів, Словаччина
serhii.sukharev@uzhnu.edu.ua

Фтор, як есенціальний хімічний елемент, знаходиться у природних об'єктах у вигляді фторидів [1]. Здебільшого потребу у фторидах асоціюють з профілактикою карієсу зубів [2, 3], проте надлишок фторидів зумовлює не лише розвиток стоматологічного та скелетного флюорозу у людей і тварин [4, 5], але і різноманітні патології печінки і нирок [6], щитовидної залози [7], центральної нервової системи [8], загострення хвороби Альцгеймера [9] тощо. Основними джерелами фторидів є питна вода та їжа, причому найвищий ризик для здоров'я людини пов'язаний з високим вмістом фторидів у природних та питних водах [10].

У незабруднених прісних водах вміст фторидів коливається у межах 10-300 мкг/дм³ [11], хоча допустимий вміст фторидів у питних водах за рекомендацією Всесвітньої організації охорони здоров'я встановлений на рівні $\leq 1,5$ мг/дм³ [12]. У зв'язку з цим, оцінка вмісту фторидів (валовий вміст та вміст біологічно доступних форм) у природних водах, які є джерелом питної води, є актуальним завданням. В той же час, більшість стандартних методик визначення фторидів у водах [13-15] можуть бути застосовані при концентраціях фторидів понад 100 мкг/дм³.

Закарпатська область характеризується вираженою ландшафтною, геологічною та тектонічною різноманітністю [16, 17], причому для території Закарпаття спостерігається фтородефіцит [18]. З огляду на це, проведення скринінгових досліджень щодо вмісту фторидів у поверхневих і підземних водах для Закарпаття є важливою

складовою моніторингу якості природних вод. В межах Закарпатської області можна виділити гірські, передгірські та низовинні райони, які суттєво відрізняються природними умовами (див. рис. 1), що може впливати на склад поверхневих і підземних вод. Формально, в межах області, виділяють 13 районів, хоча після територіальної реформи (об'єднали між собою кілька районів) їх залишилося лише 6. Тому, для більшої об'єктивності скринінгу, нами проводилося дослідження щодо визначення вмісту фторидів у поверхневих і колодязних водах у межах 13 районів (див. рис. 1). Крім того, важливим аспектом є визначення загального (валового) вмісту фторидів у природних водах і визначення біологічно доступних його форм (не зв'язаних у хімічні сполуки) [19]. Це дозволяє оцінити потенційну небезпеку щодо можливого негативного впливу фторидів на живі організми, у т.ч. людину.

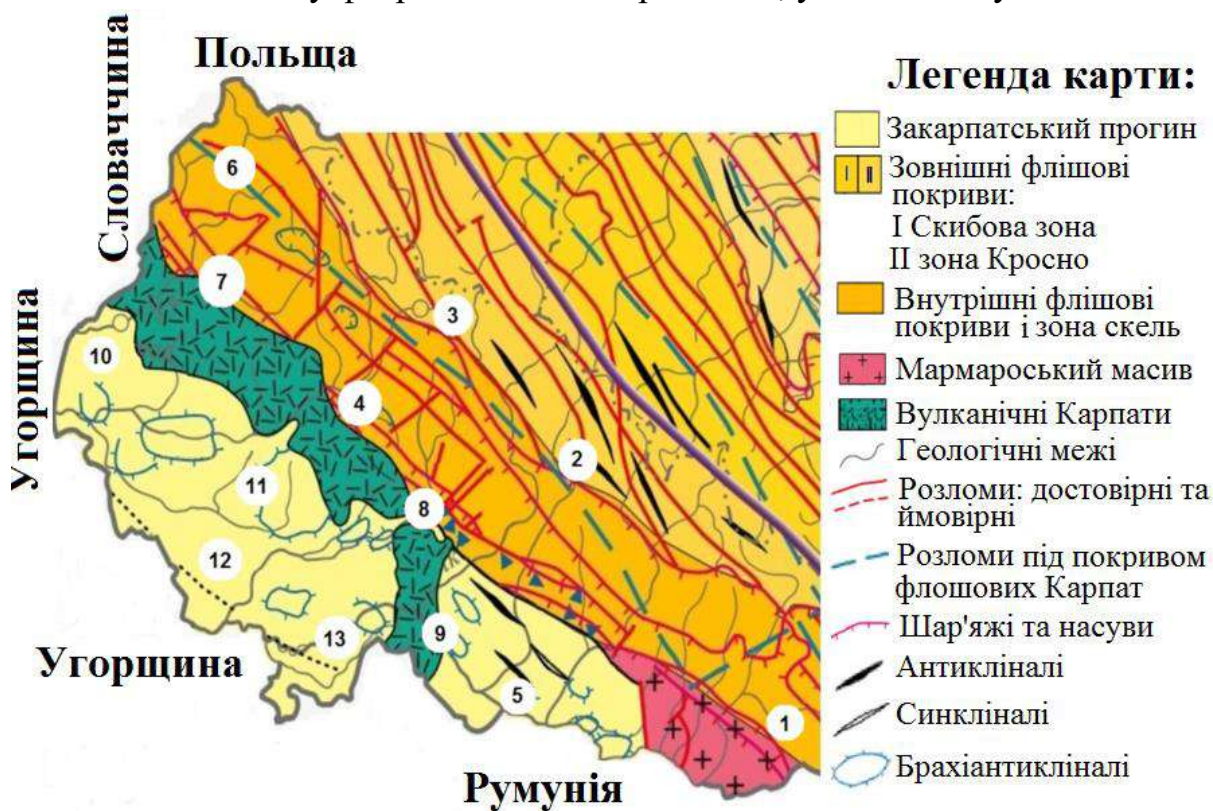


Рис. 1. Фрагмент тектонічної карти Українських Карпат (Закарпатська область) [16, 17].

Досліджувані території (райони), гірські: 1 – Рахівський; 2 – Міжгірський; 3 – Воловецький; передгірські: 4 – Свалявський; 5 – Тячівський; 6 – Великоберезнянський; 7 – Перечинський; 8 – Іршавський; 9 – Хустський; низовинні: 10 – Ужгородський; 11 – Мукачівський; 12 – Берегівський; 13 – Виноградівський.

Першим етапом дослідження є вибір відповідного методу визначення фторидів у водах, який би забезпечував належну чутливість, але при цьому мав задовільні метрологічні характеристики, був простим у виконанні та відповідав вимогам «зеленої» хімії. Серед методів визначення фторидів у водах для виконання поставлених завдань найбільш перспективним виявився непрямий спектрофотометричний метод з мікроекстракційним концентруванням [20]. Метод базується на знебарвленні мікроекстрактів (фактор концентрування 20) йонних асоціатів алюмінію (III) з піколінгідразом саліцилового альдегіду та поліметиновим барвником астрафлоксином, які одержують з використанням вортекс-змішувача. Методика є достатньо вибірковою, має високу чутливість (межа кількісного визначення (LOQ) – 0,284 мкг/дм³, лінійність градувального графіка 0,3-114 мкг/дм³, R²=0,993) та задовільні метрологічні характеристики (RSD = 2,6-3,1%, Recovery = 98,3-101,4%). Тому саме ця методика нами була використана для скринінгу вмісту фторидів у поверхневих і підземних (колодязних) водах Закарпаття.

Для одержання інформації щодо загального (валового) вмісту фторидів у природних водах і біологічно доступних його форм (не зв'язаних у хімічні сполуки) нами використана методика [20]. Вміст біологічно доступних форм фторидів визначали безпосереднім аналізом вод за методикою [20], а загальний вміст – за методикою [20] після перегонки з водяною парою згідно [14, 15].

В процесі дослідження були використані стандартні процедури і обладнання, всі використані хімічні реагенти мали аналітичну чистоту. Для визначення фторидів використаний спектрофотометр Shimadzu UV-1800 (Shimadzu Co., Japan) з кварцовими ультрамікрокуветами (Starna Scientific Ltd., UK) товщиною шару 10 мм, рН-метр HI 2211 (HANNA Instruments, USA), вортекс-змішувач VM-D Digital (Oxford Lab Products, USA) та центрифугу XC-2415-220 (Premiere, USA). В роботі використані стандартні статистичні методи, а саме коефіцієнти кореляції Спірмена розраховували за допомогою програм SPSS Statistics (IBM) та OriginPro (OriginLab Corporation). Для картографування територій використана програма ArcGIS 10.2.1 [21].

Скринінг показав, що вміст фторидів у колодязних водах Закарпатської області є значно вищим, ніж у поверхневих (річкових) водах. Дослідження колодязних вод проводилося для кожного району

шляхом усереднення 10 проб вод (для кожного району з урахуванням його площі, геології та тектоніки). Середній валовий вміст фторидів у колодязних водах для різних районів становить [16]: Рахівський – 77 мкг/дм³, Міжгірський – 71 мкг/дм³, Воловецький – 86 мкг/дм³ (середнє значення для гірських районів – 78±8 мкг/дм³), Свалявський – 99 мкг/дм³, Тячівський – 117 мкг/дм³, Великоберезнянський – 112 мкг/дм³, Перечинський – 124 мкг/дм³, Іршавський – 95 мкг/дм³, Хустський – 119 мкг/дм³ (середнє значення для передгірських районів – 111±16 мкг/дм³), Ужгородський – 131 мкг/дм³, Мукачівський – 101 мкг/дм³, Берегівський – 149 мкг/дм³, Виноградівський – 107 мкг/дм³ (середнє значення для низовинних районів – 122±27 мкг/дм³). Така тенденція підтверджує, що колодязні води гірських районів мають найменший загальний вміст фторидів, а низовинних – найвищий, тобто вміст фторидів у колодязних водах зменшується у ряді низовинні райони > передгірські райони > гірські райони (коефіцієнт Спірмана становить 0,73). Крім того, слід звернути увагу на відносно значні розбіжності загального вмісту фторидів у колодязних водах різних районів, навіть одної ландшафтної групи, що, очевидно, пов'язано із особливостями геології та геохімії районів. Визначення біологічно доступних форм (не зв'язаних у хімічні сполуки) фторидів у колодязних водах, які можуть характеризувати потенційну токсичну дію фторидів на живі організми, показало, що їх вміст є невеликим і становить 11-13% від загального (валового) вмісту. Це, також, вказує на складну геологію та геохімію досліджуваних територій.

Дослідження поверхневих (річкових) вод було проведено у 2020 році протягом I-IV кварталів для найбільших річок Закарпатської області: Тиса, Латориця, Уж, Боржава і Тересля. Ці річки змінюють свій характер з переходом від гірської до низинної, причому басейни цих річок мають різну тектонічну та геологічну структуру. Ділянки відбору проб вод обиралися з урахуванням морфології річок, наявних потенційних джерел забруднення, тощо. Результати скринінгу показали, що у низовинній частині річок вміст фторидів у воді є вищим, ніж на інших ділянках, але розподіл цих компонентів за течією є нерівномірним. В залежності від морфології річки, також геології та тектоніки території, зустрічаються ділянки відносно підвищеного вмісту фторидів у воді. В цілому, вміст фторидів у поверхневих

(річкових) водах є значно нижчим, ніж у колодязних водах, причому вміст біологічно доступних форм у водах не перевищує 10% від валового вмісту. Це, очевидно, пов'язано окрім особливостей геохімії басейнів річок з вмістом у воді органічних речовин, які можуть «зв'язувати» фториди. Наприклад, розглянемо дані скринінгу вмісту фторидів у водах річок Уж і Латориця [19]. Ці річки мають схожу морфологію та протяжність у межах Закарпатської області.

Узагальнені результати скринінгу вмісту фторидів у воді річки Уж представлені у табл. 1 [19].

Таблиця 1.

Узагальнені результати визначення вмісту фторидів у воді р. Уж

Ділянка дослідження	Усереднений вміст фторидів, мкг/дм ³ ($X_{\text{сер}} \pm \Delta X$)	
	Валовий вміст	Вміст біологічно доступних форм
Виток річки (НПП «Ужанський»)	39,6 ± 3,2	3,6 ± 0,5
500 м вище смт. Великий Березний	23,7 ± 2,1	2,2 ± 0,4
500 м вище смт. Перечин	46,4 ± 3,7	4,3 ± 0,5
500 м вище м. Ужгорода	61,5 ± 5,5	4,4 ± 0,6
Державний кордон (Україна-Словацька Республіка)	52,3 ± 4,7	4,8 ± 0,5
Гирло (місце впадання у річку Лаборець, Словацька Республіка)	44,9 ± 3,6	4,1 ± 0,7

Дані табл. 1 показують, що вміст фторидів у воді р. Уж носить дещо фрагментарний характер і найбільший вміст (валовий) спостерігається біля м. Ужгород. Це, очевидно, зумовлено геохімічними особливостями басейну річки. Загальний вміст фторидів у воді річки є невисоким і коливається у межах 23,7-61,5 мкг/дм³. Так, якщо валовий вміст фторидів у витoku річки становить біля 39,6 мкг/дм³, то вже біля смт. Великий Березний лише 23,7 мкг/дм³. Таке зменшення загального вмісту фторидів у воді, очевидно, пов'язано із потраплянням вод із притоків р. Уж, які містять малий вміст фторидів.

Крім того, вміст біологічно доступних форм фторидів у воді р. Уж є низьким і не перевищує 10% їх валового вмісту. Це, у свою чергу, свідчить про переважно хімічно зв'язану форму фторидів у воді річки. Найбільша різниця між валовим вмістом фторидів і вмістом біологічно доступних форм спостерігається біля м. Ужгорода. Це, очевидно, пов'язано з відносно високим вмістом сполук Феруму у мінералах і гірських породах Ужгородського району, що зумовлює зв'язування фторидів у стійкі сполуки. В межах басейну річки Уж наявні залізисті підземні води, а в межах м. Ужгород наявні ділянки річки Уж з високим вмістом сполук Феруму. Сезонні коливання вмісту фторидів (валовий вміст) у воді р. Уж є незначними, що може свідчити про відносну геохімічну стабільність басейну річки.

Низький вміст біологічно доступних форм фторидів (2,2-4,8 мкг/дм³) у воді р. Уж свідчить про можливий фтородефіцит мешканців регіону, адже річка є джерелом питної води для багатьох населених пунктів.

На основі одержаних даних щодо вмісту фторидів у воді річки Уж нами побудовані карти басейну річки, які представлені на рис. 2 і 3.

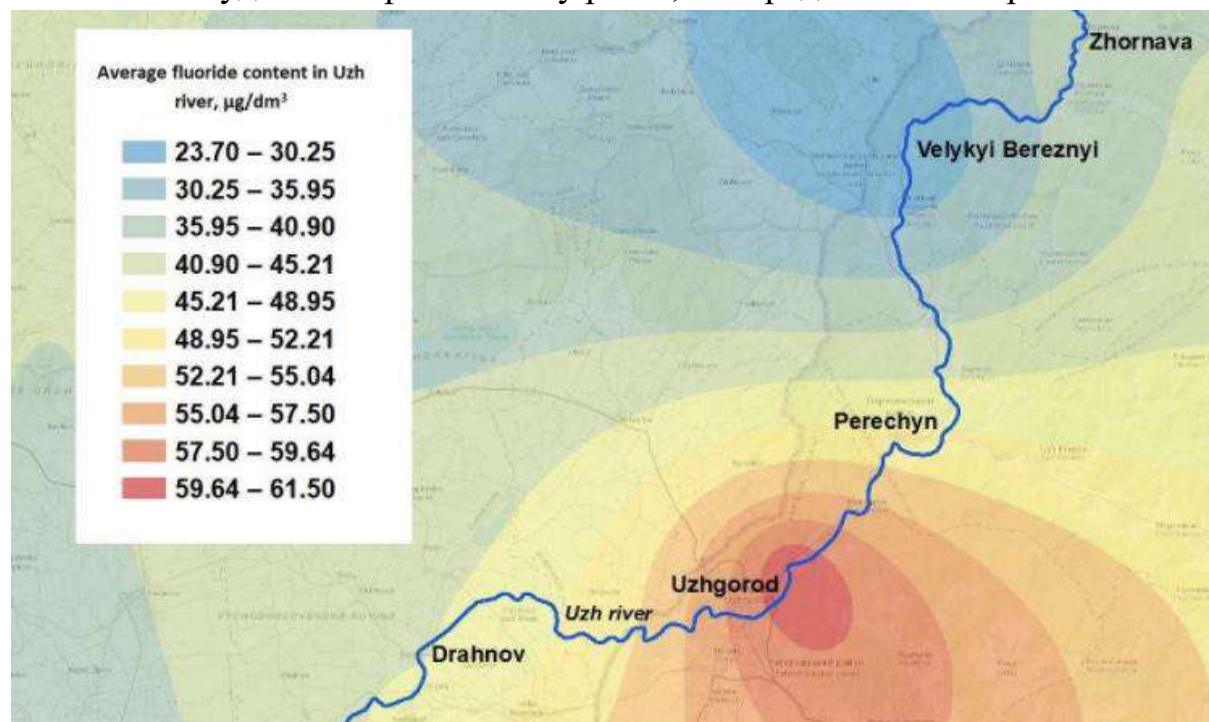


Рис. 2. Карта басейну річки Уж за валовим вмістом фторидів у воді.

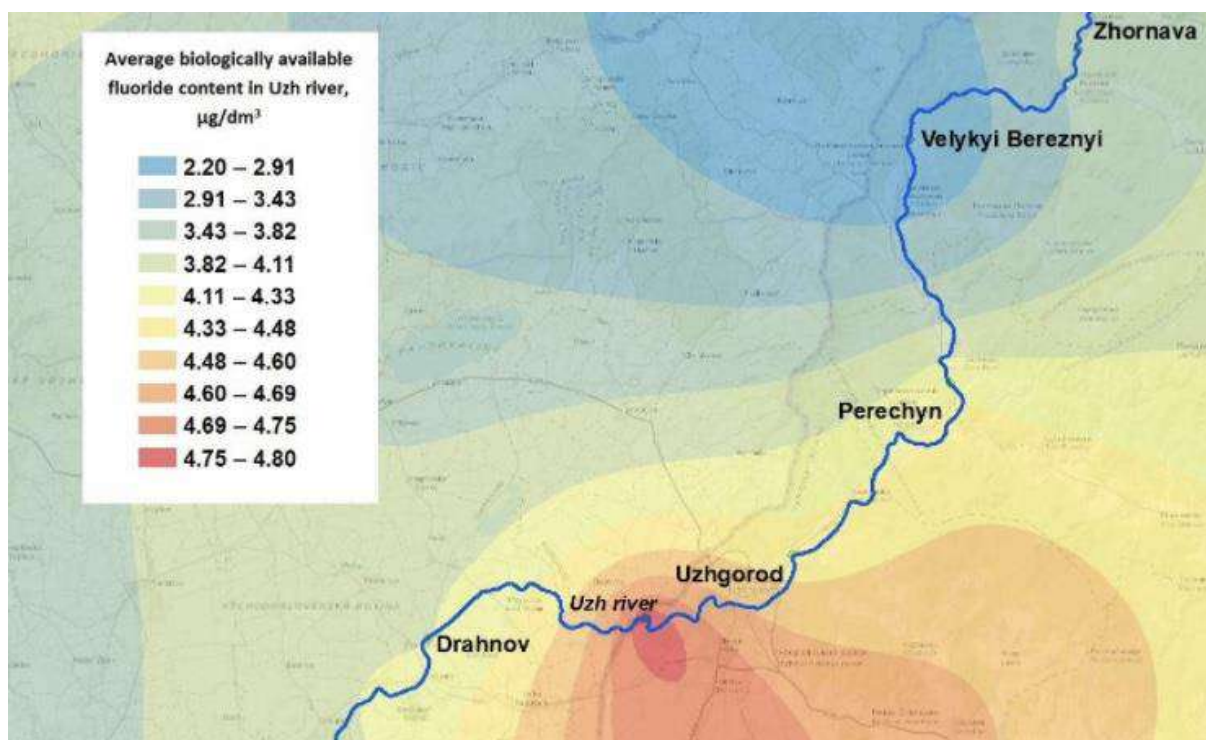


Рис. 3. Карта басейну річки Уж за вмістом біологічно доступних форм фторидів у воді.

Таблиця 2.

Узагальнені результати визначення вмісту фторидів у воді р. Латориця

Ділянка дослідження	Усереднений вміст фторидів, мкг/дм ³ ($X_{\text{сеп}} \pm \Delta X$)	
	Валовий вміст	Вміст біологічно доступних форм
Виток річки (біля с. Латірка)	31,4 ± 2,8	2,9 ± 0,4
500 м вище м. Свалява	55,3 ± 4,9	4,9 ± 0,5
500 м вище м. Мукачево	67,6 ± 5,4	5,6 ± 0,7
Державний кордон (Україна-Словацька Республіка)	58,2 ± 5,2	5,3 ± 0,4
Гирло (місце впадання у річку Бодрог, Словацька Республіка)	61,1 ± 5,6	5,5 ± 0,6

Порівняння рис. 2 і 3 показує, що розподіл вмісту фторидів (валовий та біологічно доступних форм) у воді річки Уж має подібний,

але не однаковий характер. Це, очевидно, зумовлено особливістю геохімії територій басейну річки.

Узагальнені результати скринінгу вмісту фторидів у воді річки Латориця представлені у табл. 2 [19].

Дані табл. 2 показують, що валовий вміст фторидів у воді р. Латориця коливається у межах 31,4-67,6 мкг/дм³, що у певній мірі є співставним із вмістом у р. Уж. Також можна констатувати, що сезонні коливання валового вмісту фторидів у воді річки є незначними і становлять до 9% від середнього значення. Найвищий загальний вміст фторидів у воді р. Латориця спостерігається біля м. Мукачево, а найбільше відношення між валовим і біологічно доступним вмістом фторидів є біля м. Свалява і м. Мукачево. Це, очевидно, зумовлено геохімічними особливостями басейну річки Латориця. Слід зазначити, що вміст біологічно доступних форм фторидів у воді р. Латориця є низьким (2,9-5,6 мкг/дм³) і це також може зумовлювати фтородефіцит у населення регіону, яке використовує воду річки як джерело питної води.

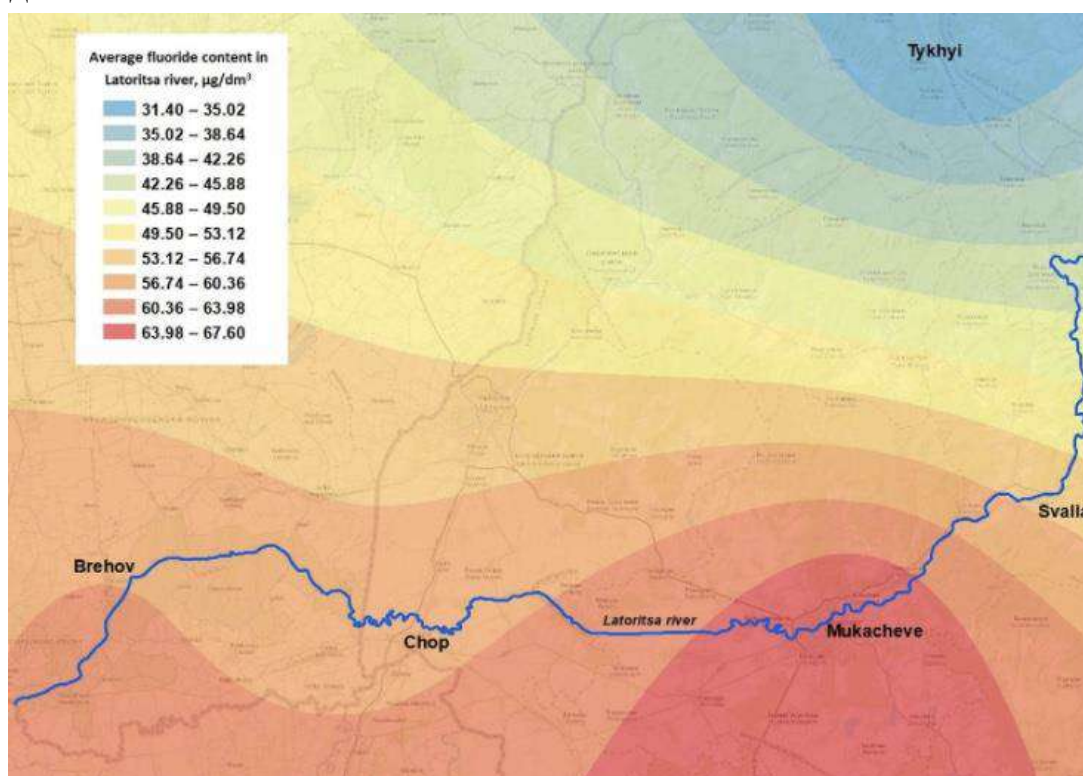


Рис. 4. Карта басейну річки Латориця за валовим вмістом фторидів у воді.

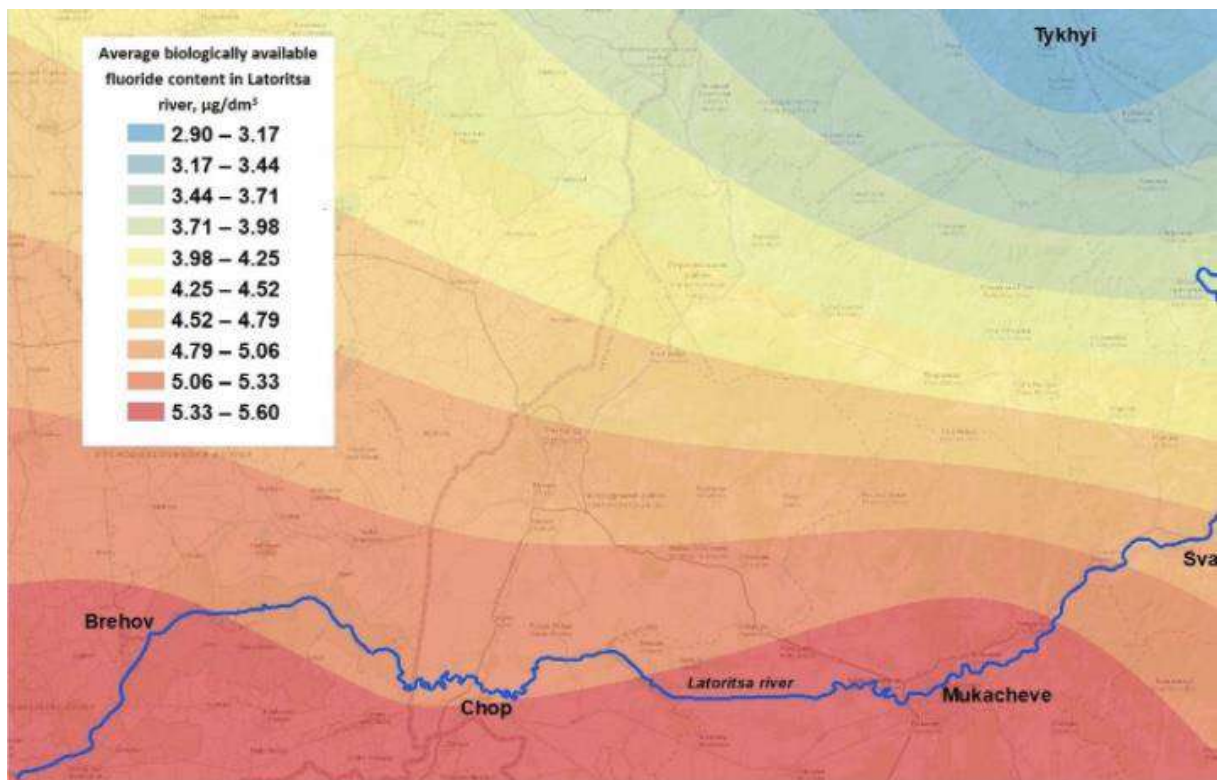


Рис. 5. Карта басейну річки Латориця за вмістом біологічно доступних форм фторидів у воді.

Як і у випадку річки Уж, на основі одержаних даних щодо вмісту фторидів у воді річки Латориця нами побудовані карти басейну річки, які представлені на рис. 4 і 5.

Дані рис. 4 і 5 показують, що розподіл вмісту фторидів у воді річки Латориця носить більш рівномірний характер, ніж у річці Уж (див. рис. 2 і 3), проте порівняння рис. 4 і 5 свідчить про суттєву різницю локалізацій ділянок підвищеного валового вмісту фторидів у воді та ділянок підвищеного вмісту біологічно доступних форм. Це, очевидно, зумовлено як більш складною морфологією річки Латориця, так і більш складною геохімією басейну цієї річки [16].

Подібні закономірності спостерігаються і для річок Тиса, Боржава і Тербля, причому найбільш виражена диференціація щодо розподілу вмісту фторидів за течією спостерігається для річки Тербля. Це зумовлено як різкою зміною морфології річки (переходом із типової гірської до низовинної), так і наявністю гідротехнічних споруд Тербля-Ріцької ГЕС.

В цілому, на основі проведених скринінгових досліджень щодо вмісту фторидів у поверхневих (річкових) і підземних (колодязних) водах Закарпатської області можна зробити наступні висновки:

- загальний вміст фторидів у колодязних водах є значно вищим, ніж у річкових водах, причому має місце виражена кореляція (значення коефіцієнту Спірмена 0,73) щодо зменшення вмісту фторидів у колодязних водах різних ландшафтних зон у ряді: низовинні райони > передгірські райони > гірські райони. Таку закономірність слід брати до уваги при оцінці фтородефіциту у мешканців області;

- вміст біологічно доступних форм фторидів у колодязній воді є невисоким і становить 11-13% від загального (валового) вмісту;

- розподіл вмісту фторидів (як валовий вміст, так і вміст біологічно доступних форм) у воді річок має фрагментарний характер, що зумовлено як морфологією річок, так і геохімією їх басейнів. Вміст біологічно доступних форм фторидів у воді річок не перевищує 10% їх валового вмісту, що може зумовлювати фтородефіцит у мешканців, які використовують річки як джерело питної води.

В цілому, складна тектоніка і геологія Закарпаття зумовлює значну диференціацію щодо вмісту фторидів у поверхневих і підземних водах області.

ЛІТЕРАТУРА

1. Trace elements in human nutrition and health. – WHO: Geneva, 1996.
2. Tenuta L.M.A., Cury J.A. Fluoride: its role in dentistry // Brazilian Oral Research. – 2010. – Vol. 24. P. 9-17.
3. Hardwick K., Barmes D., Witter D., Richardson L.M. International collaborative research on fluoride // Journal of Dental Research. – 2000. – Vol. 79, No. 4. – P. 893-904.
4. Aoba T., Fejerskov O. Dental fluorosis: chemistry and biology // Critical Reviews in Oral Biology & Medicine. – 2002. – Vol. 13, No. 2. – P. 155-170.
5. Fordyce F.M., Vrana K., Zhovinsky E., Povoroznuk V., Toth G., Hope B.C., Iljinsky U., Baker J. A health risk assessment for fluoride in Central Europe // Environmental Geochemistry and Health. – 2007. – Vol. 29, No. 2. – P. 83-102.

6. Sinha M., Manna P., Sil P.C. Aqueous extract of the bark of *Terminalia arjuna* plays a protective role against sodium-fluoride-induced hepatic and renal oxidative stress // *Journal of Natural Medicines*. – 2007. – Vol. 61, No. 3. – P. 251-260.
7. Liu H., Hou C., Zeng Q., Zhao L., Cui Y., Yu L., Wang L., Zhao Y., Nie J., Zhang B., Wang A. Role of endoplasmic reticulum stress-induced apoptosis in rat thyroid toxicity caused by excess fluoride and/or iodide // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2016. – Vol. 46. – P. 277-285.
8. Basha P.M., Madhusudhan N. Pre and post natal exposure of fluoride induced oxidative macromolecular alterations in developing central nervous system of rat and amelioration by antioxidants // *Neurochemical Research*. – 2010. – Vol. 35, No. 7. – P. 1017-1028.
9. Goschorska M., Baranowska-Bosiacka I., Gutowska I., Metryka E., Skórka-Majewicz M., Chlubek D. Potential role of fluoride in the etiopathogenesis of Alzheimer's disease // *International Journal of Molecular Sciences* – 2018. – Vol. 19, No 12. – P. 3965.
10. Singh B., Gaur S., Garg V.K. Fluoride in drinking water and human urine in Southern Haryana, India // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 144, No. 1-2. – P. 147-151.
11. Camargo J.A. Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review // *Chemosphere*. – 2003. – Vol. 50, No. 3. – P. 251-264.
12. *Guideline for Drinking Water Quality Health Criteria and Other Supporting Information*, fourth ed. – WHO: Geneva, 2011.
13. ISO 10359-1, 1992. Water Quality. Determination of Fluoride. Part 1: Electrochemical Probe Method for Potable and Lightly Polluted Water.
14. ISO 10359-2, 1994. Water Quality. Determination of Fluoride. Part 2: Determination of Inorganically Bound Total Fluoride after Digestion and Distillation.
15. ISO/TS 17951-1, 2016. Water Quality. Determination of Fluoride Using Flow Analysis (FIA and CFA). Part 1: Method Using Flow Injection Analysis (FIA) and Spectrometric Detection after Off-Line Distillation.
16. Sukharev S., Bugyna L., Pallah (Sarvash) O., Sukhareva (Riabukhina) T., Drobnych V., Yerem K. Screening of the microelements composition of drinking well water of Transcarpathian region, Ukraine // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6, No. 3. – P. e03535.

17. Сухарев С.М., Бугина Л.М., Паллаг О.В., Сухарева О.Ю., Дробнич В.Г., Бойко Н.В. Скринінг вмісту деяких важких металів у гумусовому ґрунтовому горизонті Закарпатської області // Український хімічний журнал. – 2021. – т. 87, № 2. – С. 107-116.
18. Kostenko Y.Y., Melnyk V.S., Horzov L.F., Kostenko S.B. Prevalence of main dental diseases in children who live in conditions of biogeochemical fluorine and iodine deficiency // Dental Research Journal. – 2019. – Vol. 16, No. 4. – P. 271-275.
19. Сухарева О.Ю., Бабіля Т.С., Марійчук Р.Т., Сухарев С.М. Оцінка вмісту флуоридів у воді річок Уж і Латориця // Науковий вісник Ежгородського університету. Серія «Хімія». – 2021. – № 1 (45). – С. 105-110.
20. Sukhareva O., Mariychuk R., Sukharev S., Delegan-Kokaiko S., Kushtan S. Application of microextraction techniques for indirect spectrophotometric determination of fluorides in river waters // Journal of Environmental Management. – 2021. – Vol. 280. – P. 111702.
21. Childs C. Interpolating Surface in ArcGIS Spatial Analyst // ArcUser. – 2004. – Vol. 3. – P. 32-35.

CHAPTER 9

ФОТОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ – ЕФЕКТИВНИЙ МЕТОД КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕЧНОСТІ ХАРЧОВИХ ОБ'ЄКТІВ

Є Є. Костенко

Національний університет харчових технологій, Київ, Україна
e-mail: kostenkoelizaveta@ukr.net

Фотометричний аналіз – відомий, надійний та простий метод контролю якості та безпеки харчових і біотехнологічних об'єктів, лікарських препаратів та інших об'єктів довкілля. Доступність і простота обладнання, велика кількість чутливих і селективних методик фотометричного визначення органічних та неорганічних речовин, хороша сумісність з різними способами концентрування та розділення – ось основні переваги фотометричного аналізу. Нині немає жодного катіона чи аніона, що не можна було б ідентифікувати та визначити у розчині чи у твердій фазі (метод твердофазної спектрофотометрії – ТФС), користуючись прямим чи гібридним фотометричним методом.

I. Використання фотометричного аналізу в контролі якості харчових продуктів [1-4]

Фотометричний аналіз використовується для визначення:

– домішок (альдегідів, сивушного масла, фурфурола, метилового спирту у спирті з фуксиносірчистою кислотою методом градуювального графіка;

– вмісту сивушного масла з розчином парадиметиламінобензальдегіду у конц. H_2SO_4 , $\lambda = 490$ нм.

– якості етилового спирту та горілки ($\lambda = 250...270$ нм). Чим вище ступінь очищення спирту, тим нижче інтенсивність його УФ-поглинання. Сивушні масла та інші домішки підвищують оптичну густину у вказаній області спектру;

– колірності у пивоварінні, де кожен сорт пива повинен мати певну інтенсивність забарвлення, відповідну до ГОСТу; в лікеро-горілчаному виробництві; виробництві безалкогольних напоїв. Визначення мутності напоїв.;

– колірності м'яса, сула, житнього солоду (витяжки), рідкого цукру тощо. Метод фотометричного титрування для визначення

колірності пива, сусла, квасу сухого хлібного, квасних житніх хлібців та ін., для визначення меланоїдинів у пиві, суслі.

– Колір ферментованого та неферментованого солоду визначають фотометрично методом порівняння з розчином J_2 .

– спирту методом градувального графіка (перехід жовтого забарвлення $K_2Cr_2O_7$ у зелене Cr^{3+}) у барді, воді, яка виходить з дефлегматора та холодильника брагоректифікаційних апаратів.

– активності ферментних препаратів (за кількістю утворених при гідролізі продуктів). Застосовується для контролю зцукрувальних матеріалів у виробництві спирту та оцінці якості ферментних препаратів.

– цукру в спирті, спиртованих соках та морсах (реакція редуруючих цукрів та пикриноювою кислотою; вимірюється інтенсивність коричневого забарвлення). Визначення цукру у напівфабрикатах.

– незброджених цукрів у мелясній бражці (рожеве забарвлення у концентрованій соляній кислоті з резорцином). Для визначення дійсних витрат зброджуваних цукрів у виробництві спирту з меляси;

– вмісту гліцерину у зброджуваних зерново-картопляних середовищах та зброджуваних мелясних розчинах (реакція формальдегіду, який утворюється при окисненні гліцерину) $\lambda = 490, 540$ нм.

– вмісту складних ефірів за інтенсивністю забарвлення сполуки, яка утворюється при взаємодії складного ефіру та гідроксиламіну у лужному середовищі ($\lambda=540$ нм) після реакції хлориду заліза з гідроксамовою кислотою.

– Якість ректифікованого спирту оцінюється за вмістом етилового спирту, альдегідів, сивушної олії, складних ефірів тощо. Розроблений метод визначення альдегідів та ацеталів у лікерах як об'єктивний аналітичний показник їх старіння, колориметричний метод визначення сивушної олії за допомогою п-диметиламінобензальдегіду в спирті та водно-спиртових сумішах, рефрактометричний метод визначення складу суміші сивушна олія - етанол - вода, метод визначення сивушної олії.

– Розроблено модифіковану методику фотометричного визначення антоціаногенів.

– Вода є основним видом сировини у пиво-безалкогольній промисловості та одним із головних факторів, які обумовлюють якість продукції. Тому удосконалюються методики визначення у воді сухого залишку, окиснюваності, вмісту іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , HS^- , а також NH_3 та H_2S . Була модифікована методика визначення сульфат-іонів у природних водах.

– Вино характеризується мінеральними речовинами, які переходять у нього не лише із винограду та плодово-овочевої сировини, але і в процесі його отримання та обробки. Так, до складу вина входять катіони (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}) та аніони (SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- та інші). Деякі з елементів золи (калій, марганець, магній, залізо, P_2O_5) необхідні для нормального розвитку і роботи дріжджових організмів. Залізо, мідь, марганець беруть участь в окисно-відновних процесах, які проходять під час дозрівання та старіння вина. Проте підвищений вміст у ньому окремих речовин (залізау, алюмінію, міді, P_2O_5) призводить до погіршення якості вина, тому їх визначення включено у технологічний контроль винопродуктів.

– Вивчення фізико-хімічних характеристик вина та розробка екстракційно-фотометричних методів визначення кальцію у вині за допомогою реагента азо-азокси БН

В Ужгородському університеті розроблені високочутливі екстракційно-фотометричні методики визначення цинку та кобальту у вигляді іонних асоціатів з основними барвниками у вині та інших харчових продуктах.

Співробітники Національного університету харчових технологій запропонували екстракційно-фотометричний метод визначення заліза у вині з диантипирилметаном, який не вимагає попереднього озолення вина.

– Визначення вмісту вуглеводів у напівпродуктах з крохмальної сировини. Метод визначення вуглеводів у бражці, барді, напівпродуктах, виробництві ферментних препаратів (продукти розкладення глюкози у сильно кислом середовищі – фурфурольні похідні утворюють комплексні сполуки зеленого кольору). У бражці цим методом визначають незброжені вуглеводи. Аналіз необхідно проводити при порушенні технологічного процесу для з'ясування причин підвищених витрат.

– Визначення складних ефірів за інтенсивністю забарвлення сполуки, яка утворюється при взаємодії складного ефіру та гідроксиламіну у лужному середовищі ($\lambda=540$ нм) після реакції хлориду заліза з гідроксамовою кислотою.

– Визначення вмісту метилового спирту у спирті «Екстра», вищого очищення та першого сорту (формальдегід, який утворюється при окисненні перманганатом калію, взаємодіє з фуксинсірчистою кислотою, $\lambda = 582$ нм). У ректифікованому спирті та спирті-сирці, вироблених з цукровмісної сировини, вміст CH_3OH не визначають.

– Визначення вмісту білкових речовин фотометричним методом Лоурі (реактив Фоліна утворює сполуки синього кольору з фенольними радикалами амінокислот, які входять до складу білків).

– Визначення водорозчинних білкових сполук у напівфабрикатах з пшеничного борошна (грунтується на реакції білкових сполук з фенольним реактивом Фоліна – Чокальтеу). Одним із характерних показників процесу дозрівання клейковини в напівфабрикатах є накопичення водорозчинних сполук білку.

– Визначення вмісту діацетилу (за допомогою креатину і лужного розчину α -нафтола). Підвищений вміст діацетилу надає пиву сторонній медовий аромат та присмак.

– Визначення Ca(II) , Mg(II) , Sn(IV) , Zn(II) , Cr(III, VI) , Al(III) , Pb(II) , Fe(III) , Cu(II) , P у пиві, вині, коньяках, молоко- та м'ясопродуктах, тощо.

– Визначення пентозанів (кислотний гідроліз до пентоз, утворення фурфуролу). У процесі солодощення вони частково гідролізують і переходять у сусло, підвищуючи вихід екстракту. Розчинні пентозани не зброджуються дріжджами, переходять у пиво, надаючи йому повноту смаку.

– Визначення масової частки Fe(III) в молочній кислоті ($\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- + \text{кисле середовище}$) $\lambda=480$ нм.

– Визначення вітамінів (B_{12} та інших)

– Визначення ніотинової кислоти (вітаміну PP) у хлібі при взаємодії з бромистим роданом + метол – забарвлені розчини.

– Фотометричний метод визначення фосфору. Проводиться в золі досліджуваної речовини; яка отримується сухим і мокрим озоленням; розчинення в HCl і H_3PO_4 дає блакитне забарвлення з молібденовокислим амонієм в присутності відновника SnCl_2 ;

утворюється гетерополікіслота $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$ синього кольору. $SnCl_2$ можна замінити аскорбіновою кислотою (тоді вимірювання A при $\lambda=740$ нм) або сульфатом гідразину.

– Серед органічних речовин, що містять фосфор, в продуктах рослинного походження найбільш розповсюджені фітин $C_6H_6(OH_2PO_3)_6$, лецитин $C_{44}H_{90}O_9NP$ і нуклеопротеїди. Частка фосфору в золі зерен злакових знаходиться в межах 40...55 %.

– Визначення фосфатів (мокре озолення борошна, фосфорна кислота, визначається з молібдатом амонію у кислому середовищі, перетворюючись під дією відновників у молібденову синь ($\lambda = 572...590$ нм))

– В ячміні фосфор у вигляді ортофосфатів входить до складу нуклеїнових кислот, АДФ, АТФ, ліпідів та ін., беручи активну участь у процесі дихання та бродіння.

– Визначення танінового показника у суслі. Таніновий показник характеризує вміст високо молекулярних поліпептидів.

– Визначення забарвлюючих речовин у барвниках (кольорі, енобарвнику, червонному барвнику з бузини).

– Визначення вмісту λ - та β - гірких кислот у хмелі $\lambda = 275, 325, 355$ нм. Їх вміст впливає на якість та смак пива.

– Визначення білизни та відтінку кольору борошна на кольоромірі ФПМ-1. Сорт пшеничного борошна характеризується показником білизни. Білизна характеризується двома числами: яскравістю в умовних одиницях при світлофільтрі CSC-7 і показником відтінку кольору – тобто відношенням показів приладу, отриманих на червоному світлофільтрі. Чим більше це відношення, тим більша ступінь жовтизни борошна.

– Фотометричне визначення здатності пшеничного борошна до потемніння. Колір м'якуша хліба залежить не лише від білизни борошна, а й від здатності його до потемніння.

– кольору м'якуша і скорінок хліба;

– Визначення кольору лимонної і молочної кислот (порівняння розчину 60 г в 100 мл з йодною шкалою) візуально і на ФЕК.

– Визначення кольорового числа олій/масел за допомогою концентраційних колориметрів (порівняння забарвлення 10 мм шару олії/масла з шаром стандартного розчину J_2 в КJ) фосфатидного концентрату чи методом градувального графіка. Кольорове число –

мг йоду, що міститься в 100 мл стандартного розчину J_2 , який має одне забарвлення з досліджуваним маслом/олією.

– Прискорений спосіб визначення білка у борошні за біуретовою реакцією (Cu^{2+} +білок→біуретова реакція (забарвлений комплекс), А визначають на ФЕК при $\lambda=550$ нм, $l=5$ мм) за градувальним графіком (для темнозабарвлених – не використовується).

– Модернізований метод Лоурі для визначення загального вмісту білку в борошні (А вимірюють на фотоелектроколориметрі за градувальним графіком (NaOH, реактив Фоліна).

– Визначення розчинного білку у борошні за Лоурі (в основі лежить реакція відновлення реактиву Фоліна мідними похідними білка з утворенням забарвлених продуктів). Інтенсивність синього забарвлення вимірюється на фотоелектроколориметрі при $\lambda=670$ нм, $l=10$ мм чи при $\lambda=750$ нм на спектрофотометрі, будують градувальний графік на яєчному альбуміні.

– Визначення вмісту метіоніну в білку хліба (кольорова реакція між метіоніном і нітропруссидом натрію, А при $\lambda=510$ нм на СФ (метод градувального графіка).

– Визначення лізину в борошні і хлібі (реакція NH_2 груп без гідролізу білку за їх реакцією з нітрогідриновим реактивом. А вимірюється на фотоелектроколориметрі чи спектрофотометрі, зелений світлофільтр).

– Визначення доступного лізину в хлібі динітрофторбензолним методом (в основі лежить здатність 2,4-динітро-1-фторбензола реагувати з вільними ϵ -аміногрупами лізину білка з утворенням δ -динітрофеніл лізину, який має яскраво-жовте забарвлення). $\lambda=570$ нм.

– Спектрофотометричне визначення вологи борошна методом градувального графіка (вимірювання спектру відбиття борошна в області 193 нм)

– Спектрофотометричне визначення активності ліпоксигенази в борошні (полягає у визначенні утворених перекисних сполук за поглинанням світла при 234 нм). Фіксують збільшення величини А у субстраті за 20 хвилин реакції. Фермент ліпоксигеназа каталізує окиснення високомолекулярних ненасичених жирних кислот – лінолевої, ліноленової, арахідонової та інших до перекисів та гідропероксидів.

– Визначення амілолітичної активності ферментних препаратів фотометричним методом (амілолітична активність визначається за ступенем гідролізу крохмалю до декстринів ферментами досліджуваних препаратів. Кількість крохмалю, що піддана гідролізу, встановлюють за зміною її забарвлення з йодом, що вимірюється за допомогою фотоелектроколометра при $\lambda=656$ нм, $l=1$ см).

– Визначення протеолітичної здатності амілорізину спектральний (за кількістю тирозину фотометричним методом з використанням реактиву Фоліна. $\lambda=656$, $l = 0,5$ см. Протелітична здатність характеризує здатність ферментів каталізувати розщеплення білку до пептидів і амінокислот та позначається числом одиниць протеази в 1 г препарату.

– Визначення вмісту летких карбонільних сполук у напівфабрикатах (тісті, опарі, заквасці, м'якуші чи скоринці (відгонка летких карбонільних сполук у колби з гідрaziном у 2 М НСІ. Утворюються гідразони, суміш охолоджують, потім спектрофотометрують при $\lambda=320$ нм. Кількісне визначення за методом градуувального графіка) і хлібі.

– Спектрофотометричне визначення ацетальдегіду і сумарної кількості летких альдегідів при $\lambda=430$ нм методом градуувального графіка. В основі визначення лежить реакція з 2,4-динітрофенілгідрaziном після відгонки ацетальдегіду з продукту вакуумним дистилятором (для визначення у тісті, хлібі).

– Прискорений спосіб визначення вмісту йоду в м'якуші хліба (вилучають J_2 у $CCl_4 + 5\% NaNO_2$, забарвлений розчин зливають в мірну колбу, оптичну густину вимірюють при $\lambda=512...514$ нм (за методом градуувального графіка). Метод рекомендується для контролю йодованих хлібних виробів.

– Спектрофотометричне визначення триптофану в білку хліба (за інтенсивністю синього забарвлення, що виникає під-час реакції його з парадиметиламінобензальдегідом), $\lambda=620$ нм; за методом градуувального графіка.

– Спектрофотометричне визначення вмісту каротиноїдів у борошні або визначення загального вмісту каротину в м'якуші хліба при $\lambda=453$ нм; за методом градуувального графіка.

– Спектрофотометричне визначення сорбінової кислоти (консервант) в пюре плодово-ягідному, джемі, повидлі, підварці,

припасах (дистиляція з водяною парою, реакція з тіобарбітуровою кислотою).

– Фотометричне визначення вмісту карбонільних груп у желюючому крохмалі (за реакцією утворення «берлінської лазурі»). Желюючий крохмаль – один з видів модифікованого крохмалю. Вміст карбонільних груп характеризує технологічні властивості крохмалю.

– Фотометричне визначення рН напівфабрикатів.

– Розроблений та застосовується на практиці фотометричний спосіб визначення колірності продуктів цукрового виробництва. На цукрових заводах за ініціативою професора П. В. Головіна введено фотометричний метод визначення реакції середовища продуктів виробництва.

Фотометричний метод широко застосовується для визначення в них вмісту білків, вітамінів, діацетилу, ацетоїну, лактози, фосфору, органічних кислот (молочної, лимонної).

– Запропоновано швидкий спосіб кількісного визначення міді у консервах та інших харчових продуктах. Метод ґрунтується на фотометруванні хлороформного екстракту $\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2$ з попереднім озоленням вихідної речовини. C_{min} становить 3 мг/кг.

– Використовується експресний фотометричний метод визначення олова в консервах з пірокатехіновим фіолетовим, міді з оксалилдігідрозидом та свинцю за дитизоновим методом.

Свинець у консервах визначають співосадженням його із сульфатом барію. Метод ґрунтується на розчиненні сульфата свинцю в розчині їдкого калію із наступною обробкою сірчистим натрієм. Сульфід свинцю фотометрується. C_{min} становить 0,4 мг/кг, відтворюваність результатів $\pm 10\%$. Тривалість аналізу – 60 хв.

Серед багатьох проблем, над якими працювали вчені України, особливе місце належить дослідженням щодо визначення вмісту в харчових продуктах різних домішок – металів, токсичних органічних та неорганічних речовин, залишкових кількостей отрутохімікатів. Велика кількість робіт у цьому напрямі була виконана у Київському науково-дослідному інституті гігієни харчування.

Під час санітарно-гігієнічного контролю важливе значення має визначення металів (свинцю, олова, цинку, кадмію, сурми), які можуть потрапляти до продуктів харчування у процесі технологічної обробки,

під час зберігання у металевій тарі, з оточуючого середовища. Накопичення їх в організмі може призвести до серйозних захворювань.

Співробітниками НУХТ були розроблені нові методики визначення токсичних металів у різноманітних харчових продуктах. Запропоновано фотометричне визначення міді за допомогою ортолідину в присутності тіоціанат-іонів у вигляді комплексу $[\text{CuTld}](\text{SCN})_2$ у великому асортименті продуктів: хлібі, кашах, картоплі, супах, повидлі, молоці. Метод призначений для визначення 0,05...0,2 мг міді у 25 мл розчину.

Розроблено фотометричний метод визначення цинку у вигляді складної сполуки з 8-оксихіноліназо-п-сульфоною кислотою, яка поглинає світло при довжині хвилі 470 нм. C_{min} цинку знаходиться в межах від 1 до 10 мкг; помилка визначення не перевищує 2 %. Описано непрямий фотометричний метод визначення цинку у харчових продуктах у вигляді пиридинтіоціанатного комплексу, що вилучається за допомогою хлороформу із наступним руйнуванням його хлоридною кислотою та зв'язуванням тіоціанату іонами Fe^{3+} .

З розширенням знань про токсичність важких металів розроблені методики визначення загального вмісту ртуті у рибі та шоколаді за реакцією утворення забарвленого у рожевий колір комплексу $\text{Cu}_2[\text{HgJ}_4]$. Чутливість методу (C_{min}) становить 0,01 мг на 1 кг продукту; помилка визначення не перевищує ± 10 %. Була розроблена також методика визначення органічних сполук ртуті у продуктах харчування..

Так на кафедрі аналітичної хімії Національного університету харчових технологій протягом 50 років з успіхом застосовується і розвивається фотометричний аналіз харчових продуктів, сировини та об'єктів довкілля. Співробітниками кафедри створено та вдосконалено біля 100 методик фотометричного визначення мікрокількостей різних компонентів. Цілий ряд цих методик апробовано у заводських лабораторіях і впроваджено у: наукову роботу випускаючих технологічних кафедр НУХТ, харчових підприємств.

На кафедрі аналітичної хімії НУХТ вперше був застосований метод ТФС для аналізу харчових об'єктів.

II. *Використання твердофазного фотометричного аналізу в контролі якості харчових продуктів та інших об'єктів довкілля [6,7,8].*

На основі отриманих даних про іммобілізацію барвників на іонітах та про взаємодію іонів металів чи їх комплексів з

іммобілізованими барвниками розроблено 40 методик твердофазного спектрофотометричного (ТФС) і фотометричного визначення іонів металів у об'єктах харчових технологій, біотехнології, доквілля, штучних сумішах і сплавах; запропоновані схеми встановлення мікроелементного складу харчових продуктів. Розроблено методику ТФС визначення нікотинової кислоти у препараті «Нікошпан», що не потребує складної пробопідготовки. Оцінка метрологічних характеристик розроблених методик виконана на різних об'єктах аналізу із застосуванням методу добавок, стандартних зразків та порівнянням з іншими методами аналізу. Відносне стандартне відхилення розроблених методик ТФС-визначення не перевищує 0,10, що свідчить про задовільну відтворюваність результатів. Розроблені методики перевищують більшість стандартних та кращі аналогічні, відомі з літератури, за чутливістю та селективністю.

Високі коефіцієнти розподілу ($D \geq 10^4$ см³/г) іонів металів сприяють зниженню межі визначення при застосуванні іммобілізованого барвника порівняно з реакцією в розчині. За значенням МВ пропоновані методики сорбційно-спектрофотометричного визначення іонів металів поступаються тільки методам атомно-абсорбційного (ААС) визначення іонів Cd(II) і Hg(II), і полярографічного визначення іонів Cd(II). Проте, МВ пропонованих методик визначення цих іонів металів достатня для визначення іонів Cd(II) і Hg(II) у харчових продуктах на рівні ГДК. У випадку визначення іонів Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III) розроблені методики мають переваги порівняно зі стандартними методиками визначення іонів металів у харчових продуктах, оскільки дають можливість визначати ці іони на рівні $\leq 0,1-0,5$ ГДК. Зростання селективності визначень з барвниками, іммобілізованими на іонообмінниках пояснюється зміною мікрооточення досліджених барвників при іммобілізації.

Експресність запропонованих методик забезпечується впливом ультразвуку на аналізований зразок під час його пробопідготовки, а також – на систему розчин зразка – іонообмінник з іммобілізованим барвником під час встановлення сорбційної рівноваги. Іонообмінники з іммобілізованими барвниками та методики твердофазного спектрофотометричного визначення за їх участю екологічно безпечні,

оскільки не потребують використання токсичних органічних реагентів; прості у виконанні та економічно вигідні через низьку собівартість використовуваних матеріалів і реагентів.

III. Використання фотометричного аналізу для встановлення протекторних властивостей харчових об'єктів щодо іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} [9–14].

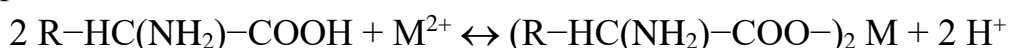
Важко переоцінити важливість метал-індикаторного методу дослідження безбарвних комплексних сполук у розчині, який був запропонований академіком АН України А.К. Бабко і розвинутий академіком АН України М.Й. Штокало.

На кафедрі аналітичної хімії НУХТ метал-індикаторним методом досліджено комплексоутворення іонів токсичних металів з основними компонентами харчових продуктів та сировини з метою оцінки їх протекторних властивостей щодо іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} .

Встановлено, що харчові продукти здатні зв'язувати іони Pb (II), Cd (II), Hg (II) як за рахунок комплексоутворення з функціонально-активними угрупованнями (ФАУ) їх основних компонентів і харчових добавок (білки, пектинові речовини, вітаміни тощо), так і за рахунок фізичної адсорбції цих іонів поверхнею харчових продуктів.

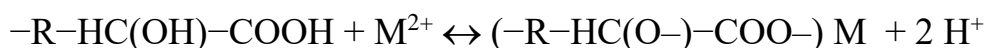
Можна припустити, що частина іонів токсичних металів зв'язується за рахунок комплексоутворення з:

фрагментами амінокислот за схемою:

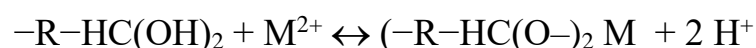


Аналіз цих результатів і дані літератури, дозволили зробити припущення щодо координації іонів досліджуваних металів за атомами нітрогену аміно-груп і атомами кисню внаслідок заміщення гідрогену в карбоксильних групах з утворенням двох 5-членних циклів.

пектиновими речовинами за схемою:



вітамінами та іншими біологічно активними речовинами за схемою:



за рахунок фізичної адсорбції на поверхні харчового продукту.

Встановлено, що функціонально-аналітичні угруповання основних компонентів харчових продуктів та добавок здатні зв'язувати

іони Рb (II) та інших токсичних металів, що може бути враховано при розробці рекомендацій щодо раціонального дієтичного харчування для різних груп населення.

Показано, що здатність основних компонентів харчових продуктів та харчових добавок зв'язувати іони токсичних металів, є одним з важливих чинників, що характеризують цінність будь-якого харчового продукту. Запропонований показник протекторних властивостей щодо іонів токсичних металів (ППВ-Рb, ППВ-Cd, ППВ-Hg, тощо) виражається в кількості мг металу, що сорбується на 1 г продукту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Технохімічний контроль сировини та хлібобулочних і макаронних виробів [Текст] : навч.посіб./ В.І. Дробот, В.Г. Юрчак, О.А. Білик та ін.; за ред. В.І. Дробот; Нац. ун-т харч.технол. – К.: Кондор, 2015. – 972 с.
2. Мелетьєв, А.Є. Технохімічний контроль виробництва солоду, пива і безалкогольних напоїв: Підруч./ А.Є.Мелетьєв, С.Р. Тодосійчук, В.М. Кошова; За ред. А.Є. Мелетьєва. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 392 с.
3. Меркулова, Н.Г. Производственный контроль в молочной промышленности [Текст]: практ. руководство / Н.Г. Меркулова, М.Ю. Меркулов, И. Ю. Меркулов. – СПб.: Профессия, 2010. – 656 с.
4. С.І. Усатюк, О.М. Вашека, О.О. Петруша, Н.В. Попова, М.В. Янчик. Методи контролю якості харчових продуктів. Лабораторний практикум. – К.: НУХТ, 2021. – 211 с.
5. Основи аналітичної хімії [Електронний ресурс]: підручник / Є.Є. Костенко, М.Й. Штокало, М.Г. Христіансен, В.Г. Дроков, О.М.Бутенко, В.Д.Ганчук . – К.: НУХТ, 2019. – 441 с.
6. Костенко Є. Є. Хіміко-аналітичні властивості азобарвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8, та використання їх в аналізі харчових об'єктів / Є. Є. Костенко // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 8. – С. 107 – 115.
7. Костенко Є. Є. Хіміко-аналітичні властивості сульффталеїнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8 та їх використання в

аналізі харчових об'єктів / Є. Є. Костенко // Методи та об'єкти хім. аналізу. – 2011. – Т. 6, № 1–2. – С. 56 – 70.

8. Kostenko E.E., Butenko E.N, Golubeva M.A. Arseneva L.U. Schemes of solid-phase spectro-photometric analysis of food objects EUREKA: Life Sciences, № 3, 2018, P. 33 – 40.

9. Бабко А.К., Штокало М.Й. Металл - индикаторный метод изучения комплексов в растворе. – К.: Наукова думка, 1969. – 100 с.

10. Костенко Є.Є., Бутенко О.М. Дослідження звязуючої здатності харчової добавки «Каркаде» щодо іонів Pb (II), Cd (II) та Hg (II) // Вісник Черкаськ. держ. технолог. ун-ту., 2015, № 3.

11. Костенко Є.Є., Бутенко О.М. Дослідження комплексоутворюючих властивостей грибних порошків стосовно іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} // Наукові праці НУХТ, 2015, Т. 21, № 1.

12. Костенко Є.Є., Мельник Л.М., Бутенко О.М., Матко С.В. Дослідження протекторних властивостей ягід обліпихи щодо іонів Pb(II), Cd(II),Hg(II) // Наукові праці НУХТ, 2019,Т.25, № 3, С.244–25

13. Костенко Є.Є., Мілюкін М.В., Бутенко О.М., Рубаха Н.С. Дослідження властивостей ягід журавлини // Наукові праці НУХТ, 2019,Т.25, № 4, С.174–187.

14. Костенко Є.Є., Бутенко О.М., Бондаренко М.О Дослідження комплексоутворення Pb (II), Hg (II), Cd (II) з етилмальтолом метал-індикаторним методом // Питання хімії та хімічної технології, 2020, № 5Р, С. 30 – 35.

CHAPTER 10 ПЕРЕДБАЧЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ПОХІДНИХ РОДАМІНІВ

Зінчук Т. В.¹, Кормош Ж. О.², Супрунович С. В.²

¹Опорний заклад загальної середньої освіти "Сошичненський ліцей"

²Волинський національний університет імені Лесі Українки

В сучасному світі відбувається вузька спеціалізація наукової діяльності. Зростання кількості наукової інформації в світі приводить до того, що вчений, що працює над своєю проблемою, не ознайомлений навіть з невеликою часткою спеціалізованої інформації. В таких умовах є важливим презентація додаткових даних, які пов'язані з предметом дослідження в формі, доступній для дослідників, що працюють в інших галузях науки. З розвитком всесвітньої мережі та методів швидкого доступу до інформації додаткові дані можуть бути знайдені іншими дослідниками та використані ними [1].

Одним із завдань сучасної науки є пошук більш ефективних методів передбачення властивостей хімічних сполук. Навіть, якщо речовина вже описана, дослідити всі її властивості майже не можливо, й вимагає значних затрат фінансових, матеріальних та людських ресурсів. Звичайно, дослідники намагаються оптимізувати як дослідження вже відомих сполук, так і пошук перспективних, ще експериментально не добутих речовин. Одним з підходів є встановлення кореляцій між властивостями сполук та їх структурою (англ. QSAR — Quantitative Structure-Activity Relationship) [2].

Зараз у всьому світі активно ведеться пошук речовин, які б володіли тими чи іншими фармакологічними властивостями. Шляхом скрінінгу (англ. screening — просіювання, — методологія, що дозволяє виокремлювати одиничні об'єкти шляхом аналізу великої кількості подібних об'єктів) знаходять речовини, які вододіють бажаними властивостями.

Серед 3 млн індивідуальних сполук, що відомі на сьогоднішній час, виділяється клас родамінів. Ці сполуки яскраво забарвлені та володіють низькою токсичністю, що дозволяє їх використовувати в дослідженнях живих організмів. Комплекс їх властивостей робить їх

перспективними кандидатами на роль майбутніх ліків та допоміжних реагентів [3]. Тому у даній роботі буде проведена спроба дослідити за допомогою комп'ютерних алгоритмів взаємозв'язки хімічної структури похідних родамінів С та БЖ з різними факторами біологічної активності.

Для опису зв'язку структура–властивості можуть використовуватись різноманітні методи. Для передбачення фізико-хімічних властивостей сполук використовуються квантово-хімічні методи, теоретичні моделі [2]. Але такі властивості, як біологічна поведінка досліджуваних сполук, не може бути оцінена прямими розрахунками. Тому для пошуку зв'язків використовують непрямі методи.

СПЕКТР БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ

Кожна речовина може проявляти по відношенню до біологічних об'єктів цілий ряд найрізноманітніших ефектів. Сюди входять сукупності фармакологічних ефектів, біохімічних механізмів дій, видів специфічної токсичності та інші впливи. Тут слід абстрагуватись від багатьох факторів, що впливають на кількісні характеристики біологічної активності (об'єкт, доза, шлях введення і т.д.), і розглядати біологічну активність як «внутрішню» властивість речовини, яка проявляється при відповідних умовах в експерименті або клініці. При цьому біологічна активність визначається лише якісним чином (наявність чи відсутність), що, звичайно, є досить грубим описом дійсної ситуації, але в рамках такого наближення в аналітичних і прогностичних цілях можна використовувати значний обсяг інформації про біологічно активні сполуки, накопичений людством. Тому набір усіх можливих біологічних ефектів і буде представляти спектр біологічної активності конкретної речовини [5].

ПРОГНОЗУВАННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ

Зараз при прогнозуванні біологічної активності органічних сполук майже виключно¹ використовується програма PASS (англ. Prediction of Activity Spectra for Substances — передбачення спектрів активності сполук), яка доступна у вигляді окремого модуля, або

¹ Інші програми в сучасній літературі майже не згадуються

онлайн-сервісу [6]. На даний час (січень 2017 р) програма здатна видавати прогноз по 3768 видам біологічної активності з точністю передбачення близько 95%. Тренувальний набір перевищує 260 тис полук [6]. Зважаючи на ймовірнісні алгоритми передбачення слід звернути увагу на наступні моменти, що можуть проявитись у результатах прогнозування [6, Methods]:

1. PASS може видати задовільний прогноз по певному виду активності, тільки тоді, коли кількість сполук у тренувальному наборі, що володіють даними видом активності, більше п'яти;

2. PASS не може передбачити спектр активності для принципово нової сполуки, так як всі її дескриптори будуть новими, і, звичайно, їх немає в тренувальному наборі. Якщо сполука має більш ніж два нових дескриптора, вона є відносно новою, тому і результати прогнозування можна розглядати як пілотні;

3. У деяких випадках PASS прогнозує одночасно блокуючу й стимулюючу дії для певного виду активності. В такому випадку дати правильну відповідь здатен тільки експеримент;

4. PASS не може передбачити, що досліджувана сполука стане лікувальним засобом, але може допомогти вибрати з певного кола найбільш перспективні.

ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ПРОГНОЗУ

Алгоритм роботи PASS ґрунтується на розрахунку статистики Баеса [7]. Детально ми його розглядати не будемо, його опис можна знайти в джерелах [4] і [6]. Результат роботи програми виражений у величинах P_a (ймовірність активності) та P_i (ймовірність неактивності). Ці величини не мають ніякого зв'язку з кількісними характеристиками відповідної активності чи неактивності. Так як ці величини мають ймовірнісний характер, то їх сума не дорівнює одиниці. P_a і P_i рівномірно розподілені в навчальній сукупності [7], тому від цього й має відштовхуватись інтерпретація результатів.

Якщо, наприклад, величина P_a дорівнює 0.9, то для 90% активних речовин з навчальної сукупності значення B -статистики менше ніж для досліджуваної речовини, й тільки для 10% – більше. Це також означає, що, якщо ми відхилимо припущення про відповідну активність даної речовини, то в середньому, з ймовірністю 90% зробимо помилку [4].

Якщо величина буде менше 0.5, при умові, що , то більше половини активних речовин з навчальної сукупності мають значення V -статистики більше, ніж для даної сполуки і, якщо ми відхилимо припущення про те, що дана речовина володіє активністю, то в середньому, зробимо помилку з ймовірністю менше 50%. У цьому випадку ймовірність виявити цей вид активності експериментально не велика. Але, якщо, незважаючи на це, експериментально буде виявлено цей вид активності, це буде означати, що така структура унікальна [4].

Широкий спектр активності свідчить про те, що структура даного типу молекул є простою, не містить ніяких особливостей, що б зумовили її високу біологічну активність.

Найбільш цікавими для досліджень слід вважати сполуки в яких P_a лежить в межах від 0.5 до 0.7. Так як у цьому випадку спостерігаються найбільші шанси виявити нову структуру. При $P_a > 0.7$ досліджувана структура, скоріше всього, є аналогом існуючих [4].

Якщо при прогнозуванні виявилось, що в структурі присутні нові MNA-дескриптори, то структура досліджуваної речовини мало схожа на будь-яку із структур з навчальної сукупності, тому до результатів слід відноситись як до дуже приблизних [4].

Завдяки хорошій світлостійкості і фотофізичних властивостей, родаміни використовуються як лазерні барвники, стандарти флуоресценції, пігменти і флуоресцентні мітки для характеристики поверхні полімерів, мембран ліпідів, а також досліджень адсорбції олігонуклеотидів на латексах, структури і динаміки міцел. Високий коефіцієнт поглинання зумовив їх використання в біологічних експериментах [3].

БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ РОДАМІНІВ

Родаміни в біологічних дослідженнях використовуються, здебільшого, як флуоресцентні маркери. Це речовини, які здатні селективно прикріплюватись до певних тканин, або молекул, таких як білки, ДНК, РНК і т.п. Потім за допомогою скануючої флуоресцентної спектроскопії вивчають розподіл досліджуваних речовин у живій тканині [8]. Звичайно, такі сполуки мають бути досить стабільними та не проявляти надлишкової біологічної активності, для того щоб не спотворювати результати експериментів.

На практиці широко використовуються похідні родамінів 123, С, 6Ж, а також похідні родамінів більш складної будови, зокрема ті, що містять замісники в фенільному залишку. Введення додаткових замісників, або модифікація вже існуючих, значно розширює спектр можливого застосування одержаних сполук. Наприклад, введення сульфогруп збільшує гідрофільність молекули, що приводить до кращої селективності дії. Довгі вуглеводневі ланцюги збільшують ліофільність молекул. Пептидні та олігопептидні залишки дозволяють "замаскувати" молекулу родаміну, без утворення хімічних зв'язків з молекулами-реципієнтами. Прикладом може служити барвник Техаський Червоний (Texas Red), сульфохлоридний фрагмент якого дозволяє селективно зв'язуватись з вільними аміногрупами залишків амінокислот [8].

Спектр експериментально виявленої біологічної активності похідних родамінів не дуже великий. Переглянути результати досліджень можна за допомогою сервісу PubChem [10, BioActivity DataDicer]. Наприклад, для родаміну 123 [10, cid=9929799] виявлено протималарійна дія в концентраціях біля 0.3 мкМ, цитотоксичність проти клітин людини KB31 в концентраціях більше 1.4 мкМ, антибактеріальна активність проти кишкової палички КАМ32. Для родаміну С [10, cid=6694] виявлено автофлуоресценцію в клітинах ряду бактеріальних культур при 590 нм, неактивність стосовно руйнування мітохондріальної мембрани клітин. В цілому, представлено дуже багато різноманітної інформації щодо проявів біологічної активності різних сполук.

Звідси випливає, що в дослідженнях повинен застосовуватись комплексний підхід — як пошук можливої біологічної активності заданих сполук, так і визначення спектру можливих структур для вибраного виду біологічної дії. В нашій роботі буде проведена спроба застосування першого підходу — виявлення потенційної біологічної активності для заданого набору хімічних структур — похідних родамінів С і 6Ж.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості об'єктів дослідження були вибрані речовини, досліджуються на кафедрі аналітичної хімії та екотехнологій СНУ імені Лесі Українки. Це похідні родамінів С і 6Ж з етилендіаміном і гідразином, та одержані з них основи Шиффа (Рис.1).

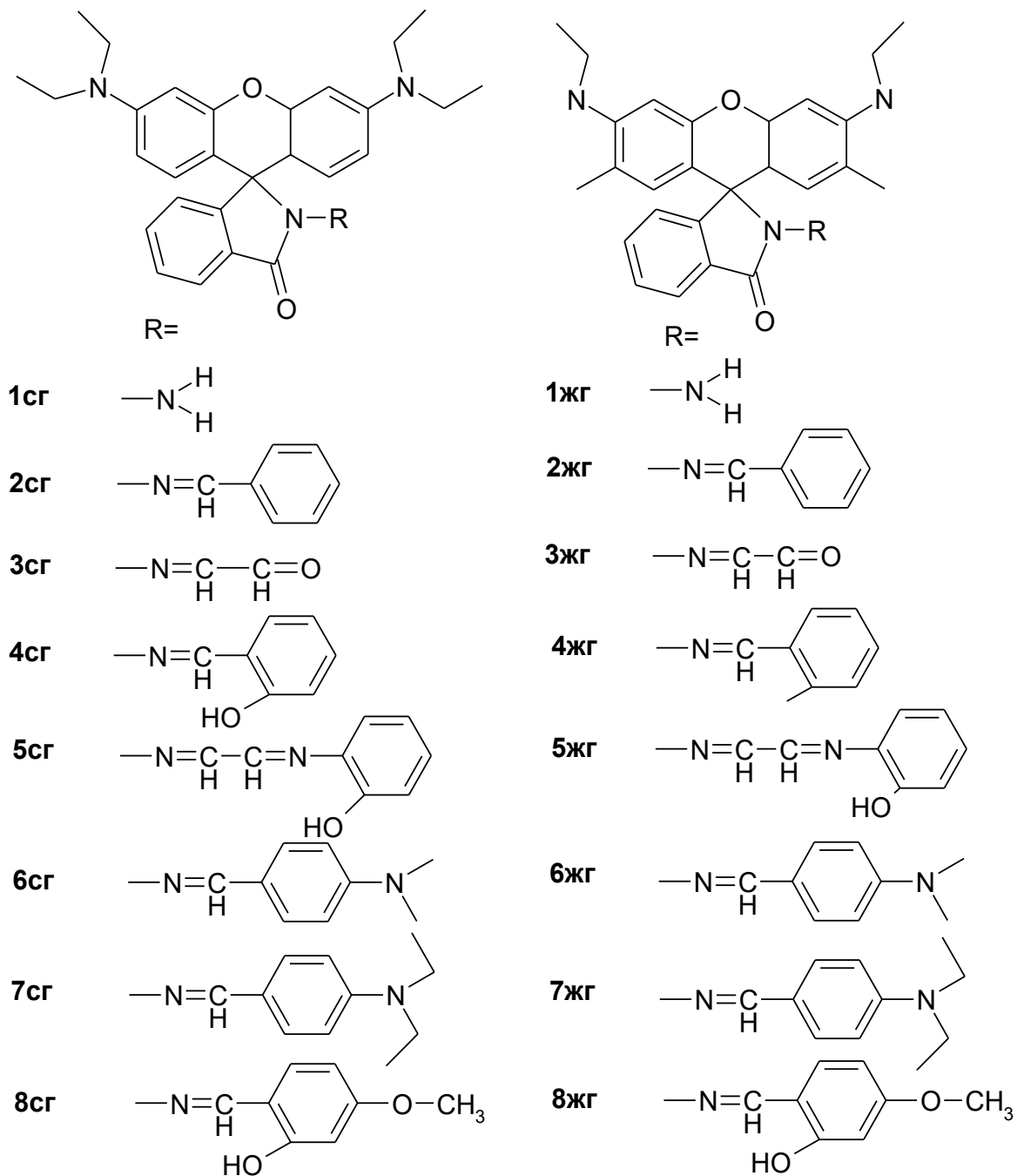


Рис.1. Структурні формули похідних гідразину

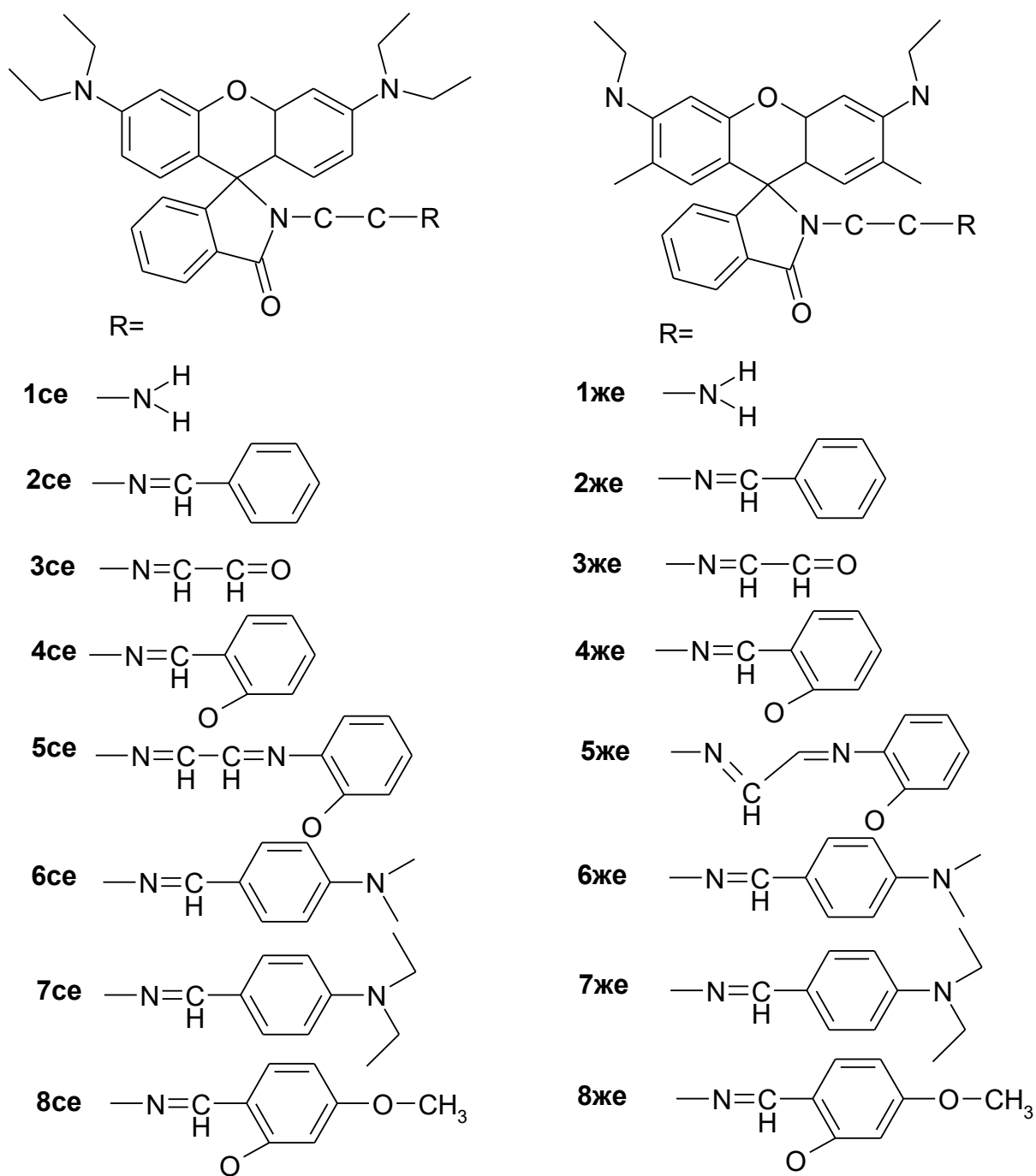


Рис.2. Структурні формули похідних етилендіаміну

Прогноз біологічної активності проводився за допомогою онлайн-сервісу PassOnline [6]. Зведені статистичні дані результатів розрахунків наведені в таблиці 1. Основні активності похідних родамінів (для $P_a > 0.5$) показані в таблиці 2.

Таблиця 1.

Зведена статистика досліджень

Активність	Де передбачено	Кількість передбачень
Aldose reductase substrate	3сг, 5сг, 8сг, 1жг, 2жг, 3жг, 4жг, 1се, 2се, 3се, 4се, 5се, 6се, 7се, 8се, 1же, 2же, 3же	18
MAP-kinase-activated kinase inhibitor	1сг, 2сг, 3сг, 6сг, 7сг, 1жг, 2жг, 3жг, 4жг, 1се, 2се, 3се, 7се, 1же, 2же, 3же	16
MAP-kinase-activated kinase 2 inhibitor	1сг, 2сг, 3сг, 7сг, 1жг, 2жг, 1се, 3жг, 1же	9
Antineoplastic	8сг, 2се, 4се, 6се, 7се, 8се, 7же, 8же	8
Antineoplastic (lymphoma)	1сг, 2сг, 3сг, 7сг, 1жг, 1се, 2се, 7се	8
Antidiabetic symptomatic	1жг	1
Antimycobacterial	8же	1
Chemosensitizer	2се, 4се, 6се, 7се, 8се, 2же, 4же, 6же, 7же, 8же	10
Gluconate 2-dehydrogenase (acceptor) inhibitor	8сг, 8жг, 8се, 8же	4
CDP-glycerol glycerophosphotransferase inhibitor	1же	1
PfA-M1 aminopeptidase inhibitor	8сг, 2жг, 4жг, 8жг	4
CYP2C19 inducer	2сг, 7сг, 2жг,	3

Таблиця 2.

Активності, якими володіють похідні родамінів

Сполука	Всього активностей	$P_a > 0,7$	$P_a < P_i$	$0,5 < P_a < 0,7$
1сг	82	–	–	4
2сг	59	–	–	4
3сг	84	1	–	3
4сг	85	–	–	–
5сг	55	–	–	1
6сг	57	–	–	2
7сг	59	–	–	4
8сг	99	–	–	4
1жг	60	–	–	5
2жг	55	–	–	5
3жг	63	1	–	3
4жг	100	–	–	3
5жг	40	–	–	–
6жг	42	–	–	–
7жг	37	–	–	–
8жг	83	–	–	3
1се	94	–	–	4
2се	40	–	–	5
3се	49	1	–	1
4се	64	–	–	3
5се	43	–	–	1
6се	42	–	–	3
7се	40	–	–	5
8се	59	–	–	4
1же	73	–	–	4
2же	30	–	–	3
3же	38	1	–	1
4же	52	–	–	1
5же	29	–	–	–
6же	29	–	–	1
7же	21	–	–	2
8же	52	–	–	3

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Як вже обговорювалось раніше, програма PASS видає прогноз на якісному рівні (наявність чи відсутність ефекту) у вигляді ймовірності виявлення того чи іншого ефекту. Згідно цих положень і будемо аналізувати наші експериментальні дані.

Сполуки дають помірну кількість передбачених активностей (21–100), що свідчить про недостатню дослідженість цих класів сполук [4].

При проведенні біологічних досліджень першими кандидатами на перевірку активності будуть ті сполуки, P_a яких більше 0.7, таких активностей виявлено чотири. Наступними кандидатами будуть ті речовини, P_a яких більше 0.5. Для кожної досліджуваної сполуки в Табл.1 наведено кількість передбачуваних видів активності, для яких $P_a > 0.5$. Ці активності більш детально розписані в Табл.2. При цьому, завдяки подібності будови, наші речовини будуть проявляти й подібну біологічну активність.

В результаті розрахунків не виявлено випадків перевищення P_i над P_a , тому сенсу обговорювати ці дані немає. Таким чином, похідні родамінів С і 6Ж з етилендіаміном і гідрaziном можуть володіти наступними видами біологічної активності: субстрат дії редуктази, інгібітор дії мітоген-активованих протеїнів, інгібітор розвитку неоплазм, інгібітор розвитку лімфоми, інгібітор розвитку цукрового діабету, інгібітор розвитку туберкульозу, промотор антипухлинної дії, інгібітор дії акцептору 2-дегідрогенази, інгібітор дії діацилгліцеролхолінфосфотрансферази, інгібітор амінопептидази M1 малярійного плазмодія, цитохром P450 2C19.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кормош Ж.О., Супрунович С.В. Наукова інформація з хімії, її пошук та обробка: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / Ж.О. Кормош, С.В. Супрунович. - Луцьк : Волин. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2011. - 256 с.
2. Lee A.C. SMARTS Approach to Chemical Data Mining and Physicochemical Property Prediction / A.C. Lee. – Ph.D. Dissertation, [Medicinal Chemistry] // The University of Michigan. – 2009. – 239 p. – [PURL: <http://hdl.handle.net/2027.42/64627> — 1.12.2015]
3. Beija M. Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes / M. Beija, C.A.M. Afonso, J.M.G. Martinho // Chem. Soc. Rev., – 2009. – 38. – p. 2410–2433. про родаміни

4. Филимонов Д.А., Поройков В.В. Прогноз спектра биологической активности органических соединений / Д.А. Филимонов, В.В. Поройков // Рос. хим. ж. – 2006. – т.1. – №2. – с.66–75
5. Поройков В.В., Филимонов Д.А. Компьютерный прогноз биологической активности химических соединений как основа для поиска и оптимизации базовых структур новых лекарств / В.В. Поройков, Д.А. Филимонов // НИИ биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАМН. — [URL: <http://www.chem.msu.su/rus/publ/Poroykov/welcome.html> — 1.12.2015]
6. PASS online [электронный ресурс] / PharmaExpert.ru[©] // Moscow : Institute of Biomedical Chemistry. – 2011–2015. – Ver. 2.0. – [URL: <http://www.pharmaexpert.ru/passonline> — 1.12.2015]
7. Пугачев В.С. Теория вероятностей и математическая статистика: Учеб. пособие. / В.С. Пугачев. 2-е изд. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 496 с. — ISBN 5-9221-0254-0
8. Xu, J. Therapeutic Gene Delivery and Transfection in Human Pancreatic Cancer Cells using Epidermal Growth Factor Receptor – targeted Gelatin Nanoparticles / J. Xu, M. Amiji // J. Vis. Exp. – 2012. – 59. – e3612. – 9 p. – doi:10.3791/3612
9. Sanger E.A. The synthesis of fluorescent and phosphorescent dyes for biochemical application / E.A. Sanger – Master's Thesis, [Chemistry] // Bozeman : Montana State University. – 2010. – 132 p. – [URI: <http://scholarworks.montana.edu/xmlui/handle/1/2175> — 1.12.2015]
10. PubChem [электронный ресурс] / PubChem BioAssay Database // National Center for Biotechnology Information. — [URL: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> — 1.12.2015]

CHAPTER 11

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКОСТІ ФРУКТОВИХ СОКІВ

*Корольчук С. І.¹, Савчук Т. І.¹, Кормош Ж. О.,¹ Юрченко О. М.¹,
Панченко Ю. В.², Васильєв В. П.²*

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки

²Національний університет “Львівська політехніка”

Korolchuk.Svitlana@vnu.edu.ua

Рослинні напої завжди надавали людям невичерпної життєвої сили, а сучасні технології дозволили зробити процес переробки плодів у енергетичний напій під назвою – сік. Фруктові соки є цінним джерелом мінералів, вітамінів,. Соки містять у своєму складі вітамін А, С, РР, К,Н, вітаміни групи В, β-каротин. Також містять велику кількість органічних кислот (галова, аскорбінова, кавова, яблучна, лимонна, винна, янтарна, саліцинова, бензойна тощо), мінеральні речовини, амінокислоти (пролін, аргінін, серин, триптофан), біологічно активні та ароматичні речовини. Більшість фруктових соків містять фенолкарбонові кислоти, у тому числі хлорогенові, що мають лікувальні властивості [1-4]. Також фруктові соки мають протимікробну дію, чим забезпечують зниження бродильних і гнильних процесів в організмі. Деякі фруктові соки містять органічні сполуки, як камедь, які представляють собою комплекс калієвих, магнієвих і кальцієвих солей [5-8].

Хімічний склад соків визначає їх високу харчову, профілактичну та лікувальну цінність. Смачні освіжаючі та поживні соки, які багато хто з нас вживає ледве не щодня, поділяють на: фруктові, овочеві, фруктово-овочеві (фруктова сировини) і овоче-фруктові (овочева сировина). За кількістю видів застосовуваних плодів вони бувають моносоками (простими), та купажованими (змішаними).

На полицях магазинів можна побачити соки з м'якиттю, вони мають вигляд протертої гомогенізованої маси, яка, зазвичай, розбавлена цукровим сиропом. А також соки без м'якоті, які в свою чергу, бувають освітленими, прозорими і неосвітленими, каламутними (з домішками) [9-15].

Різноманіття соків залежить від технології виробництва та обробки. Деякі споживачі купують сік, що вироблений безпосередньо зі свіжих або збереженими свіжими фруктами, другі – полюбляють сік прямого віджиму, а треті взагалі –

відновлений сік. Проте у продажу можна побачити концентрований та дифузійний сік [16-20].

Сьогодні на ринку є велика кількість виробників фруктових соків. Для збільшення кількості споживачів виробники завжди розширюють свій асортимент. На полицях магазинів можна побачити нектар, морс, соковий напій. Нектар – це харчовий продукт, виготовлений з концентрованого соку та питної води. Морс – рідкий харчовий продукт, що виготовляють із суміші соку ягід (що становить не менше 15% від загального обсягу), питної води, цукру. А соковмісний напій – це рідкий харчовий продукт, з часткою соку не менше 10%. Варто зазначити, що для виробництва соковмісних напоїв використовують найбільшу кількість різних видів як традиційних, так і екзотичних плодів [14-15,20].

Для споживача дуже важко серед такого різноманіття продукції вибрати корисний для себе продукт, оскільки більшість споживачів фруктових соків саме діти та підлітки. Потрібно знати якими властивостями володіють фруктові соки, як вибрати якісний, нефальсифікований. Основними способами фальсифікації соків є якісна, кількісна та інформаційна фальсифікація. Саме інформаційна фальсифікація соків здійснюється шляхом надання неправдивої, неточної, недостовірної інформації на етикетці, що вводить в оману багатьох споживачів. Недобросовісні виробники пишуть неправдиві дані про склад соків, а це потенційно може загрожувати якості фруктових соків є актуальним завданням.

Мета дослідження – дослідити якість фруктових соків різних торгових марок, які реалізуються в Україні.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження використовували фруктові соки: яблучний сік торгових марок «Наш сік» та «Садочок», виноградний сік торгової марки «Sandora», апельсиновий сік торгової марки «Jaffa», ананасовий сік торгової марки «Jaffa». Смак, запах, зовнішній вигляд, консистенцію та колір визначали органолептично за допомогою сенсорних аналізаторів людини. Загальну кислотність визначали титриметричним методом із використанням кислотно-основного індикатора фенолфталеїну та робочого розчину натрій гідроксиду. Активну кислотність визначали потенціометрично з використанням йономіру 160-М. Отримані результати порівнювали згідно нормативів ДСТУ 4150:2003. Вміст кальцію у соках визначали комплексометрично за допомогою металохромного індикатора мурексиду та титрували розчином трилону Б.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Органолептичні показники визначають згідно ДСТУ 4150:2003 “ Соки, напої сокові, нектари плодово-ягідні, овочеві та з баштанних культур ”. ТУ [19].

При характеристиці зовнішнього вигляду та консистенції, звертають увагу на прозорість рідини для освітлених соків. У них не допускається наявності кристалів винного каменю у виноградному соку. Для яблучного та виноградного соків допускається легка опалесценція та незначний осад. Неосвітлені соки можуть бути прозорими або непрозорими, допускається наявність осаду. Соки з мякоттю повинні мати однорідну консистенцію з рівномірно розподіленою та подрібленою мякиттю, допускається незначне розшарування.

Смак фруктових соків – кисло-солодкий; овоче-фруктових та овочевих – солодко-кислий; морквяного – солодкий. Ці показники повинні бути добре вираженні, властиві використаним видам сировини після термічної обробки. Не допускається в натуральних соках сторонній присмак та запах.

Колір соку залежить від виду фруктів та їх теплової обробки. Для забарвлених соків – від червоного до темно - бордового; для яблучного і виноградного – від оранжевого до світло-коричневого [14-16].

Результати досліджень сенсорної оцінки показали наступні дані, які були занесені у табл.1.

Сенсорна оцінка, проведена за допомогою відчуттів людини – найбільш старий і поширений спосіб визначення якості харчових продуктів.

У продуктах харчування визначенню кислотності приділяється велика увага тому, що кислотність зумовлює не тільки смакові властивості досліджуваного продукту, але і є показником його свіжості і доброякісності. Кислотність залежить від рецептури і технологічного режиму виготовлення, природи сировини, з якої готується той чи інший продукт, а також способів і термінів зберігання. Кислотність продукту в процесі його зберігання змінюється. Вона збільшується або зменшується, що часто впливає на його якість.

Загальна кислотність називається ще титрованою. Титрованою кислотністю називають кількість вільних органічних кислот і їхніх солей, що вміщуються в досліджуваному продукті. Титрована кислотність дорівнює концентрації кислоти у відсотках.

Активна кислотність (рН) – залежить від концентрації іонів водню. Кислий смак харчових продуктів значною мірою залежить від ступеня дисоціації кислоти, тобто від активної кислотності.

Результати дослідження органолептичних показників

№	Назва соку	Смак та запах	Зовнішній вигляд та консистенція	Колір
1	Яблучний сік, торгової марки «Наш сік»	Смак солодкий, з помірним яблучним ароматом без сторонніх запахів	Однорідна маса без м'якоті	Жовтий колір
2	Виноградний сік торгової марки «Sandora»	Смак натуральний, солодкий, властивий виноградному соку, з яскраво вираженим запахом винограду	Однорідна маса без м'якоті	Жовтий колір з коричневим відтінком
3	Апельсиновий сік торгової марки «Jaffa»	Смак апельсиновий, без стороннього присмаку і запаху. Допустима природна гіркота	Непрозора рідина, наявність м'якоті плодів	Колір світло-оранжевий
4	Ананасовий сік торгової марки «Jaffa»	Характерний ананасовий смак без гіркоти та інших сторонніх запахів	Прозора, однорідна маса без м'якоті	Блідо-жовтий колір
5	Яблучний сік, торгової марки «Садочок»	Солодкий смак, яблучний аромат без сторонніх запахів	Прозора, однорідна маса без м'якоті	Жовтий колір

При визначенні титрованої кислотності у соках відбирали аліквоту досліджуваного розчину, переносили в мірну колбу на 250,0 мл і доводили дистильованою водою до мітки. Ретельно перемішували вміст колби і відбирали

10,0 мл отриманого розчину в конічну колбу для титрування. Додавали 2-3 краплі кислотно-основного індикатору фенолфталеїну і титрували 0,1 М розчином натрій гідроксиду до отримання стійкого малинового забарвлення. Титрування проводили тричі для отримання достовірних результатів [15, 19].

При визначенні активної кислотності у соках точність результату залежить від стану електродів. Перед проведенням дослідів електроди ретельно промивали дистильованою водою. Калібровку йономіру проводили, використовуючи стандартні буферні розчини з рН=1,68 рН=6,86 рН=12,43.

У чарунку ємністю 50,0 мл наливали таку кількість досліджуваного розчину, щоб забезпечити занурення електродів. Для аналізу використовували індикаторний скляний електрод ЕС-10607/4 та електрод порівняння аргентум хлоридний. Електроди опускали у чарунку, після встановлення рівноваги знімали покази приладу [15, 19]. Результати експериментальних досліджень зведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Показники якості фруктових соків

Назва соку	Загальна кислотність %	Загальна кислотність, % (за ДСТУ 4150:2003)	Активна кислотність рН	Активна кислотність, рН (за ДСТУ 4150:2003)
Яблучний сік, торгової марки «Наш сік»	0,57	0,6-1,5 %	4,86	рН=3,8-5,0
Виноградний сік торгової марки «Sandora»	0,45		4,05	
Апельсиновий сік торгової марки «Jaffa»	0,31		3,80	
Ананасовий сік торгової марки «Jaffa»	0,36		3,87	
Яблучний сік, торгової марки «Садочок»	0,42		4,57	

Із даних таблиці видно, що активна кислотність лежить в межах норми згідно ДСТУ 4150:2003. А загальна кислотність у всіх фруктових соках занижена за нормативними показниками ДСТУ 4150:2003. Це говорить про те, що виробники для збільшення терміну придатності соків використовують консерванти. Це лимонна, аскорбінова кислоти та інші органічні кислоти.

Проведено комплексонометричне визначення кальцію у фруктових соках. Для дослідження відбирали 10,0 мл соку в конічну колбу на титрування, додавали декілька кристаликів металохромного індикатора мурексиду і титрували 0,01 М розчином трилону Б. Титрування проводили тричі для отримання достовірних результатів [18].

Результати визначень подані до таблиці 3 та у вигляді діаграми на рис.1.

Таблиця 3

Результати визначень кальцію у фруктових соках

Назва соку	Вміст кальцію, мг/100 г
Яблучний сік, торгової марки «Наш сік»	70,30
Виноградний сік торгової марки «Sandora»	51,69
Апельсиновий сік торгової марки «Jaffa»	46,35
Ананасовий сік торгової марки «Jaffa»	32,45
Яблучний сік, торгової марки «Садочок»	30,84

Згідно літературних даних вміст кальцію в соках складає від 5 мг в персиковому соку до 40 мг чорноплідної горобини. Вважається збагачений кальцієм апельсиновий сік. Істотним джерелом кальцію соки вважати не можна. До фруктів з високим вмістом кальцію належать: мандарини, апельсини, ківі, шовковиця, ожина. Добова норма для віткальцію становить 1300 мг [17-18, 20].

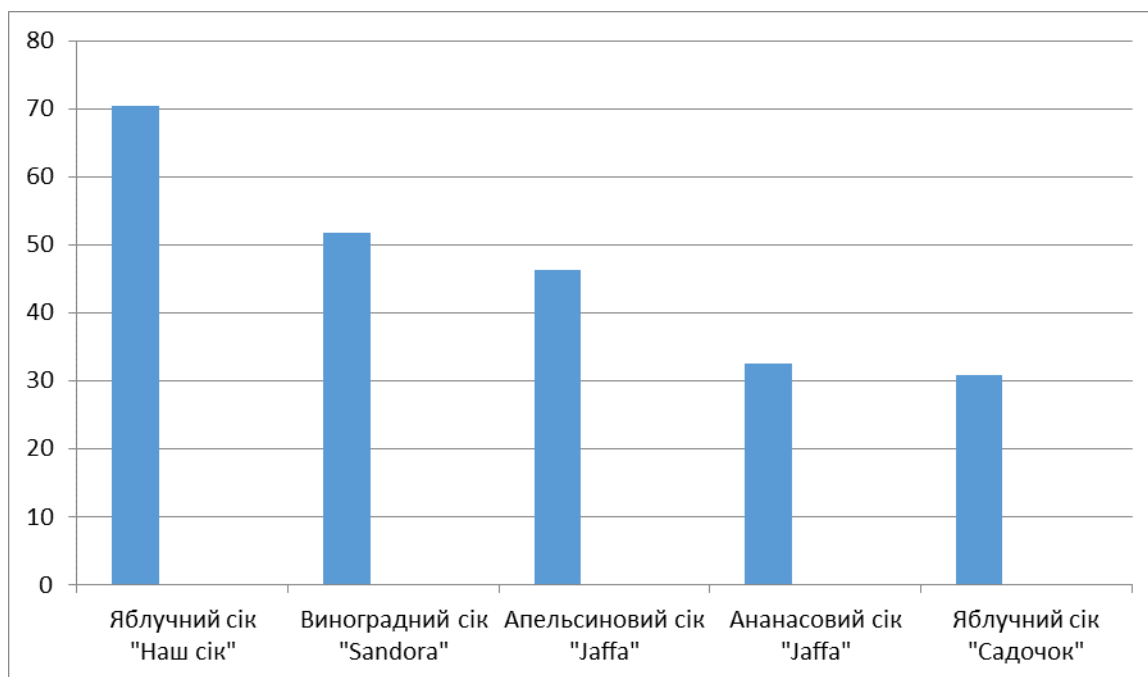


Рис. 1. Діаграма визначень кальцію у фруктових соках.

За результатами досліджень виявлено, що найбільший вміст кальцію міститься у яблучному соку торгової марки “Наш сік” – 70,30 мг/100г продукту. А найменший вміст – ананасовому соку “Jaffa” і яблучному соку “Садочок” – 32,45 і 30,84 мг/100 г соку відповідно.

ВИСНОВКИ

Проведено органолептичну оцінку якості фруктових соків різних виробників, а саме - смак, запах, зовнішній вигляд, консистенцію та колір. Визначена загальна та активна кислотність фруктових соків. Із отриманих даних слідує, що загальна кислотність у всіх фруктових соках занижена за нормативними показниками ДСТУ 4150:2003. Це говорить про те, що виробники для збільшення терміну зберігання соків використовують в якості консерванта органічні кислоти. Активна кислотність лежить в межах норми згідно ДСТУ 4150:2003. Проведено титриметричне визначення кальцію у фруктових соках. За результатами досліджень виявлено, що найбільший вміст кальцію міститься у яблучному соку торгової марки “Наш сік” – 70,30 мг/100г продукту. А найменший вміст – ананасовому соку “Jaffa” і яблучному соку “Садочок” – 32,45 і 30,84 мг/100 г соку відповідно.

ЖИТЕПАТЫПА

1. Gerasimova V. A., Belokurova E. S., Vyitovtov A.A. (2005) *Tovarovedenie i ekspertiza vkusovyih tovarov*. SPb.: Peter
2. *Vyrobnytstvo sokiv [Elektronnyi resurs]* (2017) <https://vitmark.com/uk/p/juice-production/>.
3. Skrypnykov Yu. H. (1991). *Tekhnolohiia pererobky plodiv i yahid*. Kyiv, Urozhai.
4. *Vyrobnytstvo sokiv [Elektronnyi resurs]* (2014) <https://buklib.net/books/29588/>.
5. Vyliahaty V.I., Shyrovok E.P. (1990) *Zberihannia ta pererobka plodiv ta ovochiv*. Moskva: Ahropromizdat.
6. Kovalskaia A. P. (1993) *Obschaya tehnologiya pishchevykh proizvodstv*. Moskva: Kolos.
7. Matyuhina Z.P. (2008) *Tovarovedenie pishchevykh produktov*. Moskva: Akademiya.
8. Samsonova A.N. (1990) *Fruktovyye i ovoschnyye soki (Tehnika i tehnologiya)*. Moskva: Agropromizdat.
9. Polegaev V. I., Shirokov E. P. (1990) *Hranenie i pererabotka plodov i ovoschey*. Moskva: Agropromizdat.
10. Brilevskiy O.A, Mikulovich L. S., Loktev A. V., Furs I. N. (2001) *Tovarovedenie prodovolstvennykh tovarov*. Minsk: BGEU.
11. Dubtsov G. G. (2006) *Tovaroznnavstvo harchovykh produktov*. Moskva: Akademiia.
12. A.P. Nechaev, I.S. Shub, O.M. Anoshina (2005) *Tehnologii pischevykh proizvodstv*. Moskva: Kolos.
13. Fillipova R. L., Volodina E. M., Kolesnov A. Yu. (2012) *Rol fruktovykh i ovoschnykh sokov v profilaktike zabolevaniy (obzor sovremennyih issledovaniy)*. *Pishevaya promyishlennost*, 6, 64–65.
14. DSTU 4283.1:2007 *Konservy. Soky ta sokovi produkty*. [Chynnyi vid 2007-04-04]. Kyiv, 2007. 8 s.
15. DSTU 7159:2010 *Konservy. Soky vidnovleni*. [Chynnyi vid 2010-03-11]. Kyiv, 2011. 13 s.
16. Olefirova A. P. (2012) *Organolepticheskaya otsenka pischevykh produktov* Ulan-Ude: VSGTU.
17. GOST 29135-91. *Soki fruktovyie. Obschie tehlicheskie usloviya*. [Data vvedeniya 1993-01-01]. Moskva, 1992. 8 s.

18. Vasilev V. P. (2003) Analiticheskaya himiya. Moskva: Drofa.
19. DSTU 4150:2003 Soky, napoi sokovi, nektary plodovo-yahidni, ovochevi ta z bashtannykh kultur . TU. [Chynnyi vid 2004-24-02]. Kyiv, 2011. 13 s.
20. GOST 33462-2015 Produktsiya sokovaya. Opredelenie natriya, kaliya, kaltsiya i magniya metodom atomno-absorbtsionnoy spektrometri (Pereizdanie). [Data vvedeniya 2017-01-01]. Moskva, 2019. 13 s.

CHAPTER 12
ВИКОРИСТАННЯ ФІЗИЧНОГО ЯВИЩА
«СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ» В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланов О.М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Фізичне явище «сонолюмінесценція» – це світіння рідини під дією ультразвуку [1, 2]. Сонолюмінесценція та дія ультразвуку (УЗ) широко використовуються в аналітичній хімії [1-5]. Сонолюмінесценція в аналітичній хімії застосовується в якості джерела аналітичного сигналу в новому методі аналізу «сонолюмінесцентна спектроскопія», а також при дослідженні механізмів звукохімічних реакцій, що використовуються в аналітичній хімії [2-5].

Найбільш широкого розповсюдження набуло застосування УЗ для інтенсифікації пробопідготовки [1].

При цьому, УЗ використовується для інтенсифікації наступних стадій аналітичного процесу: розчинення, руйнування розчинних органічних сполук, концентрування співосадженням, сорбцією, екстракцією, мокрої та сухої мінералізації харчових продуктів, а також при визначенні форм існування елементів [6-15].

Серед робіт, присвячених застосуванню УЗ для інтенсифікації пробопідготовки, на нашу думку, слід виділити роботи, пов'язані з інтенсифікацією сухої мінералізації, яка практично не піддається інтенсифікації. При чому, УЗ використовувався для створення ефекту «киплячого шару» в циліндричному реакторі, завдяки чому, кожна частка проби вступала у взаємодію з постійно оновленими порціями окисника в формі пари, що дозволило підвищити експресність процесу у 8-12 разів у порівнянні з класичним варіантом сухої мінералізації [16, 17]. Також, безумовно, слід виділити роботи, присвячені застосуванню УЗ для інтенсифікації пробопідготовки з новим прийомом – одночасна дія ультразвуку двох частот – високої (1-15 МГц) та низької (18-100 кГц). При цьому, завдяки змінам у кавітаційних процесах, відбувається збільшення кількості малих кавітаційних пухирців, при схлопуванні саме яких інтенсифікуються процеси руйнування

розчинних органічних сполук, мінералізації, зміни складу розчинів та ін. [1, 2, 14].

Робіт, присвячених застосуванню фізичного явища «сонолюмінесценції» в аналітичній хімії – в сотні разів менше. Якщо дослідження з використання УЗ для інтенсифікації пробопідготовки проводяться в тій чи іншій мірі в значній кількості науково-дослідних установ та ЗВО України і Світу, то дослідження з сонолюмінесцентної спектроскопії, судячи з публікацій, проводяться в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна, університеті Сорбона, Пекінському медичному інституті та Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара [1, 4, 5, 12, 18]. Це, імовірно, пов'язано як зі складністю апаратурного оформлення, так і з недостатньою обізнаністю наукової спільноти, щодо важливості сонолюмінесценції для аналітичної хімії [1, 4, 12].

Запропонована робота присвячена використанню фізичного явища «сонолюмінесценція» в аналітичній хімії, новому методу аналізу – сонолюмінесцентна спектроскопія, його перевагам та недолікам перед іншими фізичними методами аналізу й перспективам подальшого розвитку.

1. КОРОТКІ ВІДОМОСТІ ЩОДО ЯВИЩА «СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ» ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Слабке свічення в рідині – сонолюмінесценція, яка виникає при дії УЗ на розчини, відомо з 30-х років минулого сторіччя [1]. Сонолюмінесценція виникає в рідині за наявності кавітації [2]. За сучасними уявленнями, в основі сонолюмінесценції лежить сильне нагрівання парогазової суміші в бульбашці кавітації в процесі його схлопування, при цьому температура в окремих точках в середині бульбашки кавітації досягає 10000 °С, а середня температура – 2700 °С [19]. Спектр сонолюмінесценції складається з наступних компонентів: смуги, обумовленої випромінюванням $\text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + h\nu$ (270-280нм) {основний континуум сонолюмінесценції}; смуги, викликані випромінюванням $\text{OH}^* \rightarrow \text{OH}^- + h\nu$ (300-310 нм); ліній лужних і лужноземельних металів та хемілюмінесценції відповідних органічних речовин (якщо такі є в розчині) з радикальними продуктами розщеплювання води [2]. Сонолюмінесценція – основний метод, що використовується в звуко- та фізичній хімії при вивченні енергетики та механізмів звукохімічних реакцій [20, 21]. Це пов'язано з тим, що в порівнянні з іншими хімічними і фізико-хімічними процесами, які

супроводжують кавітацію (хімічні реакції, звукові хвилі та ін.), сонолюмінесценція більш приємна, оскільки є безінерційною та для її реєстрації не потрібне втручання в поле кавітації [22, 23]. Наукометричні дослідження, проведені Маргулісом з співавт. [2, 22], Луї Ваном з співавт. [3, 18] показали, що на теперішній час є близько 300 робіт по вивченню сонолюмінесценції. В основному, вони присвячені вивченню фізичної суті сонолюмінесценції або можливості її використання у фізичній хімії та звукохімії. Причому, кількість робіт, які можуть бути використані на етапі вивчення можливостей застосування сонолюмінесценції в аналітичній хімії не перевищує 50 [1]. Нижче ми проаналізуємо найбільш важливі з них.

На початковому етапі вивчення сонолюмінесценції, у зв'язку з використанням для її реєстрації фотографування на фотопластинці, вдалося зареєструвати лише основний континуум сонолюмінесценції [4]. Тейлор і Джармен з співавт. [24], використавши апаратуру, що складалася з монохроматору, фотопомножувача та ширококутового підсилювача, виділили спектри сонолюмінесценції лужних і лужноземельних металів. Сегал з співавт. [25] встановили існування дублетів спектральних ліній натрію та калію, а також причину зникнення в атмосфері азоту, ліній лужних металів, що пов'язане зі взаємодією лужних металів з азотом при високому тиску. Маргуліс з співавт. [26], незалежно від нього Барбер з співавт. [27] встановили, що основна причина виникнення спектрів сонолюмінесценції лужних і лужноземельних металів полягає в сильному нагріві області, прилеглої до бульбашки кавітації, що спричиняє випаровування солей металів, їх розпад на атоми з подальшою появою збуджених атомів. Використання ж сонолюмінесценції в аналітичній хімії, згідно з аналізом даних літератури, дуже обмежене через відсутність необхідних досліджень [1, 4]. Коматсу М. з співавт. [28] використовували сонолюмінесценцію для посилення хемілюмінесценції. Ліу Ваном з співавт. (незалежно від авторів даної роботи) [3, 18] проводяться дослідження спектрів сонолюмінесценції лужних елементів. Показано можливість якісного аналізу біологічних рідин для діагностування онкологічних захворювань, зроблено припущення щодо можливості та доцільності використання сонолюмінесценції для кількісного аналізу об'єктів навколишнього середовища на вміст металів. Авторами робіт [29-31] встановлено основні фізичні параметри сонолюмінесценції – форма імпульсу сонолюмінесценції, тривалість спалаху сонолюмінесценції, енергетичний вихід сонолюмінесценції, його залежність від інтенсивності УЗ, ККД сонолюмінесценції та його зв'язок з параметрами УЗ.

Авторами циклу робіт [1, 4, 32-36] вперше були проведені систематичні дослідження сонолюмінесценції як джерела аналітичного сигналу – емісійних спектрів елементів. Показано [4], що спектри сонолюмінесценції можуть бути зареєстровані для елементів, які в металевому стані мають температури кипіння ≤ 2700 °С й енергію іонізації $\leq 7,65$ еВ. Виявлений [4, 36] ефект підвищення інтенсивності сонолюмінесценції та чутливості визначення елементів в сонолюмінесцентній спектроскопії (в 5-10 разів) при використанні одночасної дії УЗ високої та низької частот порівняно з використанням УЗ тільки низьких частот. Розроблено теоретичні основи нового спектроскопічного методу аналізу – *сонолюмінесцентна спектроскопія*. Метод дозволяє проводити прямий аналіз солей елементів і природних розсолів в діапазоні концентрацій від 5-10 г/л до насиченої, при цьому присутність в розчині до 50 г/л солей інших елементів, а також наявність в природних розсолах значної кількості органічних речовин, визначенню металів цим методом не заважає [4, 37].

Автори робіт [4, 34] використовували сонолюмінесцентну спектроскопію для визначення основної речовини в галургічних розсолах і розчинах теплоносіїв, що використовуються на атомних електростанціях. При цьому було показано, що жоден з існуючих зараз методів не дозволяє виконувати експресний аналіз цих об'єктів.

У роботі [38] було вперше в аналітичній хімії використано ефект гасіння сонолюмінесценції на прикладі визначення спиртів у водно-спиртових сумішах на основі знайденої кореляції між ступенем гасіння сонолюмінесценції та концентрацією спиртів, а також його залежності від молярних мас і будови спиртів. Показано, що новий метод аналізу дозволяє з високою експресністю визначати вміст спиртів в різних водно-спиртових сумішах, забезпечує отримання результатів з метрологічними характеристиками, що не поступаються методу газової хроматографії.

В роботі [39] було показано, що сонолюмінесцентна спектроскопія може бути використана для визначення середніх і високих концентрацій (від 5-10 г/л до насиченої) елементів, які в металевому стані мають енергію іонізації $\leq 7,65$ еВ і температуру кипіння ≤ 2700 °С у водних розчинах. При визначенні вмісту високих концентрацій елементів кращі метрологічні характеристики результатів визначення дає використання для ініціалізації сонолюмінесценції ультразвуку високих частот 1-2 МГц.

Для ініціювання ефекту сонолюмінесценції в методі сонолюмінесцентної спектроскопії в роботі [39] вивчалось застосування одночасної дії УЗ високих

(2-5 МГц) та УЗ низьких (18-22 кГц) частот. Показано, що застосування для ініціалізації сонолюмінесценції одночасної дії УЗ високих та низьких частот дозволяє в 5-10 разів збільшити величину аналітичного сигналу для кальцію та магнію й визначати їх вміст з необхідними метрологічними характеристиками для потреб сольової промисловості. Розроблено низку нових методик визначення основної речовини в розчинах охолоджуючих рідин «LiCl» (400 г/л), «CsCl-1» (400 г/л), «CsCl-2» (600 г/л).

Таким чином, метод аналізу «сонолюмінесцентна спектроскопія» є новим перспективним методом для визначення високих концентрацій елементів, в даний час він застосовується в соляній промисловості СНД для експресного аналізу розсолів на вміст основної речовини (NaCl) та макродомішок металів (Ca і Mg), в ядерній енергетиці – для визначення вмісту в теплоносіях Li та Cs.

2. ВИЗНАЧЕННЯ ПОГЛИНЕНОЇ АКУСТИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ В РОЗЧИНАХ КУХОННОЇ СОЛІ ТА ХЛОРИДУ НАТРІЮ

Найважливішим аспектом використання УЗ в інтенсифікації аналітичного процесу є можливість прогнозування його інтенсифікуючої дії [1]. У зв'язку з чим, необхідно знати величину звукохімічно активної акустичної енергії, тобто величину поглиненої аналізованим розчином акустичної енергії (ПАЕ) [4].

Застосування розрахункового методу для визначення ПАЕ не забезпечує отримання достовірних результатів, оскільки лише частина енергії використовується системою для ініціації звукохімічних реакцій [2]. Використання ж приладів з п'єзоелектричними та магнітострикційними чутливими елементами дає інформацію про ПАЕ лише в окремо взятій точці й не дозволяє визначити величину енергії, поглиненої всією системою [1].

У даний час прийнято, що найбільш точні результати вимірювання ПАЕ дає порівняльний калориметричний метод, оскільки акустична енергія практично повністю перетворюється на тепло [2]. Метод заснований на порівнянні швидкості підйому температури під впливом ультразвукового поля та електричного нагрівача, ввімкненого на такий же проміжок часу, причому потужність електричного нагрівача підбирається так, щоб хід кривих $T(t)$ практично співпадав, тобто електрична потужність, що підводиться, береться за еквівалент акустичної потужності [4]. Проте використання цього методу пов'язане з деякими експериментальними труднощами – з необхідністю

наявності відповідного обладнання.

У зв'язку з чим, широкого поширення набув метод хімічної дозиметрії, який використовує відповідне калібрування по порівняльному калориметричному методу [41]. Як хімічні дозиметри використовуються наступні тест-системи: водний розчин йодиду калію, насичений чотирихлористим вуглецем, реакція гідроксилування солі фталевої кислоти, реакція окиснення хлороцтової кислоти з утворенням хлорид-іонів і пероксиду водню, реакція окиснення сульфату заліза (II) [1, 41]. Дві останні системи є найпоширенішими.

Нами використано для визначення ПАЕ сонолюмінесценцію. Відомо, що для води та водних розчинів деяких речовин, зокрема ацетону, люмінолу, форміату натрію залежність потоку сонолюмінесценції від інтенсивності УЗ має лінійний характер для інтенсивностей $УЗ \geq 0,8 \text{ Вт/см}^2$ [42]. Вплив інтенсивності УЗ на інтенсивність сонолюмінесценції розчинів хлориду натрію не вивчений і в літературі не описаний. Не вивчалася також і можливість визначення інтенсивності УЗ по вимірюванню потоку сонолюмінесценції.

Для вивчення впливу інтенсивності УЗ на потік сонолюмінесценції нами розроблено та використано лабораторну установку (рис. 1), виготовлену на базі атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина), що складається з термостатованого реактора – 1, в який по черзі вводяться різні магнітострикційні випромінювачі – 2, підключені до модернізованого ультразвукового диспергатора УЗДН-1М, що дозволяє створювати в розчинах, що вивчаються, ультразвукові коливання частотою 18-47 кГц, інтенсивністю від 0,05 до 25 Вт/см^2 [1]. Реактор введений замість блоку пальника спектрометра, за допомогою спеціального штатива жорстко прикріпленого до стіни. Це необхідно для виключення передачі можливій вібрації від реактора до спектрофотометра.

У зв'язку з необхідністю вивчення загального потоку сонолюмінесценції, згідно з рекомендаціями роботи [4], монохроматор з оптичної схеми спектрофотометра виведений і випромінювання попадає безпосередньо на фотопомножувач через відповідне циліндрове відведення.

Положення реактора щодо відведення жорстко пов'язаного з фотопомножувачем, юстирується за допомогою відповідних гвинтів, наявних в штативі. Кварцеве вікно реактора поєднується з вікном відведення за допомогою світлонепроникного кожуха, виготовленого з щільної тканини.

Сигнали сонолюмінесценції виводяться на дисплей спектрометра – 3 і на дисплей – 4, підключеного до спектрометра персонального комп'ютера.

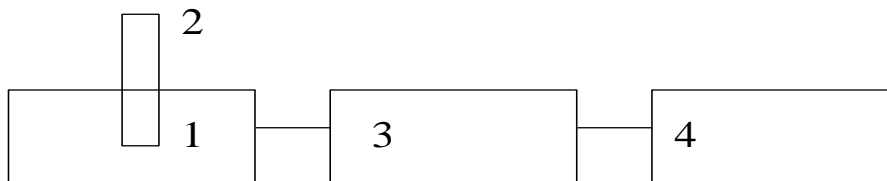


Рис. 1. Схема лабораторної установки

1 – термостатований реактор, 2 – магнітострикційні випромінювачі,
3 – спектрометр, 4 – дисплей персонального комп'ютера IBM

Розчини хлориду натрію з концентрацією від 50,0 до 150,0 г/дм³ вводили в реактор, насичували киснем [2] та діяли УЗ вибраних параметрів. Визначали величину потоку сонолюмінесценції. Оскільки величина потоку сонолюмінесценції практично не залежала від частоти в діапазоні УЗ, що вивчався, 18-47 кГц, то в подальших досліджах використовували частоту УЗ – 20 кГц, що рекомендується авторами роботи [4] для калібрування з використанням порівняльної калориметричної установки. Через певні проміжки часу відбирали проби розчину та визначали вміст пероксиду водню згідно [41]. При цьому, подачу газу не припиняли. Скидання надмірного тиску здійснювалося через запобіжний клапан. Паралельно проводили контрольні дослідження за визначенням ПАЕ з використанням порівняльної калориметричної установки, описаної в [1]. Потужність платинових електричних мікронагрівачів експериментально підбирали так, щоб при ввімкненні на один і той же час (4,1 с) платинових мікронагрівачів і ультразвукового випромінювача (частота 20 кГц), хід кривих $T(t)$ практично співпадав [1]. Визначення ПАЕ здійснювали також і з використанням 0,1 М розчину хлороцтової кислоти за вмістом пероксиду водню й хлорид-іонів [1]. Розраховували інтенсивність УЗ та порівнювали отримані результати визначення інтенсивності з знайденими за величиною потоку сонолюмінесценції.

Залежність потоку сонолюмінесценції від інтенсивності УЗ у воді та розчинах хлориду натрію приведено на рис. 1. При інтенсивностях УЗ до 0,9-1,0 Вт/см² ця залежність носить параболічний характер, а при інтенсивностях УЗ 0,9-1,0 Вт/см² залежність носить лінійний характер. Причому, отримані результати добре корелюються з результатами визначення інтенсивностей УЗ методом порівняльної калориметрії [1] (табл. 1). При збільшенні концентрації

хлориду натрію в розчинах, величина потоку сонолюмінесценції зростає (рис. 2). Але, оскільки визначення ПАЕ з подальшим розрахунком інтенсивності УЗ проводили порівняльним калориметричним методом по розчинах хлориду натрію з такою ж концентрацією, як і при використанні методу сонолюмінесценції, то отримані результати співпадали в межах похибки досліду ($\pm 0,02$ Вт/см²) (табл. 1). При використанні методу хімічної дозиметрії не враховується різна поглинальна здатність розчинів хлориду натрію з високою та низькою концентрацією, тому можливе отримання помилкових результатів (табл. 1). Причому величина цієї помилки зростає зі збільшенням концентрації хлориду натрію (табл. 1). Очевидно, подібна закономірність зберігається і для інших солей. У зв'язку з чим, при роботі з концентрованими розчинами слід для визначення ПАЕ використовувати метод порівняльної калориметрії або метод сонолюмінесценції [1, 41].

Таблиця 1

Визначення інтенсивності УЗ в розчинах хлориду натрію різної концентрації запропонованим методом, калориметричним методом і методом хімічної дозиметрії (тест-метод)

Потік сонолюмінесценції, від.од.	Інтенсивність ультразвуку, Вт/см ²								
	запропонований метод				Калориметричний метод				Тест-метод
	Концентрація NaCl, г/дм ³				Концентрація NaCl, г/дм ³				
	0	50	100	150	0	50	100	150	
2,0	1,10	0,81	0,80	0,78	1,12	0,80	0,82	0,77	1,11
4,0	1,36	1,28	1,22	1,19	1,37	1,26	1,21	1,18	1,36
6,0	1,65	1,58	1,47	1,41	1,67	1,59	1,49	1,43	1,66
8,0	1,96	1,81	1,70	1,63	1,94	1,80	1,71	1,62	1,94
9,0	2,01	1,95	1,81	1,71	2,02	1,94	1,83	1,73	2,01
10,0	2,17	2,02	1,93	1,80	2,17	2,02	1,93	1,82	2,18
2,0*	1,11	0,82	0,81	0,79	1,12	0,80	0,82	0,77	1,11
4,0*	1,35	1,29	1,21	1,20	1,37	1,26	1,21	1,18	1,36
6,0*	1,63	1,60	1,48	1,40	1,67	1,59	1,49	1,43	1,66
8,0*	1,97	1,80	1,71	1,64	1,94	1,80	1,71	1,62	1,94
9,0*	2,00	1,94	1,83	1,72	2,02	1,94	1,83	1,73	2,01
10,0*	2,15	2,01	1,92	1,81	2,17	2,02	1,93	1,82	2,18

Примітка. У таблиці представлено усереднені результати шести дослідів.

*Аналізу піддавали розчини кухонної солі виробництва ГПО "Артемсіль", копальня № 3.

В якості тест-системи використовували 0,1 М розчин хлороцтової кислоти.

Вплив на величину потоку сонолюмінесценції до 10 % домішок інших солей виявилось незначним, що дозволяє, наприклад, використовувати метод сонолюмінесценції для визначення ПАЕ та інтенсивності УЗ також і для розчинів різних видів кухонної солі (табл. 1).

На рис. 2 показаний вплив інтенсивності УЗ на швидкість накопичення пероксиду водню у воді та розчинах хлориду натрію. При цьому спостерігається лінійна залежність при високих інтенсивностях УЗ та параболічна при низьких інтенсивностях $U \geq 0,9-1,0$ Вт/см².

Проте, на швидкість накопичення пероксиду водню під дією УЗ роблять значний вплив не тільки інтенсивність УЗ, але і наявність домішок (рис. 3). У зв'язку з чим, використання швидкості накопичення пероксиду водню в системі, для визначення ПАЕ є недоцільним [1].

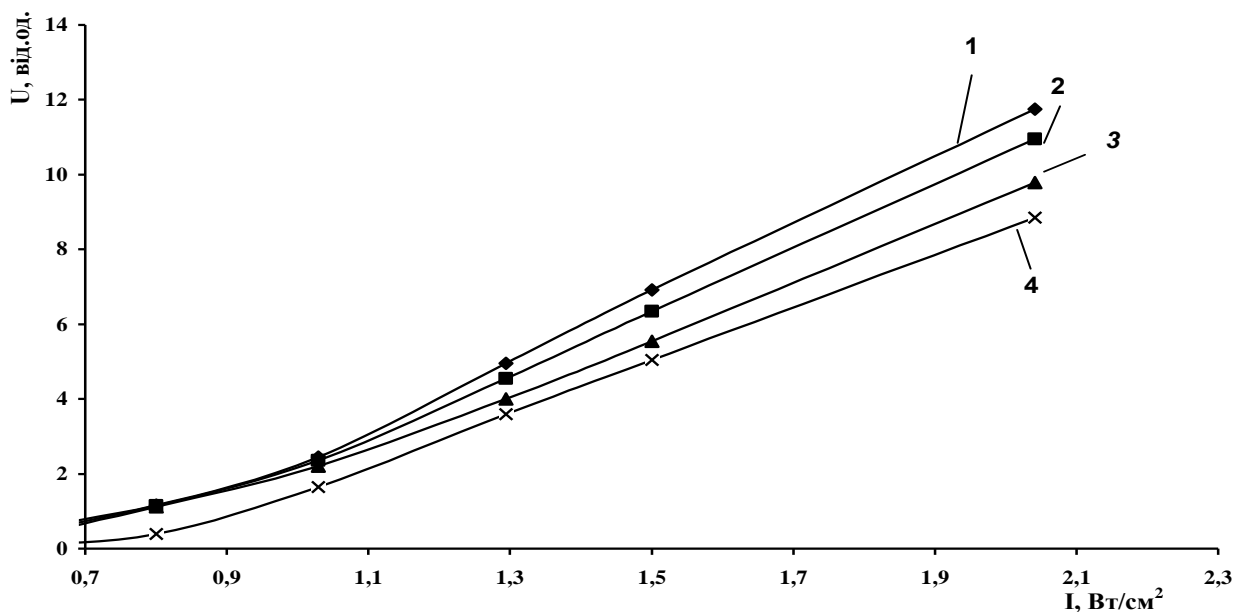


Рис. 2. Вплив інтенсивності ультразвуку на величину потоку сонолюмінесценції розчинів хлориду натрію різної концентрації
1. розчин хлориду натрію 150 г/дм³; 2. розчин хлориду натрію 100 г/дм³;
3. розчин хлориду натрію 50 г/дм³; 4. дистильована вода.

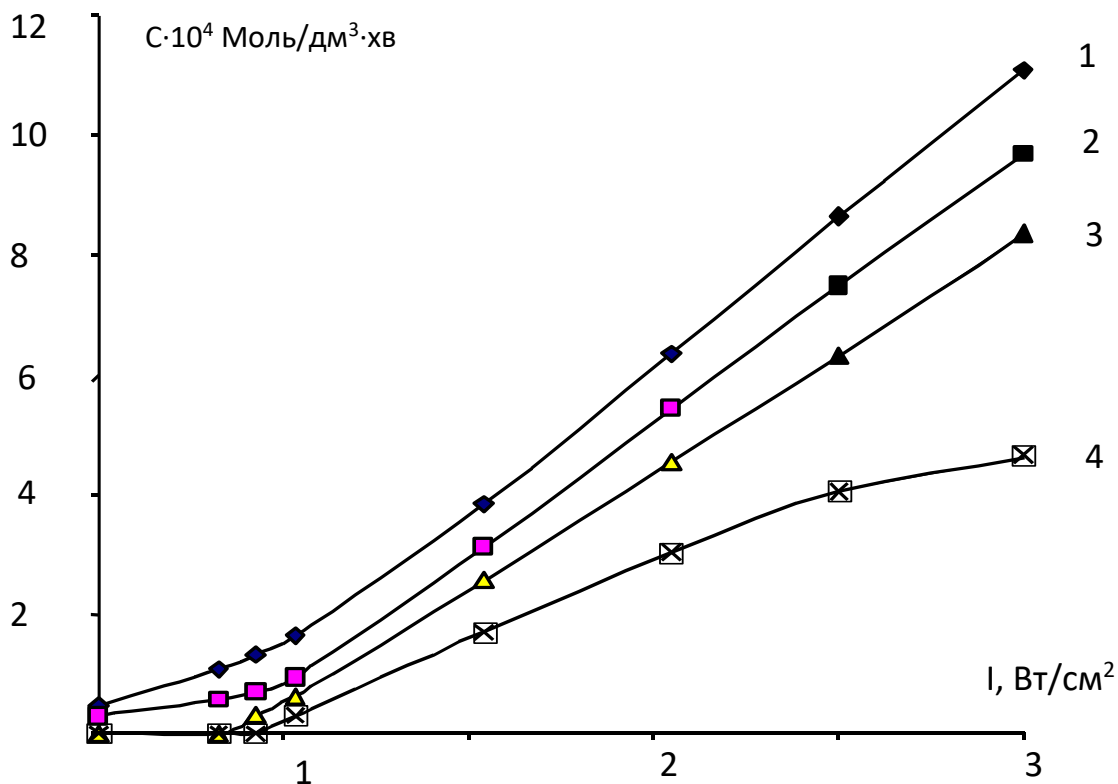


Рис. 3. Залежність швидкості утворення пероксиду водню від інтенсивності УЗ при його дії на розчини, насичені киснем
 1. Дистильована вода; 2. Розчин хлориду натрію 50 г/л; 3. Розчин хлориду натрію 100 г/л; 4. Розчин кухонної солі ДВО «Артемсіль» концентрацією хлориду натрію 100 г/л.

Таким чином, запропоновано метод визначення поглиненої акустичної енергії, заснований на визначенні потоку сонолюмінесценції. Від класичного методу – порівняльної калориметрії він відрізняється меншою трудомісткістю та більшою експресністю.

3. МОЖЛИВОСТІ МЕТОДУ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ. ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ. СПЕКТРИ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Величина та положення усіх зареєстрованих спектрів сонолюмінесценції, приблизно відповідали спектрам, що використовуються в атомно-емісійній спектроскопії (табл. 2). Як видно з табл. 2, положення максимуму та величина інтенсивності сонолюмінесценції елементів дещо залежали від виду

благородного газу. Інтенсивність сонолюмінесценції для всіх вивчених елементів зростала від гелію до ксенону (табл. 3) і була пропорційна концентрації елемента, що вивчався (табл. 2).

Слід також відзначити, що в аналогічному порядку від гелію до ксенону зростала також і активність кавітації та швидкість звукохімічних реакцій, що також підтверджує висновки наведені в [1, 4] про взаємозв'язок кавітації та сонолюмінесценції. Лінійна залежність інтенсивності сонолюмінесценції від концентрації елемента спостерігалася в діапазоні концентрацій від 5-10 г/дм³ до насиченої (табл. 2). При цьому, рівняння градувальних графіків визначення всіх вивчених елементів можуть бути описані у вигляді $y = a \cdot x$. Положення максимуму елементів, що вивчаються, не залежало від присутності до 50 г/дм³ солей кожного з цих металів. Величина інтенсивності сонолюмінесценції для кожного з вивчених елементів при однаковій концентрації тим вище, чим менша температура кипіння металу, чим нижча енергія іонізації елементів, що вивчалися та енергія збудження відповідних спектральних ліній [1, 4] (табл. 2 – 4).

Інтенсивність сонолюмінесценції кожного елемента (за винятком цезію) зростала в розчинах солей більш легкоіонізованих елементів по відношенню до водних розчинів самих елементів, що вивчалися (табл. 2).

З табл. 2 видно, що ефект посилення сонолюмінесценції тим вище, чим більша різниця в енергії іонізації визначуваного та матричного елементів. Ефект зростання величини сонолюмінесценції спостерігався, починаючи від концентрації матричного елемента 8-15 г/дм³. При 20-30 г/дм³ досягав максимального значення й надалі не залежав від концентрацій матричного та визначуваного елементів (табл. 2).

Максимально можливе збільшення сонолюмінесценції спостерігалася для магнію при введенні в розчин солі цезію – у 2,0 рази (табл. 3). Слід також відзначити, що за наявності в розчині елементів, що легше іонізуються ніж визначуваний, введення цезію в кількості 30 г/дм³ викликало таке ж збільшення інтенсивності сонолюмінесценції, як і за відсутності інших елементів, окрім визначуваного та цезію. Очевидно, в основі спостережуваного ефекту, лежать ті ж явища, що і в матричному ефекті (тобто сукупність декількох різних за своєю природою ефектів: перенесення речовини, іонізації, хімічних впливів та ін.) атомно-емісійного аналізу, коли елементи матриці можуть підсилювати величину аналітичного сигналу визначуваних елементів [4]. На інтенсивність сонолюмінесценції введення до 50 г/дм³ солей елементів, які важче іонізуються

Таблиця 2

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів у водних розчинах

Елемент, що визначається. Розчин сполуки, що використовується	Положення максимуму, нм	Інтенсивність сонолюмінесценції,* від.од. у водних розчинах, г/дм ³					Оптимальна інтенсивність УЗ, Вт/см ²	Температура Кипіння °С [1]	Енергія іонізації, еВ[4]
		5	10	50	100	150			
Цезій (CsCl)	852,0	1,6	3,5	17,0	33,5	50,2	1-7	667,6	3,89
Рубідій (RbCl)	795,0	0,9	3,4	15,9	31,5	46,5	1-8	696,0	4,18
Калій (KCl)	766,5	0,9	3,2	15,2	31,0	45,0	1-10	760,0	4,34
Натрій (NaCl)	589,6	0,7	2,6	12,8	26,0	39,5	1-10	866,0	5,14
Барій (BaCl ₂)	553,4	-	1,4	6,9	13,6	20,0	7-14	1860,0	5,21
Літій (LiCl)	670,6	-	2,0	9,5	19,2	28,1	5-12	1336,6	5,39
Стронцій (SrCl ₂)	460,9	-	1,7	8,9	17,6	25,9	7-12	1390,0	5,69
Індій (InCl)	451,1	-	-	4,3	8,4	13,0	9-14	2024,0	5,79
Галій (GaCl ₃)	417,3	-	-	2,7	5,1	7,7	12-15	2403,0	6,00
Кальцій (CaCl ₂)	422,7	-	0,4	4,2	8,3	12,0	8-12	1495,0	6,11
Талій (TlCl ₃)	377,5	-	-	3,2	6,3	9,4	7-12	1475,0	6,11
Скандій (ScCl ₃)	**	-	-	-	-	-	-	2850,0	6,56
Хром (CrCl ₃)	358,1	-	-	1,2	4,4	6,6	13-16	2680,0	6,77
Свинець (Pb(NO ₃) ₂)	405,8	-	-	3,2	6,5	9,4	11-14	1745,0	7,42
Марганець (MnCl ₂)	369,6	-	-	3,1	6,2	9,0	12-14	2080,0	7,44
Срібло (AgNO ₃)	328,1	-	-	3,5	7,2	10,0	12-15	2170,0	7,58
Магній (MgCl ₂)	285,2	-	0,5	3,0	6,1	9,0	8-12	1095,0	7,65
Мідь (CuCl ₂)	**	-	-	-	-	-	-	2540,0	7,73
Кадмій (CdCl ₂)	**	-	-	-	-	-	-	666,5	8,99

Розчини отримували розчиненням відповідних солей елементів під дією УЗ частотою 45 кГц, інтенсивністю 10 Вт/см².

*Середні значення сонолюмінесценції (у відносних одиницях) 6-ти дослідів.

**Спектри сонолюмінесценції елементів зареєструвати не вдалося в насичених розчинах при використанні ультразвуку інтенсивністю 20 Вт/см²

ніж той, що визначається, впливу практично не оказувало (табл.2). Інтенсивність сонолюмінесценції елементів не залежала від природи аніона (табл. 3). При зміні частоти УЗ від 18 до 47 кГц спектри сонолюмінесценції практично не змінювалися.

При збільшенні інтенсивності УЗ спостерігалось зростання інтенсивності сонолюмінесценції, досягнення її максимального значення, а потім спад. Слід зазначити, що для досягнення величини максимально можливої інтенсивності сонолюмінесценції для елементів, що мають більшу енергію іонізації та більшу температуру кипіння (у металевому стані), була потрібна й більша величина інтенсивності УЗ (табл. 2). Для елементів з енергією іонізації $> 7,65$ еВ спектри сонолюмінесценції зареєстровані не були навіть при використанні УЗ інтенсивністю 20 Вт/см^2 для розчинів елементів з концентрацією близькою до насиченої (табл. 2). Крім того, не були також зареєстровані спектри сонолюмінесценції елементів з енергією іонізації $\leq 7,65$ еВ, але з температурою кипіння >2700 °С.

Останнє, ймовірно, можна пояснити наступним. Спектри сонолюмінесценції, згідно з сучасним уявленням [1, 5], утворюються внаслідок нагріву межі поділу бульбашки кавітації рідиною при виділенні енергії, що виникає при його схлопуванні. При цьому, розвивається температура близько 2700 °С, що призводить до випаровування та дисоціації елементів на атоми з подальшою появою збуджених атомів. Отже, метали з вищою температурою кипіння цим методом визначені бути не можуть. Описані процеси в загальному вигляді можна представити як $\text{MeA} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{A}$, $\text{Me}^* \leftrightarrow \text{Me} + h\nu$ [1]. При цьому величина сонолюмінесценції лужних елементів, розрахована на основі вищевикладених процесів, була значно меншою ніж отриман дослідним шляхом (табл. 3) [5].

Цікаво відзначити той факт, що спектри сонолюмінесценції були зареєстровані практично для всіх елементів визначуваних методом фотометрії полум'я (полум'я «ацетилен-повітря» і «водень-кисень») [36], що побічно підтверджує факт нагріву парогазової суміші та межі розділу бульбашки кавітації з рідиною до температури близько 2700 °С.

Таблиця 3

Вплив виду розчиненого газу на величину інтенсивності та положення максимуму спектрів сонолюмінесценції розчинів елементів (50 г/дм³)

Найменування елемента	Положення максимуму, нм			Інтенсивність сонолюмінесценції, від.од.		
	He	Ar	Xe	He	Ar	Xe
Водні розчини KCl, NaCl, BaCl ₂ , MnCl ₂ , Pb(NO ₃) ₂ , MgCl ₂						
Калій	766,5	766,5	766,6	12,7	15,2	16,7
Натрій	589,6	589,6	589,7	9,2	12,8	13,6
Барій	553,4	553,4	553,6	6,3	6,9	7,3
Марганець	369,5	369,6	369,6	2,9	3,1	3,5
Свинець	405,5	405,8	405,7	3,1	3,2	3,8
Магній	285,2	285,2	285,3	3,0	3,0	3,1
У розчини KCl, NaCl, BaCl ₂ , MnCl ₂ , MgCl ₂ введено по 30 г/дм ³ CsCl. В розчин Pb(NO ₃) ₂ введено 30 г/дм ³ CsNO ₃ .						
Калій	766,5	766,5	766,6	16,7	17,2	18,7
Натрій	589,6	589,6	589,7	12,4	16,5	17,3
Барій	553,4	553,4	553,6	8,2	9,1	9,5
Марганець	369,5	369,6	369,6	5,4	5,7	6,7
Свинець	405,5	405,8	405,7	5,8	6,3	7,1
Магній	285,2	285,2	285,3	5,8	5,9	6,1
У розчини KCl, NaCl, BaCl ₂ , MnCl ₂ , MgCl ₂ введено по 50 г/дм ³ CuCl ₂ У розчин Pb(NO ₃) ₂ введено 50 г/дм ³ Cu(NO ₃) ₂						
Калій	766,5	766,5	766,6	12,7	15,3	16,6
Натрій	589,6	589,6	589,7	9,3	12,8	13,5
Барій	553,4	553,4	553,6	6,4	6,9	7,3
Марганець	369,5	369,6	369,6	3,0	3,1	3,6
Свинець	405,5	405,8	405,7	3,1	3,3	3,8
Магній	285,2	285,2	285,3	3,0	3,0	3,2

Примітка. У таблиці наведено усереднені результати шести дослідів.

СПЕКТРИ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ЛУЖНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Найбільшу інтенсивністю сонолюмінесценції серед всіх вивчених нами елементів мали лужні метали. Причому різниця в інтенсивностях сонолюмінесценції лужних і лужноземельних елементів не виходить тільки з різниці у величинах енергій іонізації та енергій збудження атомів цих елементів (табл. 2, 4). Очевидно, це пояснюється також і наступним. Вивчення спектрів сонолюмінесценції розчинів хлоридів лужних металів показало відсутність в них смуги радикалу OH^\cdot (310-340нм), зазвичай присутньою в спектрі сонолюмінесценції води [5]. Ймовірно що дані солі гасять смугу радикала OH^\cdot унаслідок протікання реакції $\text{Me} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{Me}^\cdot + \text{OH}$, що збільшує кількість збуджених атомів металу і величину сонолюмінесценції. Отримані результати узгоджуються з даними роботи [2] по вивченню сонолюмінесценції солей рубідію та пояснюють вищу інтенсивність сонолюмінесценції лужних елементів, у порівнянні з лужноземельними (табл. 2, 4, 5). Порівняно вища інтенсивність сонолюмінесценції лужних елементів (в порівнянні з рештою елементів) та велика розподільна здатність монохроматору сонолюмінесцентного спектрометра дозволили зареєструвати окрім найбільш яскравих резонансних ліній, зазвичай використовуваних в аналізі, також і інші лінії (табл. 4). У табл. 4 наведено зареєстровані величини максимумів спектрів сонолюмінесценції лужних елементів і відповідні ним переходи електронів на різні рівні енергії, взяті з [43].

Таблиця 4

Спектри сонолюмінесценції лужних металів

Перехід	Положення максимумів елементів, нм / енергія збудження, еВ [1, 43]				
	Літій	Натрій	Калій	Рубідій	Цезій
$n^2P_{1/2} \rightarrow n^2S_{1/2}$	–	590,2 / 2,10	770,3 / 1,61	795,0 / 1,59	–
$n^2P_{3/2} \rightarrow n^2S_{1/2}$	670,6/1,85	589,7 / 2,11	766,5 / 1,62	783,7 /1,56	852,0 / 1,39
$(n+1)^2P_{1/2} \rightarrow n^2S_{1/2}$	–	330,2 / 3,75	404,1 / 3,06	420,9 /2,95	459,5 /2,70
$(n+1)^2P_{3/2} \rightarrow n^2S_{1/2}$	–	–	404,3 /3,06	420,0 /2,94	455,1 / 2,72
$(n+2)^2P_{1/2} \rightarrow n^2S_{1/2}$	–	–	–	–	389,0 /3,16

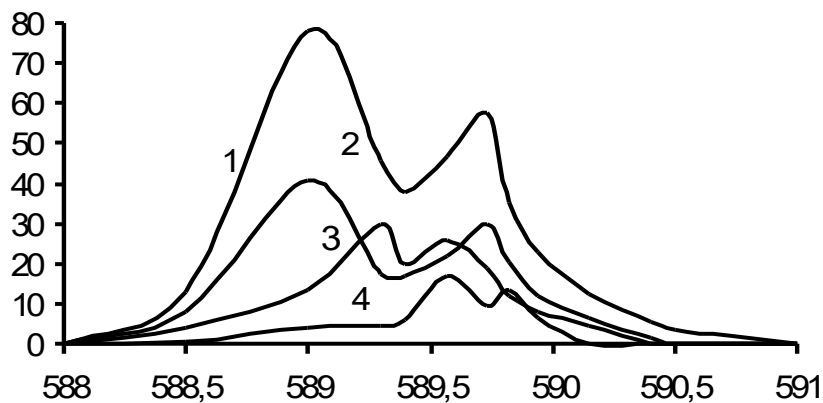


Рис. 4 Спектри сонолюмінесценції хлориду натрію:

- 1 – розчин хлориду натрію 300 г/дм³, насичений ксеноном;
- 2 – розчин хлориду натрію 150 г/дм³, насичений ксеноном;
- 3 – розчин хлориду натрію 300 г/дм³, насичений аргоном;
- 4 – розчин кухонної солі 100 г/дм³, насичений гелієм.

На спектрі сонолюмінесценції розчину хлориду натрію (рис. 4), знятому при високій роздільній здатності (ширина спектральної щілини монохроматора 0,3 нм) видно дублети, обумовлені випромінювальними переходами $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ та $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ [1, 43].

При зміні виду газу, яким насичували пробу, змінювалося положення дублету натрію (рис. 4). При збільшенні ширини спектральної щілини монохроматора більше 0,3 нм спостерігалось взаємне перекривання дублету та поява однієї спектральної лінії, при цьому висота спектру дещо зростала. Спектри сонолюмінесценції рубідію та калію, зняті при високому дозволі (ширина спектральної щілини монохроматора – 0,6 нм) також схожі на дублети, відповідні переходам для калію $4^2P_{3/2} \rightarrow 4^2S_{1/2}$ та $4^2P_{1/2} \rightarrow 4^2S_{1/2}$ і для рубідію $5^2P_{3/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ та $5^2P_{1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ (табл. 4).

Інтенсивність сонолюмінесценції цезію з усіх вивчених елементів максимальна, що пов'язане з найменшими з усіх вивчених лужних елементів температурою кипіння та енергією збудження [43], у зв'язку з чим, зареєстровано декілька ліній цезію (табл. 4).

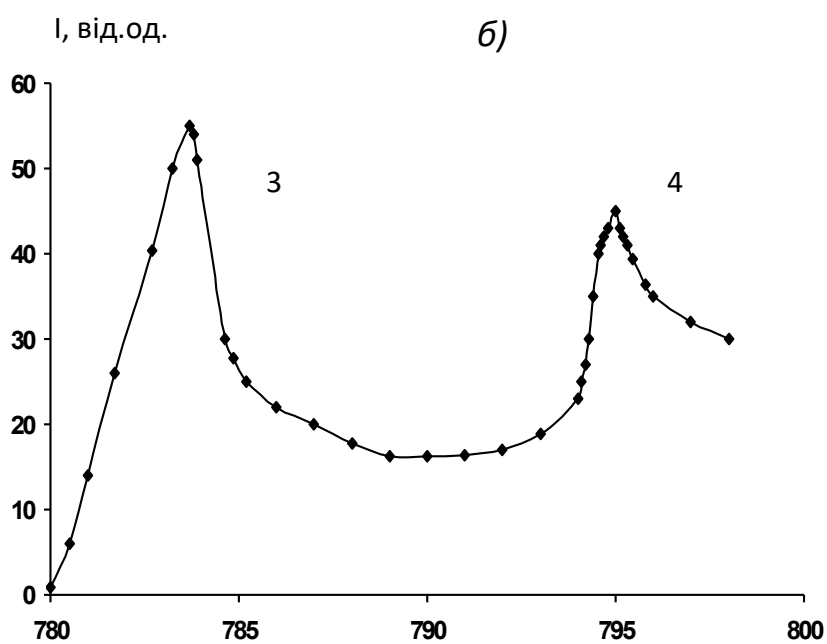
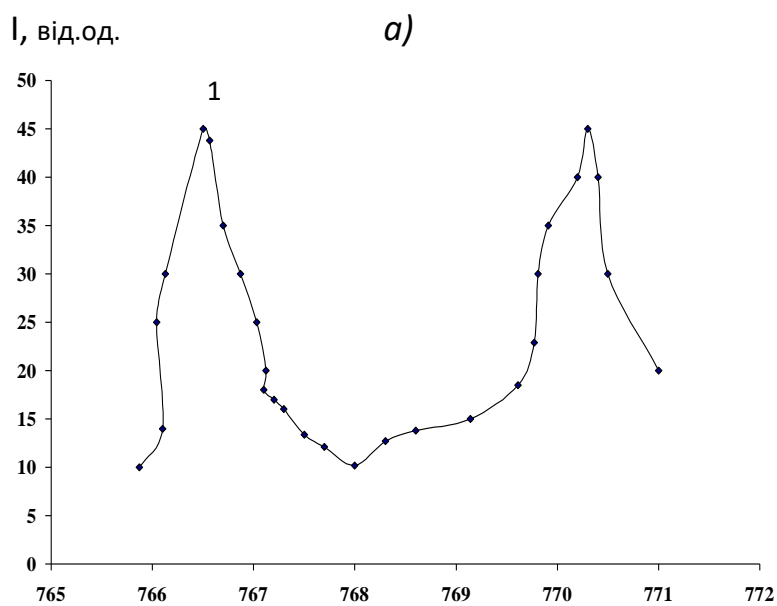


Рис. 5 Спектри сонолюмінесценції водних розчинів хлориду калію (а) і хлориду рубідію (б) (150 г/л) в атмосфері ксенону

1 – 766,5 нм ($4^2P_{3/2} \rightarrow 4^2S_{1/2}$); 2 – 770,3 нм ($4^2P_{1/2} \rightarrow 4^2S_{1/2}$) – калій
 3 – 783,7 нм ($5^2P_{3/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$); 4 – 795 нм ($5^2P_{1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$) – рубідій

Найбільшу інтенсивність має резонансна лінія 852,0 нм, що відповідає переходу $6^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ (енергія збудження 1,39–1,46 еВ [43]), менші інтенсивності мають лінії 459,5 нм, перехід – $(6+1)^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ (енергія збудження 2,70 еВ [36]); і 455,1 нм, перехід – $(6+1)^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ (енергія збудження 2,73 еВ [43]).

Інтенсивність сонолюмінесценції літію з усіх лужних елементів мінімальна, що пов'язане з найбільшою з усіх лужних металів температурою кипіння та енергією збудження [43], у зв'язку з чим, зареєстрована тільки резонансна лінія літію при 670 нм (табл. 4, рис. 6).

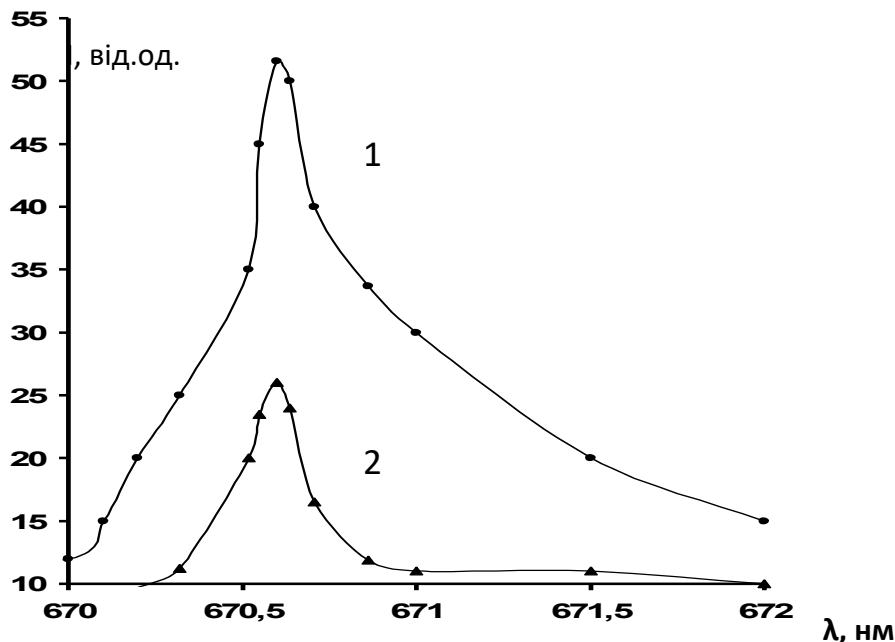


Рис. 6 Спектр сонолюмінесценції водного розчину хлориду літію в атмосфері ксенону $\{670,6 \text{ нм } (2^2P_{3/2} \rightarrow 2^2S_{1/2})\}$

1 – розчину хлориду літію 200 г/л, 2 – розчину хлориду літію – 100 г/л.

Таким чином, в спектрах сонолюмінесценції лужних елементів наведено лише лінії, які відповідають електронним переходам в атомах (табл. 4) [43]. Незважаючи на використання апаратури, що дозволяє знімати спектри в далекій ультрафіолетовій області, ліній іонів лужних елементів нам зареєструвати не вдалося, що пов'язане, очевидно, з великою енергією їх збудження [43].

СПЕКТРИ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Енергії збудження ліній лужноземельних елементів значно вищі, ніж у лужних і складають більше 2,24 еВ при температурах кипіння металів більше 1300 °С [1, 43], що дозволяє зареєструвати тільки резонансні лінії атомів цих елементів (табл. 5). На відміну від лужних металів, вдалося зареєструвати також і досить-таки яскраві лінії йонів металів для стронцію та барію (табл. 5, рис. 7, 8).

Таблиця 5

Спектри солюмінесценції лужноземельних металів

Перехід	Положення максимумів елементів, нм / енергія збудження, еВ [1, 43]			
	Стронцій	Барій	Кальцій	Магній
Резонансні лінії атомів: $n^1P \rightarrow n^2S_0$	461,9/2,69	553,4 / 2,24	422,7 / 2,93	285,2 / 4,34
Лінії йонів: $n^2P_{1/2} \rightarrow n^2S_{1/2}$	421,4 / 2,94	493,7 / 2,51	–	–
$n^2P_{3/2} \rightarrow n^2S_{1/2}$	–	455,9 / 2,65	–	–

Примітка.

Спектри солюмінесценції знімали при частоті УЗ 45 кГц, інтенсивності 10 Вт/см² при ширині спектральної щілини монохроматору 0,7 нм. Розчин насичували ксеноном.

Концентрація хлоридів стронцію, барію, кальцію і магнію – 200 г/л.

Лінії йонів стронцію мають практично таку ж інтенсивність, як і лінії атомів, тому вони можуть також використовуватися в солюмінесцентній спектроскопії. У спектрі солюмінесценції барію більшу яскравість мають резонансні лінії атомів, що відповідають електронному переходу $6^1P \rightarrow 6^2S_0$ (табл. 5, рис. 8).

З використанням запропонованого методу розроблено методики визначення всіх вивчених елементів в розчинах кухонної солі та водних розчинах елементів (табл. 6). Правильність методик перевірено методом «введено-знайдено», а також аналізом тих же проб атомно-абсорбційним методом (табл. 6). При визначенні високих концентрацій елементів ≥ 30 г/дм³ запропонований метод аналізу забезпечує отримання результатів з кращими метрологічними характеристиками, порівняно з атомно-абсорбційним методом через відсутність необхідності розбавлення проби (табл. 6).

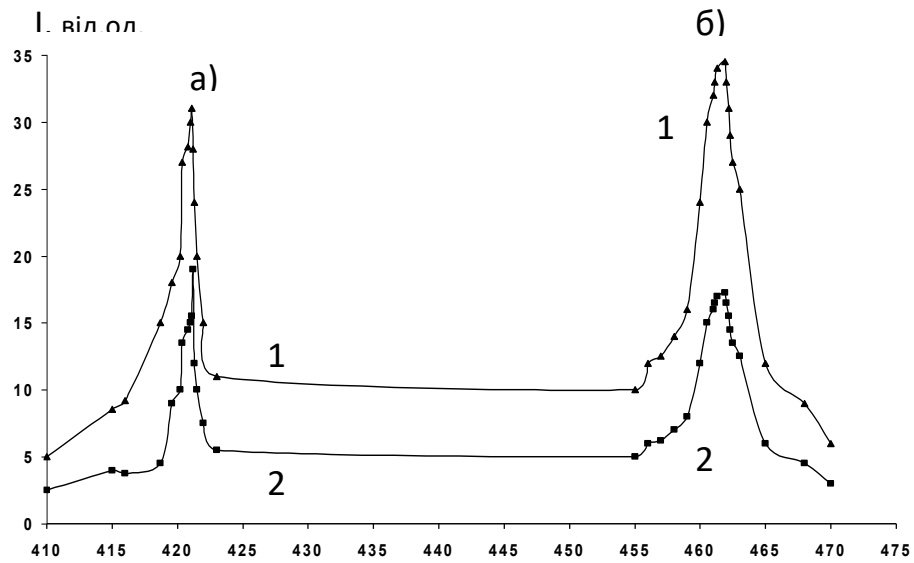


Рис.7. Спектр солюмінесценції водного розчину хлориду стронцію

1 – розчин хлориду стронцію 200 г/л,

2 – розчин хлориду стронцію – 100 г/л;

а) лінії іонів стронцію 421, 4 нм $5^2P_{1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$;

б) лінії атомів стронцію 461, 9 нм $5^1P \rightarrow 5^2S_0$

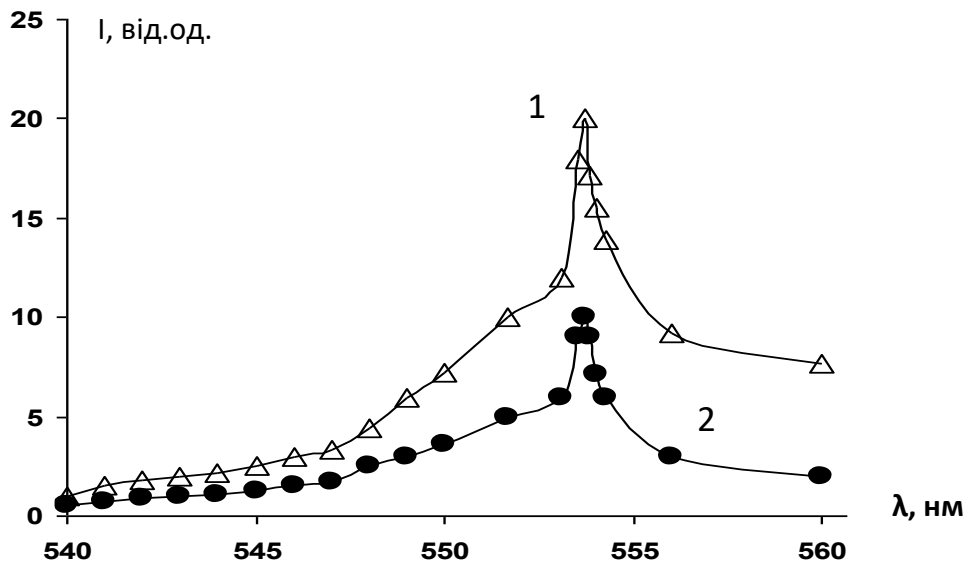


Рис. 8. Спектр солюмінесценції водного розчину хлориду барію

{553,4 нм $6^1P \rightarrow 6^2S_0$ };

1 – розчин хлориду барію 150 г/л,

2 – розчин хлориду барію – 75 г/л

Таблиця 6

Результати аналізу розчинів солей елементів

Елемент	Введено, г/л	Знайдено, г/л ($n = 6$)							
		Сонолюмінесцентним методом						Атомно- абсорбційним методом [1]	
		УЗ 22 кГц		УЗ 1 МГц		УЗ 1МГц+22кГц		x	S_r
		x	S_r	x	S_r	x	S_r		
Цезій	5	4,7	0,10	-	-	4,8	0,06	5,0	0,01
	10	9,4	0,07	9,0	0,08	9,8	0,05	10,1	0,03
	30	29,6	0,06	29,8	0,07	29,5	0,04	29,3	0,08
	50	49,2	0,05	49,7	0,05	49,3	0,05	46,6	0,09
	200	192,3	0,02	196,5	0,01	190,2	0,06	180,1	0,12
Рубідій	5	4,1	0,08	-	-	4,9	0,06	5,0	0,02
	10	9,2	0,07	-	-	-	0,05	9,7	0,04
	30	29,0	0,07	29,5	0,05	29,3	0,03	28,0	0,09
	50	48,7	0,05	49,8	0,01	49,1	0,02	45,7	0,10
Барій	5	-	-	-	-	9,1	0,07	5,0	0,02
	10	9,0	0,12	-	-	9,7	0,05	10,8	0,04
	30	29,1	0,08	31,2	0,02	30,1	0,03	28,3	0,09
	50	49,0	0,02	49,9	0,01	48,8	0,02	45,6	0,10
Свинець	10	-	-	-	-	8,9	0,10	10,0	0,02
	50	49,0	0,12	43,5	0,07	49,7	0,04	47,8	0,04
	100	90,6	0,05	95,2	0,01	100,1	0,03	94,3	0,01
Срібло	10	-	-	-	-	9,7	0,07	10,2	0,02
	50	48,8	0,08	45,9	0,09	50,7	0,05	47,8	0,09
	100	93,1	0,04	101,5	0,03	100,1	0,07	92,3	0,01
Хром	10	-	-	-	-	9,7	0,07	10,2	0,02
	50	49,1	0,08	49,2	0,08	50,1	0,04	50,8	0,09
	100	95,3	0,06	100,2	0,02	105,1	0,08	92,3	0,09

Продовження табл. 6

Елемент	Введено, г/л	Знайдено, г/л ($n = 6$)							
		Сонолюмінесцентним методом						Атомно-абсорбційним методом [1]	
		УЗ 22 кГц		УЗ 1 МГц		УЗ 1МГц+22кГц		x	S_r
		x	S_r	x	S_r	x	S_r		
Марганець	10	-	-	-	-	9,7	0,07	10,2	0,02
	50	47,9	0,08	46,6	0,08	50,2	0,05	51,9	0,09
	80	81,1	0,05	81,2	0,04	80,9	0,07	78,3	0,01
Індій	10	-	-	-	-	9,0	0,10	10,9	0,03
	50	48,1	0,09	-	-	50,7	0,05	45,4	0,09
	100	94,2	0,04	100,8	0,02	102,1	0,07	92,3	0,01
Галій	10	-	-	-	-	9,7	0,07	10,2	0,02
	50	48,8	0,08	-	-	50,7	0,05	43,9	0,09
	100	99,1	0,04	100,5	0,05	100,1	0,07	92,3	0,10
Натрій*	0	28,9	0,05	28,0	0,06	29,1	0,03	29,5	0,07
	5	33,1	0,05	32,7	0,06	50,7	0,04	39,8	0,09
	10	39,1	0,04	40,5	0,02	38,1	0,08	38,3	0,09
Літій*	0	-	-	-	-	2,5	0,08	2,3	0,01
	5	5,6	0,09	-	-	7,7	0,06	7,4	0,02
	50	50,1	0,05	49,3	0,03	51,4	0,05	48,6	0,09
Кальцій*	0	-	-	-	-	-	-	1,2	0,01
	5	5,8	0,08	5,0	0,09	5,2	0,05	6,8	0,04
	30	33,1	0,04	31,5	0,04	30,3	0,06	31,3	0,10
Стронцій*	0	-	-	-	-	2,8	0,07	2,5	0,01
	10	9,5	0,07	-	-	9,8	0,04	12,8	0,05
	30	33,2	0,06	31,5	0,08	32,1	0,04	32,3	0,08

Примітка. * Аналізували розсіл Слов'янського родовища.

Методика визначення елементів методом сонолюмінесцентної спектроскопії у водах і водних розчинах.

Наважку продукту від 50,0 до 200,0 г (залежно від розчинності солі у воді та вмісту елементів, які визначатимуть) розчиняють в бідистильованій воді. Розбавляють водою до 500 см³, вводять 30 г/дм³ цезію у вигляді хлориду або нітрату (при визначенні свинцю та срібла).

Отриманий розчин вводять в реактор, насичують аргоном протягом 0,5 год 20 см³/хв та діють УЗ частотою 44 кГц. При цьому, подачу газу не припиняють. Настроюють сонолюмінесцентний спектрометр на аналітичні лінії у відповідності з табл. 2 та визначають вміст кожного елементу. При аналізі вод беруть 500 см³ і далі поступають так, як описано вище.

4. ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ СОНОЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Метод аналізу, заснований на використанні сонолюмінесценції, запропоновано назвати – *сонолюмінесцентна спектроскопія*.

Спектри сонолюмінесценції більшості елементів складаються з резонансних ліній атомів, лінії іонів зареєстровані лише у стронцію та барію, молекулярна смуга знайдена у марганцю.

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів, як нами було експериментально встановлено пропорційна їх концентрації:

$$I_{сон} = K \cdot C, \quad (1)$$

де K – коефіцієнт пропорційності, залежний від параметрів УЗ і природи речовини.

Інтенсивність сонолюмінесценції елементів визначається кількістю квантів, які випромінюються одиницею об'єму [1, 4]:

$$I_{сон} = K_1 \cdot N_{сон}, \quad (2)$$

де $N_{сон}$ – кількість квантів сонолюмінесценції.

Виразимо $N_{сон}$ через [2]:

$$N_{сон} = A_{ji} \cdot N_j, \quad (3)$$

де A_{ji} – імовірність спонтанного випромінювання (інтегральний коефіцієнт Ейнштейна);

N_j – число збуджених частинок (атомів, молекул, іонів).

У зв'язку з наявністю кавітаційної бульбашки термічної рівноваги [2], можна визначити кількість збуджених частинок за формулою Больцмана [31]:

$$N_j = N_0 \cdot (g_m / g_0) \cdot e^{-(E_m / kT)}, \quad (4)$$

де N_0 – число атомів в основному стані,

k – постійна Больцмана;

T – середня температура всередині бульбашки кавітації, К;

g_m та g_0 – статистичні ваги рівня з енергією E_m та основного рівня;

E_m – енергія атома у збудженому стані, відлічена від основного рівня.

Таким чином, інтенсивність сонолюмінесценції буде:

$$I_{con} = A_{ji} \cdot N_0 \cdot h \cdot \nu \cdot (g_m/g_0) \cdot e^{-E_m/kT} \quad (5)$$

З цієї формули видно, що, як і в разі фотометрії полум'я [44], чинниками, що визначають інтенсивність сонолюмінесценції при постійній концентрації збуджених атомів, є температура всередині бульбашки і в прилеглому до неї просторі й енергія збудження рівня, оскільки величини A_{ji} , h , ν є величинами одного порядку для більшості переходів [44]. Як видно з експериментальних даних, наведених в табл. 2, температура кипіння металу елемента, що визначається, і енергія збудження рівня визначають інтенсивність сонолюмінесценції та чутливість аналізу.

Сонолюмінесцентна спектроскопія – це метод визначення середніх і високих концентрацій (від 5-10 г/л до насиченої) металів з енергією іонізації $\leq 7,65\text{eV}$ і температурою кипіння $\leq 2700^\circ\text{C}$ у водах і водних розчинах. Величина аналітичного сигналу може бути збільшена при введенні розчин аналізованої проби солі легкоіонізованого елемента, зокрема цезію ≥ 30 г/л. Крім того, величина аналітичного сигналу може бути збільшена в 5–10 разів при використанні одночасної дії УЗ високої та низької частот, що пояснюється зміною характеру протікання кавітації, яка виражається в збільшенні кількості малих сферичних бульбашок в порівнянні з великими деформаційними бульбашками. При цьому величина чутливості визначення елементів методом сонолюмінесцентної спектроскопії складає 1 г/л і більше.

Причина низької чутливості методу полягає, на нашу думку, в наступному: сонолюмінесценція може виникати всередині бульбашки і в прилеглому до неї просторі товщиною 10^{-5} см, внаслідок кавітаційних явищ. При цьому, навіть при високих інтенсивностях УЗ, частка сумарного об'єму бульбашок від об'єму області кавітації не перевищує 0,001 [1, 2]. Крім того, перетворення поглиненої енергії УЗ на енергію випромінювання характеризується енергетичним виходом, що має вплив на величину інтенсивності сонолюмінесценції.

$$V_{en} = E_{con}/E_{ногл.} \quad (6)$$

Оскільки сонолюмінесценція є окремим випадком люмінесценції, то

енергію сонолюмінесценції – $E_{сон}$, можна представити як добуток енергії одного фотона на кількість фотонів (Φ), що випромінюються зі всієї області кавітації [45]:

$$E_{сон} = E_{\phi} \cdot \Phi, \text{ Вт} \quad (7)$$

Енергія фотона пропорційна частоті або обернено пропорційна довжині хвилі [2]:

$$E_{\phi} = h \cdot \nu = h \cdot (c/\lambda), \quad (8)$$

де c – швидкість світла.

Згідно [2], середня кількість фотонів випромінених з області кавітації площею 1 см^2 складає $6 \cdot 10^9$ фотонів/с.

Отже, енергія сонолюмінесценції окремого елемента, зокрема цезію (довжина хвилі 852 нм), складе $E_{сон} = 6 \cdot 10^9 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / (852 \cdot 10^{-9}) = 0,140 \cdot 10^{-8}$ Вт. При потужності УЗ в 10 Вт, енергетичний вихід сонолюмінесценції складе:

$$V_{ен} = E_{сон} / E_{погл} = 1,40 \cdot 10^{-10} \quad (9)$$

Це мала величина, акустичний енергетичний вихід в середньому складає близько 10^{-3} .

Таким чином, низька чутливість сонолюмінесцентної спектроскопії пояснюється: низьким енергетичним виходом сонолюмінесценції; незначною часткою сумарного об'єму бульбашок від об'єму області кавітації (не більше 0,001).

5. СЕЛЕКТИВНІСТЬ МЕТОДУ «СОНОЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ»

У табл. 7 наведено результати досліджень по вивченню впливу складу матриці на визначення елементів методом сонолюмінесцентної спектроскопії. Для цього визначали $\Delta A = A/A^*$ – відношення величини аналітичного сигналу елемента у водному розчині 20 г/л (A) до величини аналітичного сигналу цього ж елемента в розчині, який містить 50 г/л хлориду (або нітрату) іншого елемента (A^*) (табл. 7); а також $\Delta A^* = A^{Cs} / A^{Cs+Me}$ – відношення величини аналітичного сигналу елемента у водному розчині 20 г/л, що містить 30 г/л хлориду або нітрату цезію (A^{Cs}) до величини аналітичного сигналу цього ж елемента в розчині, який містить 30 г/л хлориду або нітрату цезію і 50 г/л хлориду (або нітрату) іншого елемента (табл. 7). Величина аналітичного сигналу кожного елемента, крім цезію, збільшується у присутності солі елемента, який легше іонізується, ніж той, що визначають, $\Delta A > 1,00$ (табл. 7). В

основі цього ефекту лежать ті ж явища, що і в матричному ефекті методу фотометрії полум'я, тому введення в аналізований розчин хлориду або нітрату цезію в кількості 30 г/л призводить до повного зникнення матричних впливів $\Delta A^* = 1,00$ (табл. 7).

Таблиця 7

Діапазон концентрацій, що визначаються, та селективність методу сонолюмінесцентної спектроскопії

Елемент	Діапазон** визначуваних концентрацій, г/л		$\Delta A/\Delta A^*$														
	22 кГц	22 кГц + 1 МГц	Cs	Rb	K	Na	Ba	Li	Sr	In	Ga	Ca	Tl	Cr	Pb	Mn	Ag
Cs	5–1200	0,5–600	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Rb	5-600	0,5–250	<u>1,07</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
K	5-160	1–100	<u>1,10</u> 1,00	<u>1,03</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
Na	5-150	1–100	<u>1,28</u> 1,00	<u>1,18</u> 1,00	<u>1,11</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
Ba	10-200	1–100	<u>1,31</u> 1,00	<u>1,25</u> 1,00	<u>1,19</u> 1,00	<u>1,06</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
Li	10-200	1-150	<u>1,37</u> 1,00	<u>1,29</u> 1,00	<u>1,24</u> 1,00	<u>1,05</u> 1,00	<u>1,03</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
Sr	10-250	1–100	<u>1,43</u> 1,00	<u>1,36</u> 1,00	<u>1,31</u> 1,00	<u>1,10</u> 1,00	<u>1,08</u> 1,00	<u>1,05</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
In	50-200	2–100	<u>1,47</u> 1,00	<u>1,39</u> 1,00	<u>1,32</u> 1,00	<u>1,12</u> 1,00	<u>1,09</u> 1,00	<u>1,06</u> 1,00	<u>1,02</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
Tl	50-200	2–100	<u>1,51</u> 1,00	<u>1,41</u> 1,00	<u>1,35</u> 1,00	<u>1,18</u> 1,00	<u>1,16</u> 1,00	<u>1,12</u> 1,00	<u>1,07</u> 1,00	<u>1,04</u> 1,00	<u>1,01</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00

Cr	50-200	2-100	<u>1,75</u> 1,00	<u>1,62</u> 1,00	<u>1,57</u> 1,00	<u>1,32</u> 1,00	<u>1,27</u> 1,00	<u>1,24</u> 1,00	<u>1,20</u> 1,00	<u>1,17</u> 1,00	<u>1,12</u> 1,00	<u>1,10</u> 1,00	<u>1,08</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
Pb	50-300	2-120	<u>1,85</u> 1,00	<u>1,77</u> 1,00	<u>1,70</u> 1,00	<u>1,44</u> 1,00	<u>1,41</u> 1,00	<u>1,38</u> 1,00	<u>1,30</u> 1,00	<u>1,28</u> 1,00	<u>1,24</u> 1,00	<u>1,22</u> 1,00	<u>1,19</u> 1,00	<u>1,08</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
Mn	50-200	2-120	<u>1,91</u> 1,00	<u>1,78</u> 1,00	<u>1,72</u> 1,00	<u>1,45</u> 1,00	<u>1,39</u> 1,00	<u>1,34</u> 1,00	<u>1,28</u> 1,00	<u>1,24</u> 1,00	<u>1,21</u> 1,00	<u>1,19</u> 1,00	<u>1,16</u> 1,00	<u>1,07</u> 1,00	<u>1,01</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
Ag	50-1100	1-500	<u>1,95</u> 1,00	<u>1,81</u> 1,00	<u>1,75</u> 1,00	<u>1,48</u> 1,00	<u>1,45</u> 1,00	<u>1,41</u> 1,00	<u>1,33</u> 1,00	<u>1,30</u> 1,00	<u>1,26</u> 1,00	<u>1,25</u> 1,00	<u>1,23</u> 1,00	<u>1,12</u> 1,00	<u>1,02</u> 1,00	<u>1,01</u> 1,00	<u>1,00</u> 1,00
Mg	10-100	1-100	<u>1,99</u> 1,00	<u>1,83</u> 1,00	<u>1,76</u> 1,00	<u>1,49</u> 1,00	<u>1,47</u> 1,00	<u>1,43</u> 1,00	<u>1,35</u> 1,00	<u>1,32</u> 1,00	<u>1,28</u> 1,00	<u>1,26</u> 1,00	<u>1,24</u> 1,00	<u>1,14</u> 1,00	<u>1,03</u> 1,00	<u>1,02</u> 1,00	<u>1,01</u> 1,00

Примітка. ** Діапазон визначуваних концентрацій встановлювали по водних розчинах найбільш розчинних елементів ΔA – відношення величини аналітичного сигналу елементу у воді (20 г/л) до величини аналітичного сигналу в розчині, що утримує 50 г/л хлориду(чи нітрату) іншого елементу (наведений в таблиці); ΔA^* – відношення величини аналітичного сигналу елементу в розчині хлориду цезію 30 г/л до величини аналітичного сигналу в розчині, що містить 50 г/л хлориду іншого елементу (приведено в табл.) і солі цезію 30 г/л. У всіх дослідах використовували нітрати срібла і свинцю, а ΔA і ΔA^* визначали з використанням розчинів нітратів елементів (30 г/л).

ЛІТЕРАТУРА

1. Oleg Yurchenko, Alexander Baklanov, Tatyana Chernozhuk. Chemical applications of ultrasound. On the use of ultrasound in the analyses and technology of brines and sodium chloride solutions. Lambert academic publishing – 2021.– 185 p.
2. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция.– М.: Химия, 1986.– 288 с.
3. Liu Van, Li Guo-yuan Developing a new spectroscopy analytical method – sonoluminescence // Spectroscopy and spectral analysis. – 2002.–V. 22.–N 6.–P. 1030–1032.
4. Сонолюмінесценція в хімічному аналізі: монографія / О.І. Юрченко, Л.В. Бакланова, Т.В. Черножук, О.М. Бакланов. Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2016.– 112 с.
5. Бакланов А.Н. Использование спектров сонолюминесценции элементов в аналитической химии // Вопр. химии и химтехнологии.– 2003.– № 3. – С. 13-18.
6. Юрченко О.И., Черножук Т.В., Бакланов А.Н., Кравченко А.А. Анализ воды и донных отложений реки Тигр (Ирак) с использованием ультразвуковой обработки, неионных поверхностно-активных веществ и β -дикетонатов металлов в качестве стандартных образцов состава // J. Chemistry and Technologies.-2021.– V. 29, № 2.– P. 325-331.
7. Asher R.S. Ultrasonics in chemical analysis // Ultrasonics.–2017.– Vol.25, №1.– P. 17–19.
8. Юрченко О.І., Бакланов О.М., Черножук Т.В. Двочастотний ультразвук в підготовці проб природних розсолів для визначення меркурію абсорбцією «холодної пари» // Вісник Харківського національного університету. – 2018.– серія "Хімія", вип. 30 (53), – С. 58-66.
9. Yurchenko O.I., Kalinenko O.S., Baklanov A.N., Baklanova L.V. Ultrasound in the determination of lead, copper and cadmium in the sugar and products on its basis. ISJ Theoretical & Applied Science – 2016. – 01 (33): 158-163.
10. Yurchenko, O. I., Chernozhuk, T. V., Kravchenko, O. A., Baklanov, A. N. Atomic absorption determination of Cadmium in sunflower oil. ISJ Theoretical & Applied Science.– 2021. – 05 (97) – P. 467-472.
11. Yurchenko Oleg, Kalinenko Olga, Baklanov Oleksandr The use of ultrasound for obtaining pharmaceutical grade sodium chloride // Chemistry and chemical technology.–2016. – Vol. 10, No. 3. – P. 337-341.

12. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. – Днепропетровск: изд-во Днепропетровского университета, 2001. – 264 с.
13. Yurchenko, O. I., Chernozhuk, T. V., Baklanov, A. N., Kravchenko, O. A. An analysis of brines for chromium content by spectrophotometric method using coprecipitation concentration. ISJ Theoretical & Applied Science. – 2021. – 03 (95). –С. 23-29.
14. Юрченко О.И., Бакланов А.Н., Черножук Т.В. Использование ультразвука при электротермическом атомно-абсорбционном анализе хлебопродуктов на токсичные элементы // Вісник Хар. нац. ун-ту – 2017. – Вип. 28(51). – С. 73-79.
15. Бакланов А.Н., Авдеенко А.П., Евграфова Н.И. Ультразвуковое разрушение комплексов металлов с органическими веществами, содержащимися в минерализованных водах, рассолах и растворах поваренной соли // Журн. аналит. химии. –2007.– Т.62, №6.–С 575-582.
16. Yurchenko O.I., Baklanov A.N., Belova E.A., Kalinenko O.S., Baklanova L.V. Ultrasound to intensify of food dry mineralization by the oxidants in vapor form. ISJ Theoretical & Applied Science. – 2015.– 07 (27).– P. 122-129.
17. Юрченко О.И., Каліненко О.С., Бакланова Л.В., Бакланов О.М. Спосіб мінералізації харчових продуктів для визначення свинцю та кадмію. Патент України на корисну модель № 106187. Опубл. 25.04.2016, бюл. № 8/2016
18. Liu Van, Chinece J. Use sonoluminesce in medical detection // Spectroscopy Lab. – 2001.-V. 18.-N 1.-P. 75–78.
19. Основы физики и техники ультразвука / Б.А.Агранат, М.Н.Дубровин, Н.Н. Хавский, Г.И. Эскин. – М.: Высш. шк., 1987–352 с.
20. Химия и ультразвук / Т. Мейсон, Дж. Линдли, Р.Девидсон и др.– М.: Мир, 1993.– 191 с.
21. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл.ред. И.П. Голямина – М.: Сов.энцикл., 1979.– 400 с.
22. Маргулис М.А. Основы звукохимии: Учеб. пособие для вузов.– М.: Высш.шк., 1984.– 272с.
23. Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л. Ультразвук в процессах окисления органических соединений. Л.: Изд-во при Львов. ун-те изд. объединения "Вища школа",– 1987. – 120 с.
24. Taylor K.J., Jarman P.D. Ultrasonic sonolumination // Austral. J.Phy.– 1970.– Vol. 29, № 2.– P. 319–323.

25. Segal C.M., Steer R.P., Sutherland R.G., Verral R.E. The sonoluminescence of water // *J. Phys. Chem.* – 1979. – V. 70. – N 6. – P. 2242–2248.
26. Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф. Исследование динамики схлопывания кавитационных пузырьков. Результаты численного интегрирования уравнений динамики с учетом теплообмена // *Журн. физ. химии.* – 1982. – Т. 56, № 5. – С. 875–879.
27. Barber V.P., Wu C.C. Sonoluminescence of alkali metals // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 72. – N 3. – P. 1380–1383.
28. Komatsu M., Ohira M., Susaki S. Determination of cobalt in water // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1986. – V. 59, № 12. – P. 1849–1854.
29. Корнеев Ю.А., Коршунов А.П., Клименко Б.Н. Сонолюминесценция как мера акустической кавитации в жидкостях // *Теоретические и методические основы биохемилюминесценции.* – М., 1986. – С. 88–91.
30. Сонолюминесценция, возникающая при гидродинамической кавитации. 1. Основные закономерности процесса / В.С. Вербанов, М.А. Маргулис, С.В. Демин и др. // *Журн. физической химии.* – 1990. – Т. 64, № 12. – С. 3357–3361.
31. Энергетический выход сонолюминесценции при кавитации в потоке / М.А. Маргулис, Ю.А. Корнеев, С.В. Демин и др. // *Журн. физической химии.* – 1994. – Т. 68, № 5. – С. 919–922.
32. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Сонолюминесцентная спектрофотометрия в определении щелочных и щелочноземельных элементов в воде и растворах хлоридов щелочных металлов // *Вопросы химии и химтехнологии.* – 2000. – № 1. – С. 98–101.
33. Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А. Сонолюминесцентная спектрофотометрия. Возможности метода. Перспективы использования в аналитической химии // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* – 2001. – Т. 44, № 2. – С. 59–63.
34. Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А. Использование высокочастотного ультразвука в сонолюминесцентной спектрофотометрии. Усиление аналитического сигнала // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* – 2001. – Т. 44, № 6. – С. 45–51.
35. Бакланова Е.А., Чмиленко Ф.А. Сонолюминесцентная спектроскопия // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* – 2005. – № 1. – С. 1–6.
36. Чмиленко Ф.А., Бакланова Е.А. Сонолюминесцентный контроль содержания теплоносителей в галургии и энергетике // *Вопросы химии и химтехнологии.* – 2006. – № 6. – С. 27–30.

37. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Определение щелочных и щелочноземельных элементов с использованием сонолюминесценции // Журн. аналит. химии.– 2000.–Т. 55, № 12.– С. 1281-1284.
38. Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А. Использование эффекта тушения сонолюминесценции в аналитической химии // Вопросы химии и химтехнологии.–2002.–№ 4.–С.10-16.
39. Сонолюминесцентная спектроскопия как новый перспективный метод анализа / О.И. Юрченко, О.С. Калиненко, А.Н. Бакланов, Е.А. Белова // Журнал прикладной спектроскопии.– 2016.–Т. 83, № 1. – С.118-126
40. Analytical Signal Amplification Technologies In Sonoluminescence Spectroscopy By Double-Frequency Ultrasound / O.M. Baklanov, O.I. Yurchenko, T.V. Chernozhuk, O.A.Kravchenko // Methods and objects of chemical analysis. – 2018. – 13(3). – p. 103-109.
41. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Образование пероксида водорода при воздействии ультразвука на растворы хлорида натрия и поваренной соли // Вопр. химии и химтехнологии. – 2001.–№ 2.– С.22-25.
- 42 Юрченко О.І., Бакланов О.М., Черножук Т.В. Спосіб визначення кількості поглиненої звукохімічноактивної енергії ультразвуку у розчинах хлориду натрію та кухонної солі. Патент України на корисну модель № 114402. Опубл. 10.03.2017, бюл. № 5/2017.
43. Волков А.И., Жарский И.М. справочник по общей и неорганической химии.– М.: из-во Букмастер, 2013.– 224 с.
44. Полуэктов, Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н. С. Полуэктов . – 2-е изд. перераб. и доп . – М.: Химия, 1967. – 307 с.
45. Маргулис М.А. Экспериментальное исследование зависимости скорости звукохимических реакций и потока сонолюминесценции от интенсивности ультразвуковых волн // Журн. физ. химии.–1978.–Т.32, №3.– С.601–604.

CHAPTER 13

МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ БАРІЮ, ЩО ПРОЯВЛЯЮТЬ КОЛОСАЛЬНУ ДІЕЛЕКТРИЧНУ ПРОНИКНІСТЬ ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Плутенко Т.О. , В'юнов О.І. , Янчевський О.З., Федорчук О.П., Білоус А.Г.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
м. Київ

Оксидні матеріали зі структурою перовськіту, які проявляють колосальну (вище 1000) діелектричну проникність в широкому частотному і температурному діапазонах, привертають значну увагу завдяки перспективам їх застосування при створенні накопичувачів енергії. Високоємні конденсатори мають малий час розрядження (мікросекунди) та дають змогу генерувати імпульси великої потужності. Це важливо при створенні медичних дефібриляторів, лазерів для дослідження атмосфери та електромагнітних систем, в яких тривалий вхідний сигнал з низькою потужністю перетворюється у потужний імпульс [1–4]. Останнім часом великий попит на високоємні діелектричні конденсатори створили нові технічні продукти, пов'язані з відновлювальною енергетикою (гібридні електромобілі, фотоелектричні мережі тощо), в яких відбувається перетворення зібраного/накопиченого постійного струму в енергію змінного струму [5, 6].

Водночас, високотемпературні діелектричні конденсаторні матеріали зі стабільною діелектричною проникністю у температурному інтервалі 50–300°C мають ряд використань, де вони є незамінними: гібридні електромобілі, авіаційна промисловість [7], розвідки нафти та газу [8], аерокосмічні системи [9], рушійні системи високої потужності [8]. Тому розробка високотемпературних діелектричних конденсаторів є актуальною задачею.

Традиційно для виготовлення конденсаторів з високою питомою ємністю використовують сегнетоелектричні матеріали на основі BaTiO₃, що характеризуються аномаліями властивостей і високими значеннями діелектричної проникності в області фазового переходу [10, 11]. В результаті виникнення спонтанної поляризації в таких матеріалах при температурах нижче температури фазового переходу виникають спонтанні

деформації і знижується симетрія ґратки. При підвищенні температури відбувається сегнетоелектричний фазовий перехід, який супроводжується зникненням спонтанної поляризації і підвищенням симетрії кристала. Температуру фазового переходу називають температурою Кюрі T_C . В елементарній комірці перовськіту $BaTiO_3$ іони барію займають вершини кубів, іони кисню розміщуються в центрах граней куба, а іон титану – усередині комірки (рис. 1). Даний структурний тип характеризується тривимірним каркасом з октаедрів TiO_6 , де атоми Ti знаходяться в центрі октаедра з 6 атомів O . Киснево-титанові октаедри з'єднуються один з одним вершинами. У порожнинах між октаедрами розташовуються великі катіони Ba , з координаційним числом 12. Температура Кюрі в титанаті барію становить $120\text{ }^\circ\text{C}$.

При температурах вище $120\text{ }^\circ\text{C}$ $BaTiO_3$ є кубічним з просторовою групою $Pm\bar{3}m$, а при охолодженні в результаті фазового переходу у напрямку осі четвертого порядку відбувається зміщення іонів Ti^{4+} на 0.12 \AA від центру куба в напрямку до одного з іонів кисню, а іонів Ba^{2+} на відстань 0.06 \AA , що обумовлює виникнення тетрагональної структури з просторовою групою симетрії $P4mm$ ($a = 3.99\text{ \AA}$, $c = 4.03\text{ \AA}$) (Рис. 1).

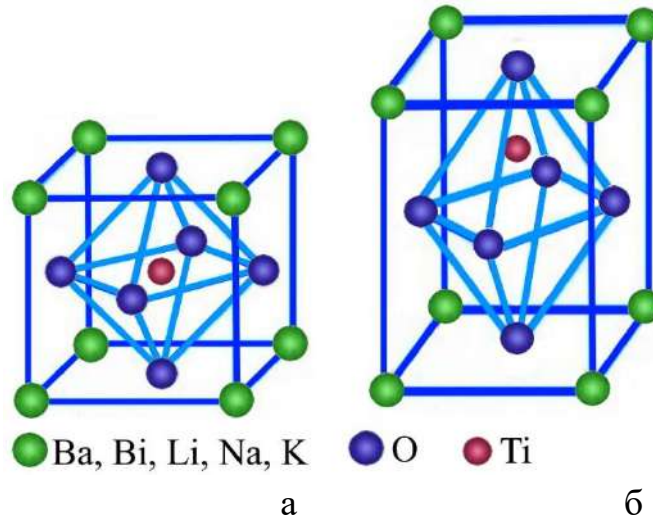


Рис. 1. Структура перовскіту твердих розчинів на основі $BaTiO_3$: а – кубічна параелектрична фаза, б – тетрагональна сегнетоелектрична фаза.

Зміщення іонів Ti^{4+} призводять до нерівнозначності зв'язків $Ti-O$: чотири з них у площині (001) мають довжину $1,99\text{ \AA}$, а зв'язки уздовж полярної осі складають $1,87$ і $2,17\text{ \AA}$. В результаті зміщення іонів титану виникає спонтанна поляризація і утворюються електричні диполі $Ti-O$, які є носіями електричних дипольних моментів.

В титанаті барію при температурі фазового переходу ($T_C = 120\text{ }^\circ\text{C}$) з сегнетоелектричної тетрагональної у параелектричну кубічну фазу зникає спонтанна поляризація, що супроводжується стрибком у діелектричній проникності. З метою розмиття максимуму діелектричної проникності та зміщення температури прояву високих значень діелектричної проникності в бік високих температур до титанату барію додають сегнетоелектричні сполуки $M_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ ($M = Na, K$).

У титанатах натрію-вісмуту $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ і калію-вісмуту $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ однакові кристалографічні положення з координаційним числом 12 зайняті різними за радіусом і валентністю катіонами [12].

Для цих сполук характерним є статистичний розподіл катіонів у підґратці А. По наявності максимуму на температурній залежності діелектричної проникності було показано, що температура Кюрі для $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ становить $320\text{ }^\circ\text{C}$. Титанат натрію-вісмуту $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ є сегнеторелаксором з розмитим сегнетоелектричним фазовим переходом, діелектрична поляризація якого в області фазового переходу має релаксаційний характер [13, 14]. У сегнеторелаксорах замість чіткого максимуму діелектричної проникності ϵ (Т) в точці фазового переходу спостерігається пологий [15, 16]. Таку поведінку пов'язують з наявністю внутрішніх напружень або з нерівномірним розподілом у вузлах ґратки іонів різних елементів, що призводить до різних локальних температур Кюрі в різних мікрооб'ємах кристалу і до розмиття фазового переходу [17, 18]. Авторами [19, 20] було показано, що у титанаті натрію-вісмуту спостерігається два розмиті фазові максимуми на температурній залежності діелектричної проникності: між ромбоєдричною сегнетоелектричною і антисегнетоелектричною фазами ($197\text{ }^\circ\text{C}$) та між ромбоєдричною антисегнетоелектричною і тетрагональною параелектричною фазами ($327\text{ }^\circ\text{C}$).

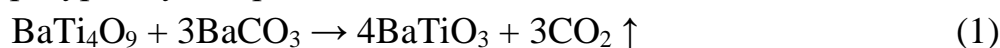
СИСТЕМА $(1-x)BaTiO_3-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$

Тверді розчини системи $(1-x)BaTiO_3-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) були синтезовані методом твердофазних реакцій. Вихідними реагентами для синтезу твердих розчинів були: карбонат барію $BaCO_3$, оксид титану TiO_2 , карбонат натрію Na_2CO_3 та оксид вісмуту Bi_2O_3 класифікації “ос.ч.”.

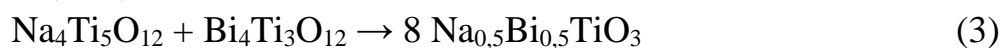
Методом рентгенофазового аналізу було показано, що утворення однофазного матеріалу $(1-x)BaTiO_3-xNa_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$), що належить до тетрагональної сингонії просторової групи $P4mm$,

відбувається при температурах вище 950 °С (Рис. 2) [21]. На дифрактограмах зразків, нагрітих в інтервалі температур 600–1000 °С, крім вихідних компонентів присутні також фази ВаТі₄О₉, Ва₂ТіО₄, Na₄ТіО₄, Na₄Ті₅О₁₂, Ві₄Ті₃О₁₂ [22]. Знайдено, що під час синтезу твердого розчину (1-*x*)ВаТіО₃–*x*Na_{0,5}Ві_{0,5}ТіО₃ іде паралельно утворення двох фаз перовськітної структури ВаТіО₃ та Na_{0,5}Ві_{0,5}ТіО₃.

Утворення фази ВаТіО₃ відбувається через фази ВаТі₄О₉ та Ва₂ТіО₄ в температурному інтервалі 700–900 °С:



При 700–850 °С, за участі фаз Na₄Ті₅О₁₂ та Ві₄Ті₃О₁₂, утворюється фаза Na_{0,5}Ві_{0,5}ТіО₃:



Повністю однофазним продукт стає при температурах вище 950 °С. При цьому утворюється твердий розчин (1-*x*)ВаТіО₃–*x*Na_{0,5}Ві_{0,5}ТіО₃ по реакції:

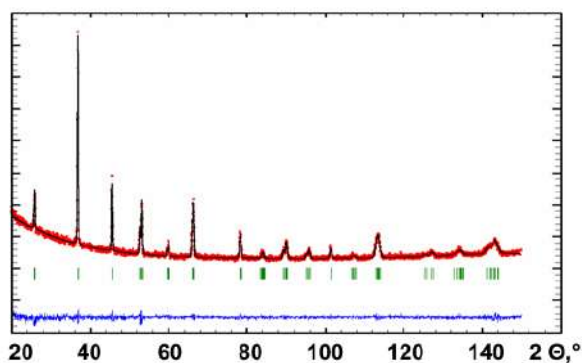
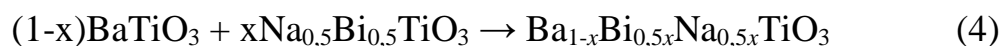


Рис. 2. Експериментальна (точки) і обчислена (лінія) дифрактограми при кімнатних температурах керамічного зразку 0.9ВаТіО₃–0.1Na_{0,5}Ві_{0,5}ТіО₃.

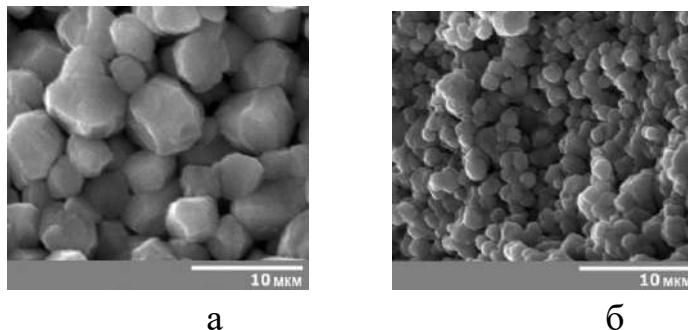


Рис. 3. Електронні мікрофотографії твердих розчинів (1-*x*)ВаТіО₃–*x*Na_{0,5}Ві_{0,5}ТіО₃, синтезованих методом твердофазних реакцій: *x* = 0,05 (а); 0,25 (б).

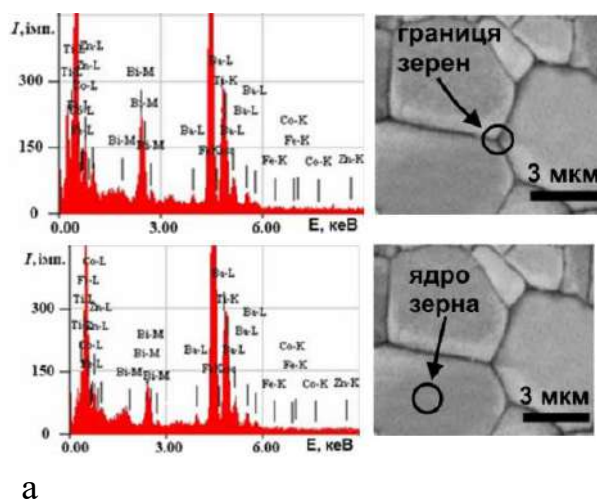


Рис. 4. Спектри енергодисперсійного рентгенівського аналізу границі (а) та ядра (б) зерен кераміки складу $0,8\text{BaTiO}_3-0,2\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$.

За допомогою методу скануючої електронної мікроскопії була досліджена мікроструктура кераміки на основі твердих розчинів $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$. Виявлено, що зі збільшенням x розмір зерен спеченої кераміки матеріалів зменшується від 6.4 мкм (при $x = 0,05$) до 1.5 мкм (при $x = 0,3$) (Рис. 3). Методом енергосперсійної рентгенівської спектроскопії було проведено елементний аналіз керамічних зразків. Було показано, що концентрація натрію та вісмуту на границі зерен є більшою ніж у ядрі зерна (Рис. 4). Зменшення розміру зерна із збільшенням x може бути пов'язано з сегрегацією іонів Bi^{3+} , Na^+ при спіканні поблизу границь зерен, що призводить до уповільнення швидкості транспорту речовини й утворення менших за розміром зерен [12].

Було проведено дослідження температурних залежностей діелектричної проникності і тангенсу діелектричних втрат для системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (Рис. 5) в широкому частотному діапазоні $1 \leq f \leq 10^6$ Гц. Показано, що при збільшенні вмісту вісмуту та натрію в твердих розчинах $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ температура Кюрі, що відповідає максимуму діелектричної проникності на Рис. 5 збільшується від 150 до 185 °С в концентраційному інтервалі $0,05 \leq x \leq 0,3$. Збільшення вмісту x в твердих розчинах на основі титанату барію призводить до розмиття фазового переходу, що пов'язано з сегнеторелаксорними властивостями титанату вісмуту-натрію.

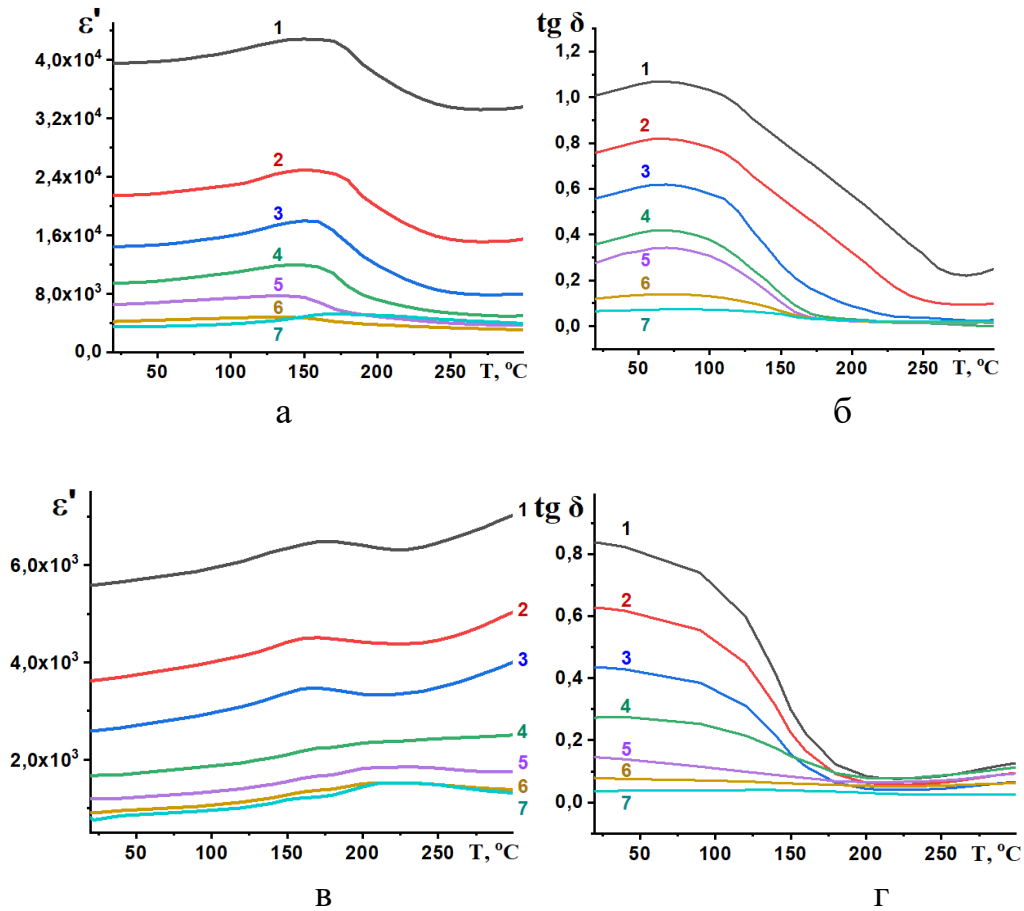


Рис. 5. Діелектрична проникність (а, в) та тангенс діелектричних втрат (б, г) твердих розчинів $0,9\text{BaTiO}_3-0,1\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (а, б), $0,8\text{BaTiO}_3-0,2\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (в, г) при частотах $1(1)$, $10^1(2)$, $10^2(3)$, $10^3(4)$, $10^4(5)$, $10^5(6)$, 10^6 Гц (7).

Всі зразки системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ при $0,05 \leq x \leq 0,3$ мають високі значення діелектричної проникності $\epsilon' > 10^3$ в частотному інтервалі $1 \leq f \leq 10^4$ Гц. Збільшення концентрації титанату вісмуту-натрію x призводить до зменшення значення діелектричної проникності та зменшення тангенсу кута діелектричних втрат (Рис. 5).

Оскільки температурна стабільність є важливою величиною для високотемпературних конденсаторів, то було розраховано величину зміни діелектричної проникності з температурою $(\epsilon' - \epsilon'_{T_c})/\epsilon'_{T_c}$, де ϵ' - діелектрична проникність при різних температурах, ϵ'_{T_c} - діелектрична проникність в точці фазового переходу при температурі Кюрі. Було знайдено, що тверді розчини на основі $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,3$) характеризуються високою температурною стабільністю в широкому температурному інтервалі. Зокрема матеріали $0,9\text{BaTiO}_3-0,1\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

характеризуються зміною діелектричної проникності $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{Tc} \leq \pm 15\%$ в температурному інтервалі $20 \leq T \leq 250\text{ }^\circ\text{C}$ та від $140 \leq T \leq 300\text{ }^\circ\text{C}$ при 1 Гц та 10^6 Гц відповідно (Рис. 6). В той час як матеріали $0,8\text{BaTiO}_3-0,2\text{Na}_{0,5}\text{Vi}_{0,5}\text{TiO}_3$ характеризуються зміною діелектричної проникності $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{Tc} \leq \pm 15\%$ в температурному інтервалі $20 \leq T \leq 300\text{ }^\circ\text{C}$ та $120 \leq T \leq 300\text{ }^\circ\text{C}$ при 1 Гц та 10^6 Гц відповідно (Рис. 6).

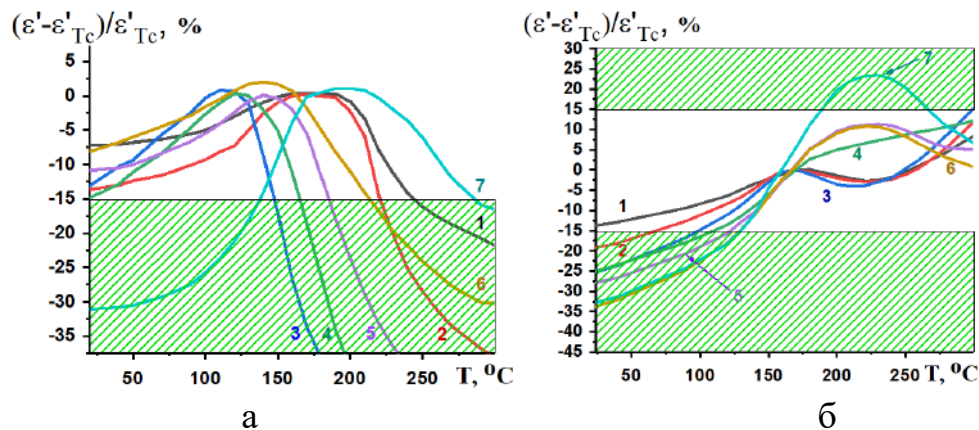
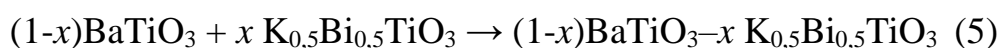


Рис. 6. Температурна залежність зміни діелектричної проникності $(\varepsilon' - \varepsilon'_{Tc})/\varepsilon'_{Tc}$ твердих розчинів $0,9\text{BaTiO}_3-0,1\text{Na}_{0,5}\text{Vi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (а) і $0,8\text{BaTiO}_3-0,2\text{Na}_{0,5}\text{Vi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (б) при частотах 1(1), 10^1 (2), 10^2 (3), 10^3 (4), 10^4 (5), 10^5 (6), 10^6 Гц (7).

СИСТЕМА $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Vi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Тверді розчини системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Vi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,3$) були синтезовані методом твердофазних реакцій. Як вихідні реагенти при синтезі твердих розчинів викрикарбонат барію BaCO_3 , оксид титану TiO_2 , карбонат калію K_2CO_3 та оксид вісмуту Vi_2O_3 класифікації “ос.ч.”. Показано, що утворення твердого розчину $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Vi}_{0,5}\text{TiO}_3$, що кристалізується у тетрагональній сингонії, відбувається вище $950\text{ }^\circ\text{C}$ (Рис. 7) [23]. Проміжними фазами при синтезі калій-вмісних твердих розчинів є BaTi_4O_9 , Ba_2TiO_4 , $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, K_2TiO_3 , $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ [24]. Утворення фази $\text{K}_{0,5}\text{Vi}_{0,5}\text{TiO}_3$ під час синтезу $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Vi}_{0,5}\text{TiO}_3$ відбувається в температурному інтервалі $700-900\text{ }^\circ\text{C}$ за участю фаз $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Фаза BaTiO_3 утворюється через проміжні фази тетратитанату та ортотитанату барію. Кінцевою реакцією утворення твердого розчину є:



Методом електронної мікроскопії (Рис. 8) було показано, що зі збільшенням x розмір зерен калій-вмісної кераміки $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{TiO}_3$ зменшується від 5,8 мкм (при $x = 0,05$) до 1,1 мкм (при $x = 0,3$). Зменшення розміру керамічного зерна може бути обумовлено збільшенням концентрації іонів вісмуту та калію на границях зерен (Рис. 9). Концентрація іонів на границі росту зерен при спіканні призводить до утворення менших за розміром зерен в керамічному матеріалі.

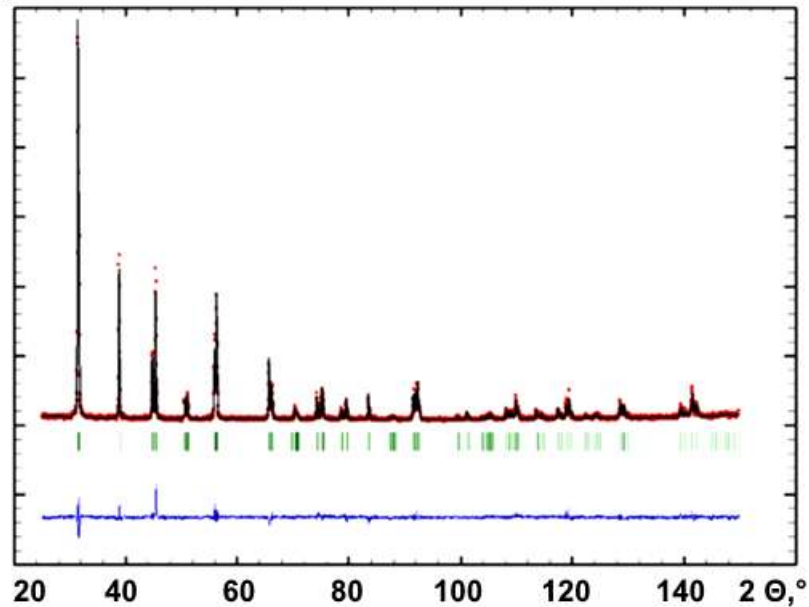
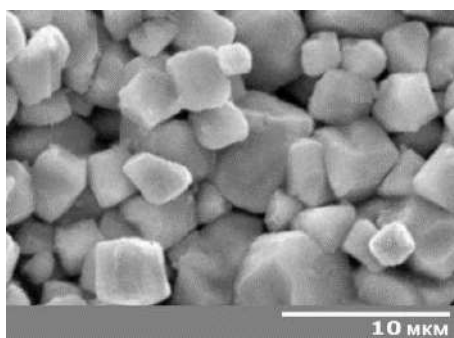
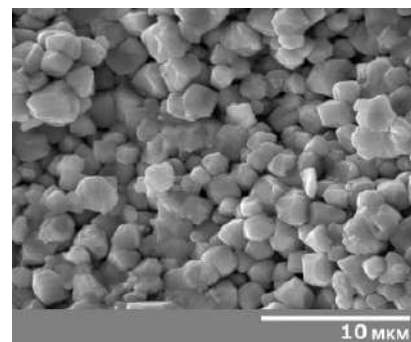


Рис. 7. Експериментальна (точки) і обчислена (лінія) дифрактограми при кімнатних температурах керамічного матеріалу $0,9\text{BaTiO}_3-0,1\text{K}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{TiO}_3$.



а



б

Рис. 8. Електронні мікрофотографії твердих розчинів $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{TiO}_3$, синтезованих методом твердофазних реакцій: $x = 0,1$ (а); $0,25$ (б).

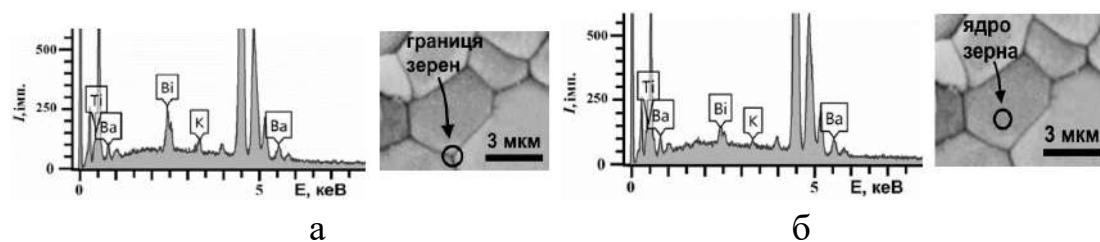


Рис. 9. Спектри енергодисперсійного рентгенівського аналізу границі (а) та ядра (б) керамічних зерен системи $0,9\text{BaTiO}_3-0,1\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$.

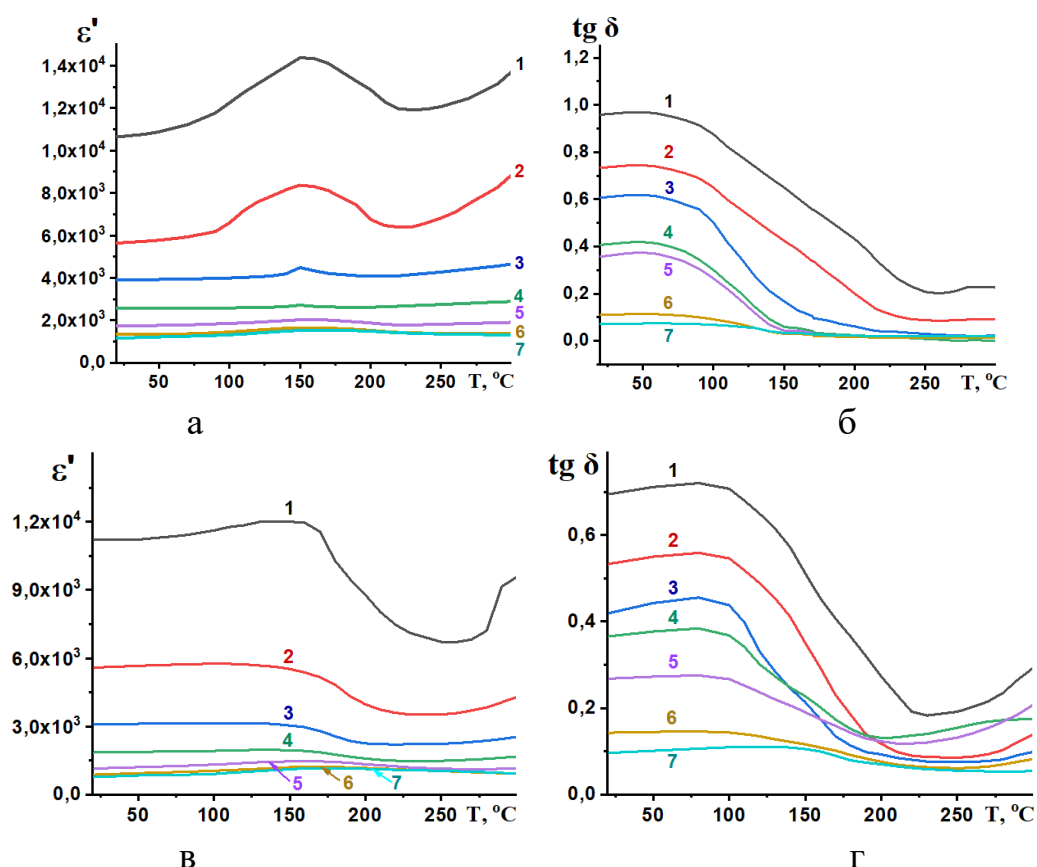


Рис. 10. Діелектрична проникність (а, в) та тангенс діелектричних втрат (б, г) твердих розчинів $0,9\text{BaTiO}_3-0,1\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (а, б), $0,8\text{BaTiO}_3-0,2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (в, г) при частотах 1(1), 10^1 (2), 10^2 (3), 10^3 (4), 10^4 (5), 10^5 (6), 10^6 Гц (7).

На рис.10 приведено температурні залежності діелектричної проникності і тангенсу кута діелектричних втрат для системи $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ в діапазоні частот $1 \leq f \leq 10^6$ Гц. Показано, що при збільшенні вмісту калію та вісмуту температура Кюрі в твердих розчинах $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ становить 150, 160 і 170 °С для $x = 0,1, 0,2$ та $0,3$ відповідно. Матеріали $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ мають високі значення діелектричної проникності $\epsilon' > 10^3$ в частотному інтервалі $1 \leq f \leq 10^4$ Гц

при $0,1 \leq x \leq 0,3$. При збільшенні концентрації титанату вісмуту-калію значення діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат зменшується (Рис. 10).

Було показано, що тверді розчини на основі $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$) характеризуються високою температурною стабільністю діелектричних властивостей в широкому температурному інтервалі (Рис. 11).

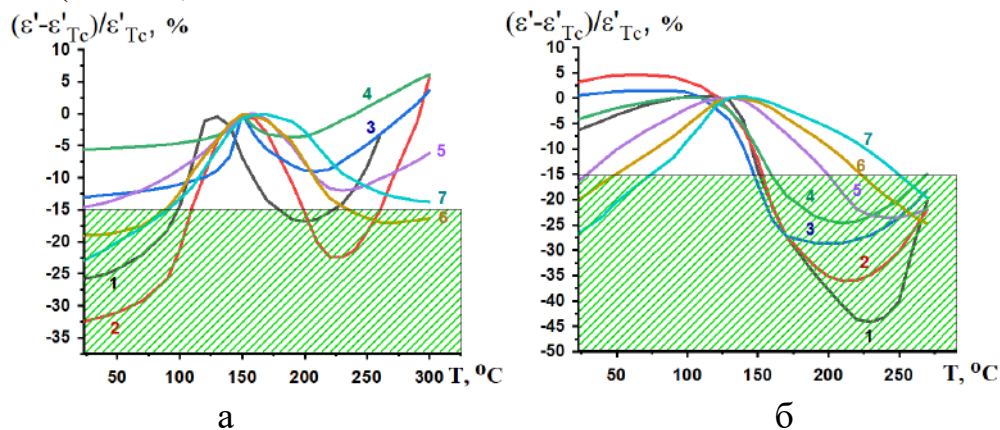


Рис. 11. Температурна залежність зміни діелектричної проникності $(\epsilon' - \epsilon'_{Tc})/\epsilon'_{Tc}$ твердих розчинів $0,9\text{BaTiO}_3-0,1\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (а) і $0,8\text{BaTiO}_3-0,2\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (б) при частотах $1(1), 10^1(2), 10^2(3), 10^3(4), 10^4(5), 10^5(6), 10^6$ Гц (7).

Зокрема матеріали $0,9\text{BaTiO}_3-0,1\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ характеризуються зміною діелектричної проникності $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{Tc} \leq \pm 15\%$ в температурному інтервалі $90 \leq T \leq 300$ °C та $20 \leq T \leq 300$ °C при 10^6 Гц та 10^2-10^3 Гц відповідно. В той час як матеріали $0,8\text{BaTiO}_3-0,2\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ характеризуються зміною діелектричної проникності $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{Tc} \leq \pm 15\%$ в температурному інтервалі $25 \leq T \leq 210$ °C (10^4 Гц), $70 \leq T \leq 260$ °C (10^6 Гц) та $20 \leq T \leq 170$ °C ($1-10^3$ Гц).

Отже, було розроблено два типи високотемпературних матеріалів з високою діелектричною проникністю ($\epsilon > 1000$), яка проявляється в широкому температурному та частотному інтервалах на основі сегнетоелектричних твердих розчинів.

В діелектричних матеріалах $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,3$) та $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,3$) спостерігається збільшення температури Кюрі, зменшення діелектричної константи та тангенсу кута діелектричних втрат. Показано що матеріали систем, що містять калій та натрій, характеризуються низькою зміною діелектричної

проникності $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{T_c} \leq \pm 15\%$ в широких температурних інтервалах. Знайдено, що найширший температурний інтервал де $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{T_c} \leq \pm 15\%$ в системі $(1-x)\text{BaTiO}_3-x \text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$) спостерігається на частотах 1–10 та 10^5 Гц. В той час як в системі $(1-x)\text{BaTiO}_3-x \text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ найширший температурний інтервал де $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{T_c} \leq \pm 15\%$ проявляється в частотному діапазоні 10^2 – 10^4 Гц (25 – 300 °C) при $x=0,1$ та при 10^6 Гц (70 – 270 °C) при $x=0,2$.

Отримані керамічні матеріали можуть бути перспективними при створенні високотемпературних конденсаторів що використовуються при бурінні геологорозвідувальних свердловин, в аерокосмічній промисловості і ядерних реакторах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Chu B.J., Zhou X., Ren K., Neese B. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed. *Science*. 2006. V. 313, № 5785. P. 334–336.
2. Khanchaitit P., Han K., Gadinski M.R. Ferroelectric polymer networks with high energy density and improved discharged efficiency for dielectric energy storage. *Nature Communications*. 2013. V. 4, № 1. P. 2845.
3. Li Q., Han K., Gadinski M. R., Zhang G. High energy and power density capacitors from solution-processed ternary ferroelectric polymer nanocomposites. *Advanced Materials*. 2014. V. 26, № 36. P. 6244–6249.
4. Li Q., Liu F., Yang T., Gadinski M. R. Sandwich-structured polymer nanocomposites with high energy density and great charge–discharge efficiency at elevated temperatures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2016. V. 113, № 36. P. 9995–10000.
5. Montanari D., Saarinen K., Scagliarini F., Zeidler D., Niskala M., Nender D. Film capacitors for automotive and industrial applications. 2009. In *Proc. CARTS*, Jacksonville, FL, Apr. 23–38
6. Bower W. Inverters-critical photovoltaic balance-of-system components: status, issues, and new-millennium opportunities. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2000. V. 8, № 1. P. 113–126.
7. Zeb A., Milne S.J. High temperature dielectric ceramics: a review of temperature-stable high-permittivity perovskites. *Journal of Materials Science*. 2015. V. 26, № 12. P. 9243–9255.

8. Li Q., Yao F.-Z., Liu Y., Zhang G. High-temperature dielectric materials for electrical energy storage. *Annual Review of Materials Research*. 2018. V. 48, № 1. P. 219–243.
9. Fan B., Liu F., Yang G., Li H. Dielectric materials for high-temperature capacitors. *IET Nanodielectrics*. 2018. V. 1, № 1. P. 32–40.
10. Ogihara H., Randall C. A., Trolier-McKinstry S. High-energy density capacitors utilizing 0.7BaTiO₃-0.3BiScO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. V. 92, № 8. P. 1719–1724.
11. Huang L., Jia Z., Kyriasis I., O'Brien S. High *K* capacitors and OFET gate dielectrics from self-assembled BaTiO₃ and (Ba,Sr)TiO₃ nanocrystals in the superparaelectric limit. *Advanced Functional Materials*. 2010. V. 20, № 4. P. 554–560.
12. Plutenko T. A., V'yunov O. I., Belous A. G., Yanchevskii O. Z. Semi-oxalate synthesis of (1-x)BaTiO₃-xM_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (M = Li, Na, K) PTCR materials. *Journal of Advanced Ceramics*. 2016. V. 5, № 2. P. 117–125.
13. Gomah-Petry J. R., Said S., Marchet P., Mercurio J. P. Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. V. 24, № 6. P. 1165–1169.
14. Isupov V. A. Ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ and K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ perovskites and their solid solutions. *Ferroelectrics*. 2005. V. 315, № 1. P. 123–147.
15. Исупов В. А. Природа физических явлений в сегнеторелаксорах. *ФТТ*. 2003. Т. 45, № 6. С. 1056–1060.
16. Li Y., Chen W., Xu Q., Zhou J. Relaxor behavior and ferroelectric properties of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-KNbO₃ lead-free ceramics. *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40, № 14. P. 3625–3628.
17. Смоленський Г. А., Исупов В. А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната бария в титанате свинца. *ЖТФ*. 1954. Т. 24, № 8. С. 1375–1386.
18. Zhao S. Zhang L., Li G. Dielectric and ferroelectric properties of Na_{0.42}K_{0.08}Bi_{0.5}TiO₃ and Na_{0.25}K_{0.25}Bi_{0.5}TiO₃ relaxor ceramics. *Integr. Ferroelectr.* 2006. V. 78, № 1. P. 119–126.
19. И. П. Раевский, Павлов А. Н., Емельянов С. М., Попов Ю. М. Особенности эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления в титанате натрия-висмута. *ФТТ*. 1987. Т. 29, № 10. С. 1331–1333.

20. И. П. Раевский, Емельянов С. М., Боков А. А., Попов Ю. М. Позисторный эффект в титанатах калия-висмута, натрия-висмута и твердых растворах на их основе. *ЖТФ*. 1988. Т. 58, № 9. С. 1746–1752.
21. V'yunov O.I., Plutenko T.O., Belous A.G., Vilous'ko A.V. PTCR effect of solid solutions based on the $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system. *Chem. Met. Alloys*. 2010. V. 3, № 1. P. 120–125.
22. Плутенко Т.А., Вьюнов О.И., Белоусько А.В. Синтез и импедансометрические исследования сегнетоэлектриков-полупроводников на основе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$. *Укр. Хим. Журн.* 2011. Т. 77, № 5. С. 23–28.
23. Plutenko T.A., V'yunov O.I., Belous A.G. Synthesis and electrical characteristics of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ PTCR ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 136, № 1. P. 167–172.
24. Плутенко Т.А., Вьюнов О.И. Синтез материалов на основе системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, проявляющих эффект ПТКС. *Укр. Хим. Журн.* 2011. Т. 77, № 11. С. 20–24.

CHAPTER 14

ПРО ГЕОЕКОЛОГІЧНІ НАСЛІДКИ ВПЛИВУ У ГІРНИЧО-ПРОМИСЛОВОМУ РАЙОНІ

Яцков М. В., Калько А. Д., Мельничук М. М, Мельник О. В.

Волинський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк,
ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж НУВГП», м. Рівне
a.d.kalko@nuwm.edu.ua

За прямого впливу людини на рельєф створюються його нові форми (кар'єри, відвали, терикони, насипи, дамби, траншеї тощо). При опосередкованому - природні форми зазнають змін через вплив на рослинний покрив, ґрунти та ін. На формування сучасного рельєфу Нововолинського гірничо-промислового району (НГПР) вплинула густа і досить розгалужена гідрографічна мережа, що зумовила його значне горизонтальне та вертикальне розчленування, де західна і південно-західна частини тяжіють до долини Західного Бугу з абсолютними висотами поверхні в межах 175-185 м [1, 2].

Гірничо-добувна промисловість за масштабами, інтенсивністю, проявами та екологічними наслідками техногенно зумовлених рельєфотворчих процесів є головним чинником техногенної трансформації рельєфу НГПР. Під впливом різних видів господарської діяльності утворився значний спектр форм антропогенного рельєфу.

Наслідки впливу людини на рельєф помітні майже на всій території району. Забудовані землі становлять (станом на 01.01.2020 р.) [3] Нововолинської міськради 67% [4]. Під житловою забудовою зайнято 2,6 тис. га, а під дачне та гаражне будівництво 0,01 тис. га. За цим показником виокремлені місто Нововолинськ і смт. Благодатне.

Важливим показником змін еколого-географічної ситуації в регіоні, є його природно-ресурсний потенціал (ПРП), існуючі оцінки якого вказують на домінування у структурі двох складових - земельних та мінерально-сировинних ресурсів (табл. 1). Інші складові ПРП мають підпорядковане значення, хоча й свідчать про можливість інтенсивного розвитку в регіоні туристично-рекреаційної галузі господарства, землеробства, лісового господарства [1].

Отже, цей край є давно освоєним і густозаселеним – середній

показник 1650,6 осіб/км² (сільська місцевість - 49,2 осіб/км², м. Нововолинськ - 3252 осіб/км²).

Промислові розробки родовищ мінеральної сировини призводять до порушення рельєфу з такими екологічними наслідками: вилучення земельних угідь, порушення ґрунтового покриву, знищення флори і фауни, забруднення атмосфери та гідросфери тощо. Саме гірничо-добувна промисловість є головним чинником техногенної трансформації рельєфу гірничо-промислового району як за масштабами розповсюдження, так і за інтенсивністю та розмаїттям прояву і екологічними наслідками техногенно зумовлених рельєфотворчих процесів [1]. Під впливом різних видів господарської діяльності в межах району і на прилеглий території утворився значний спектр форм антропогенного рельєфу.

Під відкритими розробками, кар'єрами, шахтами та відповідними спорудами за їх максимальної концентрації в центральній частині НГПР найбільше земель зайнято на території землекористування м. Нововолинськ. Для поліпшення екологічної ситуації ці землі вимагають рекультиваційних робіт. Надзвичайну еколого-геоморфологічну небезпеку в цьому регіоні створює техногенно активізований карст [1].

Таблиця 1

Динаміка прийняття в експлуатацію житла у м. Нововолинськ та суміжних територіях, тис. м² загальної площі [4]

	1995	2000	2005	2010	2015	2016	2017	2018
Прийнято в експлуатацію житла								
Волинська область	199,6	125,9	155,3	175,4	329,1	364,1	336,3	371,3
м. Володимир-Волинський	4,3	3,9	3,5	3,1	3,8	3,6	5,5	8,5
м. Ковель	15,8	11,2	19,5	8,6	37,3	45,0	21,1	32,2
м. Нововолинськ	10,2	6,0	2,7	5,7	5,4	2,6	5,8	3,6
Прийнято в експлуатацію житла на 1000 осіб								
Волинська область	186	119	149	170	316	350	324	359
м. Володимир-Волинський	107	99	93	80	98	93	143	221
м. Нововолинськ	163	102	46	98	93	44	102	63
Прийнято в експлуатацію житла, збудованого фізичними особами								
Волинська область	112,9	100,2	93,6	146,3	255,1	268,5	245,1	255,4
м. Володимир-	3,1	3,9	3,5	3,1	3,8	3,6	4,9	4,5

Волинський								
м. Нововолинськ	1,6	1,9	0,3	1,7	4,0	2,2	2,7	2,0
Прийнято в експлуатацію житла у міських поселеннях								
Волинська область	127,8	80,6	114,5	94,5	164,6	183,2	156,4	160,6
м. Володимир-Волинський	4,3	3,9	3,5	3,1	3,8	3,6	5,5	8,5
м. Нововолинськ	10,2	6,0	2,7	5,7	5,4	2,6	5,8	3,6
Прийнято в експлуатацію одноквартирні житлові будинки								
Волинська область	-	-	94,2	143,0	244,0	264,6	240,5	254,5
м. Володимир-Волинський	-	-	3,5	3,0	3,7	2,8	4,7	4,5
м. Нововолинськ	-	-	0,3	1,7	3,6	2,3	2,7	2,0
Прийнято в експлуатацію житлові будинки з двома та більше квартирами								
Волинська область	-	-	61,1	32,4	84,5	99,0	95,5	116,8
м. Володимир-Волинський	-	-	-	0,1	0,1	0,8	0,8	4,0
м. Нововолинськ	-	-	2,4	4,0	1,8	-	3,1	1,6

Розробка покладів кам'яного вугілля підземним способом без закладання шахтного простору відвальними масами, різна потужність робочих вугільних пластів, складна конфігурація відпрацьованих площ із багатьма залишеними охоронними ціликами зумовлює просідання земної поверхні. Після затоплення більшості ліквідованих шахт інтенсивність карстоутворення зменшилася, але повної гарантії заповнення всіх порожнин і витіснення рудникового повітря немає. За результатами маркшейдерських вимірювань максимальні показники просідання земної поверхні сягають 1,5-1,8 м, а середні значення коливаються від 0,6 до 0,8 м. Швидкість вертикальних зміщень земної поверхні в межах шахтних полів 58 - 65 мм/рік [5].

Незважаючи на відносно невеликі величини просідання земної поверхні, відпрацювання вугільних пластів супроводжується порушенням цілісності фундаментів будинків та інфраструктури. Загальна кількість деформацій та проривів водогонів, пов'язана з просіданням, щороку перевищує 300 аварій при загальній протяжності водопровідної мережі лише 200 км. Такі деформації відзначали на південній околиці Нововолинська, у районах сіл Будятичі, Нова Лішня і Литовеж [5].

На території діючих і ліквідованих шахт району розміщені терикони - породні відвали шахт з проходки гірничих виробок. Часто відвали з'єднані між собою. Загальна площа під териконами становить 1,35 км². Нараховують 25 породних відвалів, із них понад 84% недіючих, де накопичено 21,02 млн. м³ промислових відходів усіх класів небезпеки. Найбільш екологічно небезпечними хімічними елементами (I класу небезпеки) у породних відвалах є пірити і сірка, на які припадає близько 1,8-2,0% об'єму промислових відходів [5].

Старі породні відвали у 60-80 рр. ХХ ст. сильно горіли, тому гірські породи кристалізувалися. Інтенсивне фізичне вивітрювання привело до утворення численних метаморфізованих каменів-останців. У кам'яному вугіллі і промислових відходах, що потрапляють на денну поверхню, виявлено понад 70 хімічних елементів, уміст яких, звичайно, менше 0,1%. Є пірит, що швидко окислюється і утворюється сірчана кислота, яка знижує реакцію водних розчинів (*pH*) до 2,5-3,5 [5].

В териконах середній вміст цинку, хрому, кобальту, миш'яку та ін. перевищує у декілька разів ГДК, а вміст міді й нікелю, відповідно, - аж у 32 і 12 разів. Одночасно максимальні рівні хімічного забруднення за багатьма шкідливими елементами більші за ГДК у 20-200 разів [5].

Навіть після закриття шахт і проведення рекультиваційних робіт породні відвали залишаються одним з основних джерел забруднення довкілля. Високий вміст екологічно небезпечних елементів у гірських породах шахтних териконів зумовлюватиме забруднення ґрунтового покриву, ґрунтових і підземних вод, деградацію рослинного покриву та впливатиме на життєдіяльність людини [5].

Будова рельєфу (насамперед, його морфологія і морфометричні показники) суттєво впливає на забруднення атмосферного повітря, яке є важливою умовою існування людини. Якість повітря впливає на стан її здоров'я, самопочуття і працездатність [1].

Забруднення атмосферного повітря району зумовлене розвитком виробництва та експлуатацією транспортних засобів. Серед джерел забруднення повітря виокремлюють стаціонарні, нестаціонарні та ареальні. Перші, пов'язані з промисловістю, другі - з транспортом, треті - з ареалами землеробства [1]. За останні роки видобуток вугілля суттєво зменшився, і, відповідно, викиди в атмосферу також (табл. 2, 3).

Інший процес, що суттєво впливає на формування екологічної ситуації з рельєфом в регіоні, є трансформація діяльністю людини

наявного рослинного покриву через вирубування лісів і чагарників та неконтрольоване розорювання ґрунтового покриву.

З еколого-геоморфологічних позицій стан ґрунтів гірничо-промислового району і прилеглої території відображає в інтегральному вигляді вплив на них рельєфу, процесів рельєфоутворення, господарської діяльності та біоекологічних чинників. Через це ареали напруженої еколого-ґрунтової ситуації приурочені як до зон інтенсивного землеробського освоєння ґрунтового покриву, так і до зон високої напруги рельєфоутворення [7].

Таблиця 2

Викиди забруднюючих речовин в повітря стаціонарними джерелами, т [6]

	1995	2005	2010	2015	2016	2017	2018
Волинська область	15297,0	10082,6	8194,7	4741,8	4679,4	5144,0	5089,4
м. Володимир-Волинський	921,0	458,5	339,7	140,1	152,9	161,5	149,9
м. Ковель	477,0	307,7	192,6	383,5	435,1	323,9	365,8
м. Нововолинськ	5667,0	668,2	293,0	198,6	225,0	257,2	369,6

Таблиця 3

Викиди забруднюючих речовин в повітря зі стаціонарних джерел, т [6]

	Обсяги викидів забруднюючих речовин - всього	У тому числі							CO ₂ , тис. т
		SO ₂	NO ₂	CH ₄	CO	NO	сажі	летких сполук	
Волинська область	5089,4	318,5	496,8	954,6	1384,0	57,3	68,0	247,9	510,6
м. Володимир-Волинський	149,9	23,7	1,5	0,3	14,4	11,3	–	7,9	12,4
м. Нововолинськ	369,6	10,9	50,4	3,3	131,3	3,1	2,1	58,4	95,9

Рельєф нерозривно пов'язаний з такими явищами як ерозія і дефляція, які виступають головними чинниками у формуванні його

сучасних форм. Ерозія – це змив та розмив ґрунту поверхневим стоком тимчасових водних потоків, для яких особливе значення в розвитку ерозії мають умови рельєфу: глибина місцевого базису ерозії, крутизна схилів, довжина, форма та експозиція, що призводять до деградації ґрунтів, а, також, у гранулометричний склад ґрунтів, кліматичні умови. Змив ґрунту відбувається при похилах 1,5-2°, але встановлено, що ерозійні процеси можуть проходити на територіях з крутизною схилів більше 0,5°, які недостатньо вкриті рослинністю і де випадає достатня кількість опадів [7].

Ерозію поділяють на поверхневу, або змив ґрунту, і лінійну ерозію, або змив ґрунту і підстилаючих порід. Залежно від величини змитого шару виділяють слабкозмиті, середньозмиті, сильнозмиті, а, іноді, дуже сильнозмиті ґрунти. Початкова стадія лінійної ерозії подана струмковими розмивами, і якщо їх не зарівнювати, то за чергового сніготанення чи змиву вони стають колекторами, які концентрують поверхневий стік води, і переростають у типові лінійні форми рельєфу - промоїни, а пізніше в яри. За формою схили розрізняють: прямі, випуклі, ввігнуті, ступінчасті. На формування сучасних форм рельєфу, крім води, значний вплив має вітер. Фізичний процес взаємодії повітряного потоку з поверхнею ґрунту називають дефляцією. Дефляція найбільш небезпечна на рівнинних територіях. Закономірності та механізми взаємодії вітру з ґрунтом вивчалися такими науковцями як Г. Висоцький, Г. Конке Г., А. Бертран. Для кожної форми характерні особливі прояви ерозії [7].

Ландшафти Нововолинського гірничо-промислового району розміщені в таких природних умовах, що сприяють розвитку ерозії та дефляції. Ігнорування параметрів допустимих норм розорювання території зумовило втрату ландшафтами їхньої природної стійкості. Це сприяло розвитку ерозії ґрунтів. Зміна родючості ґрунтів відбувається під впливом як антропогенних (людина, техніка) так і природних чинників. Природним чинником в основі еколого-географічного вивчення земельних ресурсів є рельєф зі своєрідним ґрунтоутворенням. Він виступає як головний фактор перерозподілу сонячної радіації, опадів та на зміну родючості ґрунтів [7].

Відомо, що і гранулометричний склад ґрунтів, теж значною мірою, впливає на розвиток ерозії та дефляції. Даний показник є досить високим і за неправильного ведення виробництва дефляційнонебезпечні землі можуть перейти до рангу дефльованих. Найбільший ризик дефляції мають сильно і середньонебезпечні ґрунти тобто майже усі ґрунти гірничо-

промислового району.

Фактичну ерозійність ландшафтних систем оцінювали за методикою, розробленою Ф. Кіпачем і С. Кукурудзою. Це дало можливість визначити коефіцієнт ерозійності ландшафтів унаслідок площинного змиву, який становить 0,8. Коефіцієнт ерозійності ландшафтів унаслідок лінійного змиву становив 0,04.

Отже, отримані результати свідчать про те, що НГПР має кризовий екологічний стан за ступенем площинного змиву та задовільний стан – за ступенем ерозійності ландшафтів через лінійний розмив.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Ковальчук І. П., Петровська М. Р. Геоекологія Розточчя. Монографія. Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2003. 192 с.
2. Мельник О. В. Явища ерозії та дефляції в ґрунтах Іваничівського району Волинської області. Науковий вісник Волинського національного університету імені Лесі Українки. Серія: Географічні науки. № 17. 2010. С. 115-119.
3. Екологічний паспорт Іваничівського району. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://voladm.gov.ua/article/ekologichniy-pasport-ivanichivskogo-rayonu/>.
4. Паспорт м. Нововолинська. Виконавчий комітет Нововолинської міської ради. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.ivaadm.gov.ua/vidomosti-pro-raion/pasport>.
5. Ковальчук І. П., Іванов Є. А., Терещук О. С. Геоекологія Нововолинського гірничопромислового району : монографія. Луцьк: ВНУ ім. Лесі Українки, 2009. 208 с.
6. Регіональна доповідь про стан навколишнього природного середовища у Волинській області за 2018 рік. Волинська обласна державна адміністрація. Управління екології та природних ресурсів [Електронний ресурс]. Режим доступу <https://voladm.gov.ua/category/upravlinnya-ekologiyi-ta-prirodnih-resursiv/1/>
7. Мельник О. В. Еколого-географічний аналіз земельних ресурсів Іваничівського району / О. В. Мельник, М. М. Мельничук // Науковий вісник Волинського державного університету імені Лесі Українки. Серія: Географічні науки. № 2. 2006. С. 233-238.

CHAPTER 15.
ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЇ АВТОКОЛИВНОГО
ПОДРІБНЕННЯ МАТЕРІАЛІВ В БАРАБАННОМУ МЛИНІ

Дейнека К. Ю.

ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж Національного університету
водного господарства та природокористування», м. Рівне, Україна
k.yu.deineka@nuwm.edu.ua

Млини барабанного типу залишаються основним обладнанням тонкого подрібнення різноманітних твердих матеріалів. Головним недоліком таких дезінтеграторів є низький механічний коефіцієнт корисної дії процесу. Це зумовлено низькою інтенсивністю циркуляції молольного завантаження в камері обертового барабана, оскільки значна її частина є пасивною і не бере участі в помелі. Новим технологічним напрямом суттєвого підвищення порівняно низької енергетичної ефективності барабанних млинів є застосування автоколивного процесу подрібнення. Самозбудження автоколивань полізернистого завантаження стаціонарно обертового барабана зумовлено втратою стійкості усталеного руху машинного агрегату приводу млина [1]. Пульсації активізують рух пасивної частини завантаження, що значно посилює інтенсивність взаємодії молольних тіл із подрібнюваним матеріалом [2-4].

Метою роботи є виявлення якісного характеру спільного впливу ступеня заповнення камери та вмісту подрібнюваного матеріалу в завантаженні на технологічну та енергетичну ефективність інноваційного автоколивного процесу подрібнення в барабанному млині.

Завантаження камери барабанного млина містить дві фракції – молольні тіла та частинки подрібнюваного матеріалу.

Геометричною характеристикою молольних тіл є відносний розмір тіла в обертовій камері $\psi_{ab}=d_b/(2R)$, де d_b – середній абсолютний розмір молольного тіла, R – радіус камери барабана. Характеристикою частинок подрібнюваного матеріалу є відносний розмір частинки в обертовій камері $\psi_{dm}=d_m/(2R)$, де d_m – середній абсолютний розмір частинки матеріалу.

Вміст молольних тіл у внутрішньокамерному завантаженні визначається об'ємним ступенем заповнення у стані вільного спокою $\kappa_{br}=w_{br}/(\pi R^2 L)$, де w_{br} – об'єм молольних тіл у стані спокою, L – довжина

камери барабана. Значення κ_{br} змінюється у межах 0.25-0.45 і зменшується зі зростанням тонини помелу.

У випадку кульових молоткових тіл однакового розміру d_b вираз для об'ємного ступеня заповнення проміжків між молотковими тілами частинками подрібнюваного матеріалу в стані спокою має вигляд $\kappa_{mbgr} = w_{mr} / (0.4\kappa_{br}\pi R^2 L)$, де w_{mr} – об'єм частинок подрібнюваного матеріалу у стані вільного спокою, 0.4 – приблизне значення об'ємної частки проміжків між сферичними тілами однакового розміру у стані спокою.

Швидкість обертання барабана млина оцінюється за відносною швидкістю $\psi_\omega = \omega(R/g)^{0.5}$, де ω – кутова швидкість обертання; g – гравітаційне прискорення.

Вплив ступеня заповнення камери та вмісту подрібнюваного матеріалу на ефективність автоколивного процесу подрібнення в барабанному млині було оцінено для випадку помелу цементного клінкера.

Крупну фракцію завантаження лабораторного млина складали сталеві кульові молоткові тіла $\psi_{db} = 0.026$. Дрібну фракцію становили частинки попередньо дробленого клінкера $\psi_{dm} < 0.0059$.

Дискретні значення ступеня заповнення камери становили $\kappa_{br} = 0.25, 0.35$ та 0.45 . Значення вмісту подрібнюваного матеріалу складали $\kappa_{mbgr} = 0.125, 0.5625$ та 1 . Вміст $\kappa_{mbgr} = 0.125$ відповідав тонкому та надтонкому помелу, $\kappa_{mbgr} = 0.5625$ – середньому помелу, $\kappa_{mbgr} = 1$ – грубому помелу.

Продуктивність помелу тривалістю 30 хв. визначалась за просівом через сито 0,08 мм.

Технологічна ефективність автоколивного процесу подрібнення оцінювалась за відносною продуктивністю $C_o/C_s = (1 - m_{ro}/m_m) / (1 - m_s/m_m)$, де C_o – продуктивність автоколивного процесу ($\psi_\omega \approx 1$), C_s – продуктивність традиційного усталеного процесу ($\psi_\omega = 0.75$), m_{ro} – маса залишку на ситі подрібненого матеріалу після просіювання при автоколивному процесі, m_{rs} – маса залишку на ситі при традиційному усталеному процесі, m_m – загальна маса порції подрібненого матеріалу до просіювання.

Енергетична ефективність автоколивного процесу подрібнення оцінювалась за відносною питомою енергоємністю $E_o/E_s = (P_{do}/P_{ds}) / (C_o/C_s)$, де P_{do} – потужність приводу обертання завантаженого барабана при автоколивному процесі ($\psi_\omega \approx 1$), P_{ds} – потужність приводу при традиційному усталеному процесі ($\psi_\omega = 0.75$), P_{do}/P_{ds} – відносна енергоємність автоколивного процесу подрібнення, $E_o = P_{do}/C_o$ – питома енергоємність

автоколивного процесу, $E_s = P_{ds}/C_s$ – питома енергоємність традиційного усталеного процесу.

Графіки отриманих результатів експериментального визначення зміни E_o/E_s від κ_{br} наведено на рис. 1, для E_o/E_s від κ_{mbgr} – на рис. 2.

Графіки на рис. 1 засвідчують спадання питокої енергоємності E_o/E_s зі зменшенням ступеня заповнення камери κ_{br} . Із рис. 2 випливає, що E_o/E_s спадає зі зменшенням вмісту подрібнюваного матеріалу κ_{mbgr} .

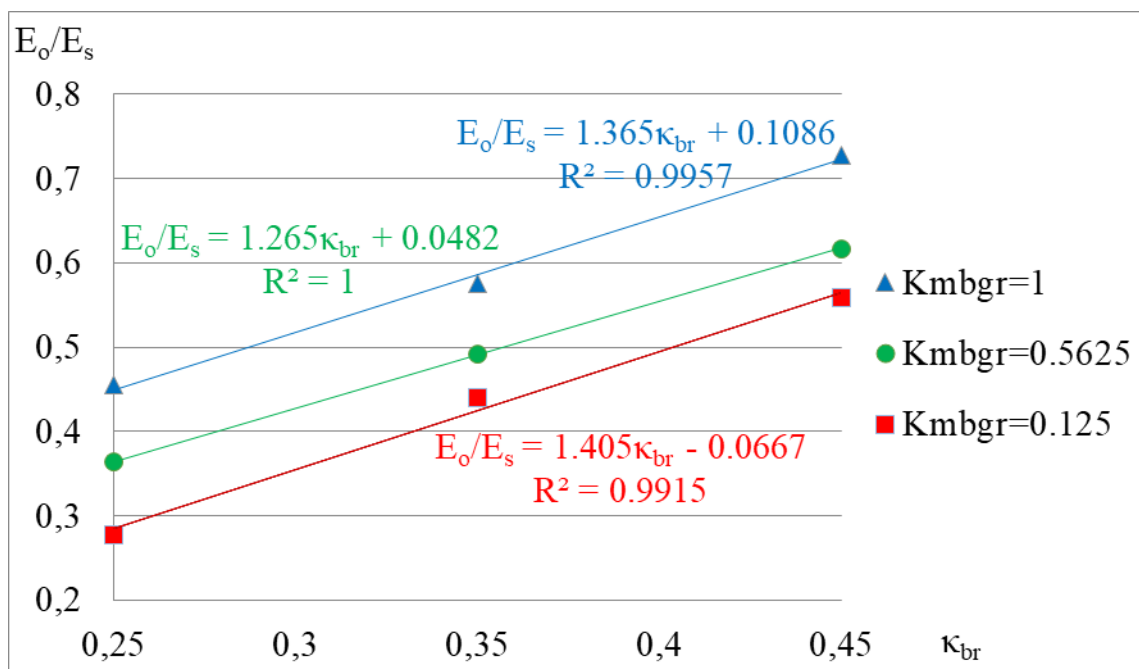


Рис. 1. Експериментальна залежність зміни E_o/E_s від κ_{br} .

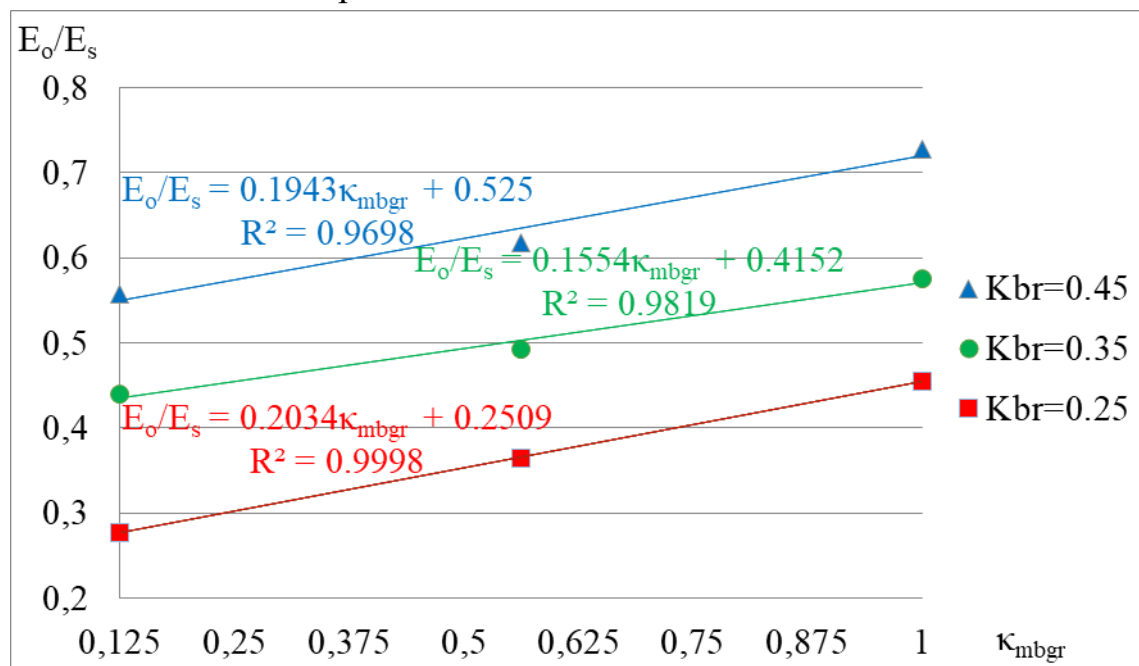


Рис. 2. Експериментальна залежність зміни E_o/E_s від κ_{mbgr} .

В результаті виконання роботи було встановлено, що при спільному зменшенні ступеня заповнення камери та вмісту подрібнюваного матеріалу різко знижується питома енергоємність та підвищується відносна продуктивність автоколивного процесу помелу, порівняно із традиційним усталеним процесом подрібнення в барабанному млині. Це зумовлено проявом встановленого синергетичного технологічного ефекту значного зростання динамічної дії молоткового завантаження на подрібнюваний матеріал, що посилюється спільною взаємодією зменшення заповнення камери та вмісту матеріалу в завантаженні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Deineka K., Naumenko Y. Revealing the effect of decreased energy intensity of grinding in a tumbling mill during self-excitation of auto-oscillating of the intrachamber fill. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 1, Issue 1 (97), P. 6-15. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.155461>
2. Deineka K., Naumenko Y. Establishing the effect of a decrease in power intensity of self-oscillation grinding in a tumbling mill with decrease of intrachamber fill. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 6, Issue 7 (102), P. 43-52. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.183291>
3. Deineka K., Naumenko Y. Establishing the effect of decreased power intensity of self-oscillatory grinding in a tumbling mill when the crushed material content in the intrachamber fill is reduced. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 4, Issue 1 (106), P. 39–48. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.209050>
4. Deineka K., Naumenko Y. Establishing the effect of a simultaneous reduction in the filling load inside a chamber and in the content of the crushed material on energy intensity of self-oscillatory grinding in a tumbling mill. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2021. Vol. 1, Issue 1 (109), P. 77–87. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2021.224948>

CHAPTER 16
LA DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DE LA DETECCIÓN
ELECTROQUÍMICA DEL FÁRMACO ACETAZOLAMIDA, ASISTIDA
POR EL COMPUESTO DE POLI(5-AMINO-1,4-NAFTOQUINONA)
CON EL OXIHIDRÓXIDO DE COBALTO

Tkach V.V.^{1,2}, Kushnir M. V. ¹, Silvio C. de Oliveira², Adriano O. da Silva³, Yana G. Ivanushko⁴, Olga V. Luganska⁵, Petro I. Yagodynets¹, Zholt O. Kormosh⁶, Inna M. Dytynchenko⁷, Vitalii V. Lystvan⁷, Natalia V. Kusyak⁷

¹Universidad Nacional de Chernivtsi, Ucrania

² Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil

³ Universidade Federal do Oeste do Pará, Brasil

⁴Universidad Estatal de Medicina de Bucovina, Ucrania

⁵Universidad Nacional de Zaporizhzhia, Ucrania

⁶ Volyn Nacional Universidad, Ucrania

⁷Universidad Estatal de Zhytomyr, Ucrania

nightwatcher2401@gmail.com

RESUMEN

Por la primera vez, la detección electroanalítica del fármaco acetazolamida sobre el ánodo, modificado por el compuesto de la poli(5-amino-1,4-naftoquinona) con el oxihidróxido de cobalto. La electrooxidación del fármaco se da mediante la oxidación de tanto el nitrógeno como el azufre heterocíclicos por el dióxido de cobalto, que se forma en la etapa electroquímica, rindiendo compuestos con alto poder aceptador de electrones. El análisis del modelo correspondiente confirma que el comportamiento oscilatorio puede ser causado por las influencias a la doble capa eléctrica tanto de la etapa electroquímica, como de la química. Sin embargo, el material compuesto poli(5-amino-1,4-naftoquinona) – CoO(OH) puede ser un modificador eficiente para la detección electroquímica de la acetazolamida.

Palabras-clave: acetazolamida, sensor electroquímico, oxihidróxido de cobalto, polímeros conductores, oscilaciones electroquímicas, estado estacionario estable

INTRODUCCIÓN

Mal de montaña [1 – 4], mal de altura y mal de páramo, también conocido en el Perú como soroche, es una de las reacciones naturales del organismo, que

no consigue adecuarse a la falta de oxígeno en la altitud. Ella suele aparecer en personas, que residen habitualmente en el nivel de mar o en el nivel de hasta 1000 m, que suben hasta los 2500 o más m, sin embargo, la gravedad de trastorno depende mucho de la altura y de la velocidad de ascensión.

Para combatir la hipoxia, se usa una amplia variedad de fármacos, uno de los cuales es la acetazolamida (Fig. 1). Es un fármaco que estimula la circulación sanguínea, disminuyendo los efectos de la falta de insumo y transporte de oxígeno en el organismo [5 – 10]. Sin embargo, como la acetazolamida es un fármaco diurético potente, es prohibida para uso de deportistas en competiciones, por soler esconder el uso de estimulantes. Otrosí, su actividad biológica se relaciona fuertemente con la dosis. Así, el desarrollo de un método, capaz de detectar rápida y eficientemente la concentración de la acetazolamida en varios medios es realmente actual [8 – 10].

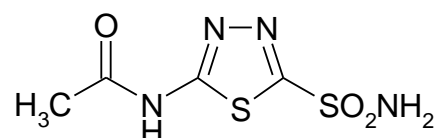
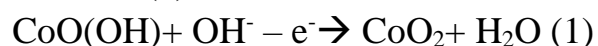


Fig. 2. Acetazolamida

Como acetazolamida contiene grupos donadores y aceptadores de electrones, ella es electroquímicamente activa. Poseyendo tres aceptadores fuertes (nitrógenos piridínicos, sulfamida y enlace de péptido), la acetazolamida se hace más conveniente de reducir catódicamente, aunque su oxidación anódica también sea posible.

En el último caso se realizarán dos escenarios de oxidación – S-oxidación y N-oxidación, ambos con oxidantes bastante fuertes, por ejemplo, dióxido de cerio y él de cobalto.

El dióxido de cobalto normalmente no se usa directamente como modificador de electrodo. En su vez, se emplea el oxihidróxido de cobalto, un material semiconductor de propiedades electroactivas[11 – 12], cuya oxidación anódica rinde *in situ* el dióxido, según la reacción (1):



Para estabilizar el oxihidróxido de cobalto, que se puede depositar en película o nanopartículas se usa una capa polimérica conductora, que se usa como mediadora de transferencia de electrones. Ambos los procesos oxidativos tienden a acompañarse por inestabilidades electroquímicas [13 – 18], que pueden influenciar el comportamiento del sistema.

Así, el objetivo general de este trabajo es describir teóricamente el comportamiento general del proceso electroanalítico de la detección electroquímica la acetazolamida sobre el compuesto de poli (5-amino-1,4-naftoquinona) como mediadora y estabilizadora y nanopartículas de oxihidróxido de cobalto como sustancia activa. Para tal, nosotros hemos de alcanzar los objetivos específicos a seguir:

- Sugerir el mecanismo más probable de la realización del proceso electroanalítico;
- Desarrollar el modelo, correspondiente al mecanismo;
- Analizando el modelo, derivar las condiciones de las inestabilidades oscilatoria y monotónica, así como de la estabilidad de estado estacionario;
- Comparar el comportamiento del sistema con él de los semejantes [19 – 21].

EL SISTEMA Y SU MODELO

Considerando la composición y secuencia de grupos funcionales de acetazolamida, podemos concluir que la formación de monosulfóxido se realiza en el primer lugar. Después, el producto de la oxidación se oxida por los átomos de azufre (ya tetravalente) y nitrógeno. Así, esquemáticamente el proceso electroanalítico se expondrá según en la Fig. 2.

Así, para describir el comportamiento del sistema con la detección electroanalítica de la acetazolamida en la presencia del dióxido de cobalto, nosotros analizamos el conjunto de ecuaciones diferenciales de balance de tres variables:

- a – concentración del fármaco en la capa presuperficial;
- a* - concentración del sulfóxido de acetazolamida en la capa presuperficial;
- c – el grado de recubrimiento del oxihidróxido de cobalto en la matriz polimérica.

Para simplificar el modelo, suponemos que el reactor se agite intensamente, lo que nos deja menospreciar el flujo de convección. Otrosí, suponemos que el electrólito de soporte esté presente en su exceso, dejándonos menospreciar el flujo de migración. Suponemos, también, que el perfil de concentraciones de las sustancias en la capa pre-superficial sea lineal, y su espesor, constante e igual a δ .

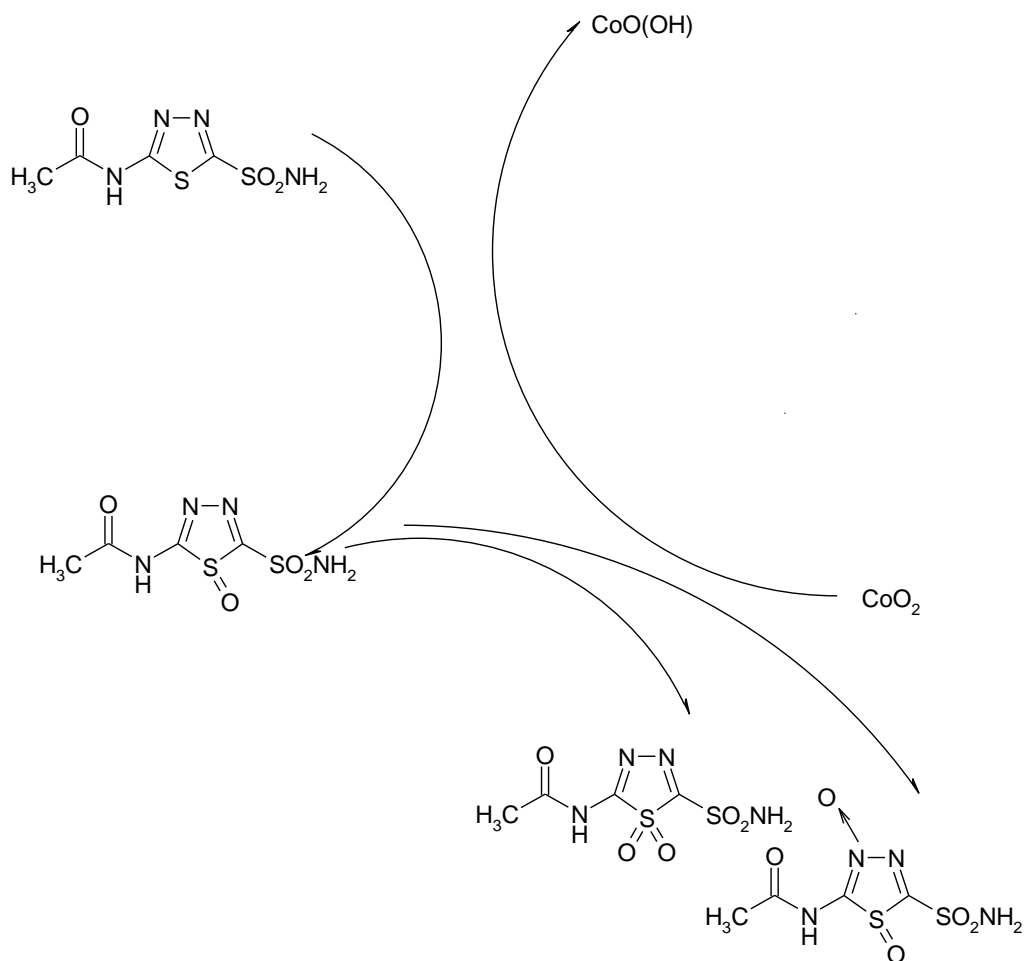


Fig. 2. El esquema del proceso electroanalítico

Se puede mostrar que el comportamiento del proceso electroanalítico se describe por el conjunto de ecuaciones diferenciales (2):

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (a_0 - a) - r_{S1} \right) \\ \frac{da^*}{dt} = \frac{2}{\delta} (r_{S1} - r_N - r_{S2}) \\ \frac{dc}{dt} = \frac{1}{c} (r_{S1} - r_N - r_{S2} - r_1) \end{cases} \quad (2)$$

Aquí, Δ es el coeficiente de difusión, a_0 la concentración de la acetazolamida en el interior de la solución, C es la concentración máxima superficial del oxihidróxido de cobalto, y los parámetros r son velocidades de las reacciones correspondientes, que se pueden calcular según:

$$r_{S1} = k_{S1} a (1 - c) \exp(-xa) \quad (3)$$

$$r_{S2} = k_{S2} a^* (1 - c) \exp(-ya^*) \quad (4)$$

$$r_N = k_N a * (1 - c)^2 \exp(-za *) \quad (5)$$

$$r_1 = k_1 c \exp\left(\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \quad (6)$$

Aquí, los parámetros k son constantes de velocidades correspondientes, x , y y z son las variables, que describen el impacto de las conversiones de formas iónicas durante las etapas electroquímicas y químicas en la fuerza iónica, F es el número de Faraday, φ_0 es el salto del potencial, relativo al potencial de carga cero, R es la constante universal de gases y T es la temperatura absoluta.

Como se puede ver, los procesos oxidativos a alto potencial, a que se subyuga la molécula de acetazolamida, se suelen acompañar por la conversión de formas iónicas, que, por su vez, dan fuerte impacto a la fuerza iónica de la doble capa eléctrica (DCE). Estas influencias se manifiestan en la realización del comportamiento oscilatorio. Sin embargo, el compuesto de la poli(5-amino-1,4-naftoquinona) con el oxihidróxido de cobalto puede ser un modificador eficiente de electrodo para la detección del fármaco, según se expondrá abajo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para investigar la estabilidad del sistema con la detección electroanalítica de la acetazolamida sobre el ánodo, modificado por el compuesto $\text{CoO}(\text{OH})$ – Poli(5-amino-1,4-naftoquinona), nosotros analizamos el conjunto de ecuaciones diferenciales (2), junto a las relaciones algebraicas (3 – 6), mediante la teoría de estabilidad lineal. Los elementos estacionarios de la matriz Jacobiana para este caso pueden ser descritos como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (7),$$

siendo:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} - k_{S1}(1 - c) \exp(-xa) + xk_{S1}a(1 - c) \exp(-xa) \right) \quad (8)$$

$$a_{12} = 0 \quad (9)$$

$$a_{13} = \frac{2}{\delta} (k_{S1}a \exp(-xa)) \quad (10)$$

$$a_{21} = \frac{2}{\delta} (k_{S1}(1 - c) \exp(-xa) - xk_{S1}a(1 - c) \exp(-xa)) \quad (11)$$

$$a_{22} = \frac{2}{\delta} (-k_{S2}(1-c) \exp(-ya *) + yk_{S2}a * (1-c) \exp(-ya) - k_N * (1-c)^2 \exp(-za *) + zk_Na * (1-c)^2 \exp(-za *)) \quad (12)$$

$$a_{23} = \frac{2}{\delta} (-k_{S1}a \exp(-xa) + k_{S2}a * \exp(-ya *) + 2k_N(1-c) \exp(-za *)) \quad (13)$$

$$a_{31} = \frac{1}{c} (k_{S1}(1-c) \exp(-xa) - xk_{S1}a(1-c) \exp(-xa)) \quad (14)$$

$$a_{32} = \frac{1}{c} (k_{S2}(1-c) \exp(-ya *) - yk_{S2}a * (1-c) \exp(-ya) + k_N * (1-c)^2 \exp(-za *) - k_Na * (1-c)^2 \exp(-za *)) \quad (15)$$

$$a_{33} = \frac{1}{c} \left(-k_{S1}a \exp(-xa) - k_{S2}a * \exp(-ya *) - 2k_N(1-c) \exp(-za *) - k_1 \exp\left(\frac{F\varphi_0}{RT}\right) - jk_1c \exp\left(\frac{F\varphi_0}{RT}\right) \right) \quad (16)$$

Considerando los elementos de la diagonal principal (8), (12) y (16), nosotros podemos concluir que *la inestabilidad oscilatoria* en este caso es posible. Además, ella se hará más probable que en los sistemas más simples [19 – 21].

Para que se realice la bifurcación de Hopf, correspondiente al comportamiento oscilatorio, es necesario que haya elementos positivos, correspondientes a la positiva conexión de retorno, en la diagonal principal. Estos elementos son $xk_{S1}a(1-c) \exp(-xa) > 0$, si $x > 0$, $yk_{S2}a * (1-c) \exp(-ya) > 0$, si $y > 0$, $zk_Na * (1-c)^2 \exp(-za *) > 0$, si $z > 0$ y $-jk_1c \exp\left(\frac{F\varphi_0}{RT}\right) > 0$, si $j < 0$, todos, responsables por la influencia de las etapas químicas y electroquímica a la fuerza iónica de la DCE, que suelen ser cíclicas y, así, correspondientes al comportamiento oscilatorio. Las oscilaciones se preven frecuentes y de pequeña amplitud.

Cuanto a la *estabilidad del estado estacionario*, se investiga mediante el criterio Routh-Hurwitz. Evitando las expresiones grandes, introducimos nuevas variables, haciendo que se reescriba el determinante según (15):

$$\frac{4}{\delta^2 c} \begin{vmatrix} -\kappa - E & 0 & X \\ E & -\Sigma & -X + Y \\ E & \Sigma & -X - Y - Z \end{vmatrix} \quad (15)$$

Lo que, según las propiedades del determinante, fácilmente se transforma en (16)

$$\frac{4}{\delta^2 C} \begin{vmatrix} -\kappa - \mathcal{E} & 0 & X \\ 2\mathcal{E} & 0 & -2X - Z \\ \mathcal{E} & \Sigma & -X - Y - Z \end{vmatrix} \quad (16)$$

Abriendo los paréntesis y aplicando la condición $\text{Det } J < 0$, saliente del criterio, nosotros obtenemos el requisito de estabilidad, expuesto como:

$$-\Sigma(2\kappa X + \kappa Z + \mathcal{E}Z) < 0 \quad (17),$$

Lo que describe un sistema electroanalítico difusional y cinéticamente controlado. Este requisito está prontamente satisfecho, teniendo el parámetro cinético electroquímico Z y químicos X y \mathcal{E} valores positivos, correspondientes a la ausencia o fragilidad de influencias desestabilizadoras. Realmente, si se satisfaga lo arriba mencionado, el valor total del lado izquierdo de la expresión (17) se mueve para valores más negativos. Esto se corresponde a valores más pequeños de desviaciones del estado estacionario, es decir, a su estabilidad.

El proceso electroanalítico es controlado tanto por la difusión, como por la cinética de las reacciones. No habiendo reacciones laterales, capaces de comprometer la estabilidad química de analito y de modificadora fuera del rumbo programado por el mecanismo del proceso, la estabilidad de estado estacionario siempre se corresponderá a la dependencia lineal entre el parámetro electroquímico y la concentración del fármaco, lo que confirma la eficiencia del proceso electroanalítico.

Ya el límite de detección se corresponde a la *inestabilidad monotonica*, que define el margen, que separa los estados estacionarios estables de los inestables. Su condición se puede describir como $\text{Det } J=0$, o (18):

$$-\Sigma(2\kappa X + \kappa Z + \mathcal{E}Z) = 0 \quad (18),$$

Así, el comportamiento de este sistema está casi totalmente correspondiente a la oxidación gradual de un compuesto condicionalmente iónico, próximo de lo observado en los parámetros anteriores. La reducción electroquímica de la misma molécula sobre el oxihidróxido de vanadio también se realizará de una manera gradual.

CONCLUSIONES

El análisis del sistema con la detección de la acetazolamida sobre el compuesto de poli(5-amino-1,4-naftoquinona) con el oxihidróxido de cobalto dejó concluir que se trata de un sistema electroanalítico eficiente. El sistema electroanalítico se controla tanto por la difusión, como por la cinética de las etapas químicas y electroquímica. Se puede fácilmente interpretar la señal electroanalítica, que en la amplia región topológica se corresponde a la dependencia lineal entre la concentración y el parámetro electroquímico. Por otro lado, el comportamiento oscilatorio se hace más probable, por causa de la transformación de un compuesto iónico en la primera etapa química.

REFERENCIAS

1. E. Garrido, J. Botella de Maglia, O. Castillo, *Rev. Clin. Esp.*, 19(2020), 13
2. G. P. Millet, T. Debevec, F. Brocherie *et al.*, *Phys. Rep.*, 8(2021), 14615
3. V.M. Jain, G. N. Karibasappa, A.S. Dodamani *et al.*, *J. Clin. Diagn. Res.*, 10(2016), 65
4. N. Bush, V. Sharma, K. Chandrahasan, A.N. Patil, *Case Rep.*, 9(2020), 3157
5. F. Sierra, J.D. Forero, M. Rey, *Rev. Gastroenterol. Gen. Mex.* 79(2014), 28
6. K. G. Gopinath, B.P. Wilson, S. Viggesswarpu *et al.*, *SAGE Open Med Rep.*, 2015, DOI: 10.1177/205031X15621857
7. X. Wu, Ch. Diang, Y. Zhou, T. Xia, *Medicine*, 100(2021), 23350
8. P.L. Ravishankar, Y. P. Kumar, E. N. Anila *et al.*, *Int. J. Pharm. Invest.*, 7(2018), 188
9. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ornidazole>, acceso a los 29 de Febrero de 2016
10. <https://www.drugs.com/international/ornidazole.html>, acceso a los 29 de Febrero de 2016
11. S. Turan, Z. Durmus, E. Kilic, *Curr. Pharm. Anal.*, 5(2009), 416
12. G. Sadikoglu, S. Yilmaz, *Curr. Neuropharmacol.*, 10(2014), 4
13. S. Tursynbolat, Y. Bakytkarim, Y. Huang, L. Wang, *J. Pharm. Anal.*, 8(2018), 124
14. K. L. See, A. A. Elbashir, B. Saad *et al.*, *Biomed. Chromatogr.*, 23(2009), 1283
15. I. Das, N.R. Agrawal, S.A. Ansari, S.K. Gupta, *Ind. J. Chem.*, 47A(2008), 1798

16. I. Das, N. Goel, S. K. Gupta, N.R. Agrawal, J. Electroanal. Chem, 670(2012), 1
17. M.S. Ba-Shammakh. Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dharan, Saudi Arabia, 2002
18. V.V. Tkach, M. V. Kushnir, Ya. G. Ivanushko *et al.*, Appl. J. Env. Eng. Sci., 6(2020), 109
19. V. Tkach, M.V. Kushnir, S.C. de Oliveira *et al.*, Ukr. Bioorg. Acta, 15(2020), 47
20. V.V. Tkach, B. KumaraSwamy, R. Ojaniet. *al.*, Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm., 44(2015), 148
21. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P. I. Yagodynets, Rev.Colomb. Cien. Quím. Farm., 41(2012), 203

CHAPTER 17
«СПІВОЧА ХІМІЯ». ЗАДАЧІ У БРАЗИЛЬСЬКОМУ СТИЛІ ЯК
СПОСІБ ІНТЕГРАЦІЇ МУЗИКИ, ХІМІЇ ТА МАТЕМАТИКИ
(ДОПОВІДЬ-КОНЦЕРТ)

*Ткач В.В.¹, Кушнір М.В.², Мінакова Т.Г.², Петрусяк Т.В.³, Іванушко Я.Г.⁴,
Сторощук Н.М.⁵, Келя А. Д.⁵, Гірка О.Ю.⁶*

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Україна

²Чернівецька гімназія №5, Україна

³Чернівецька музична школа №1, Україна

⁴Буковинський державний медичний університет, Україна

⁵Чернівецький міський ліцей №3 медичного профілю, Україна

⁶Чернівецька ЗОШ №2, Україна

РЕЗЮМЕ

У даній роботі розглядається приклад інтеграції хімії та математики із музикою у «співочих задачах», заснованих на популярних піснях. Подано аналіз завдань на основі десяти пісень п'ятьма мовами.

ВСТУП

Останнім часом, діти поступово втрачають інтерес до вивчення точних та природничих наук. Це пояснюється рядом об'єктивних та суб'єктивних факторів, одним із яких є недосконалість традиційного педагогічного підходу до учнів.

Одним із засобів зацікавлення учнівської аудиторії до пояснюваного матеріалу є задіяння міжпредметних зв'язків. Хімічний матеріал дозволяє підібрати міжпредметні зв'язки хімії із будь-яким предметом шкільної програми – як природничо-математичного, так і суспільно-гуманітарного та мистецького циклу, включаючи музику, що буде показано у даній роботі.

Тут подані приклади оригінальних задач. При її підготовці автори орієнтувалися на типи та рівень складності завдань іспитів з хімії, які були задані у різні роки у школах різних штатів Бразилії. В них формулювання умови задачі здійснюється через переосмислення текстів відомих пісень з точки зору хімічних речовин або процесів, що описуються у них.

В даній роботі наводиться розбір комбінованих «співочих» хімічних та хіміко-математичних завдань на основі пісень п'ятьма різними мовами. Ілюструється ефективність задіяння міжпредметних зв'язків між хімією, математикою та музикою у таких завданнях.

ЧАСТИНА I. ІНТЕГРОВАНІ ХІМІЧНІ ТА ХІМІКО-МАТЕМАТИЧНІ ЗАДАЧІ НА ОСНОВІ УКРАЇНОМОВНИХ ПІСЕНЬ

1. Розгляньте приспів пісні «Місячне колесо» (муз. О. Морозова, сл. А. Демиденка):

Місячне колесо, місячне колесо поміж зоряних свіч,
Місячне колесо, місячне колесо, мов твоя тиха річ.
Місячне колесо, місячне колесо поміж зоряних свіч,
Місячне колесо, місячне колесо, діамантова ніч.

Під «діамантовою» ніччю мається на увазі зоряна ніч, в яку зорі ніби здаються діамантами.

Відомо, що діамантом є оброблений, очищений від домішок, доведений до блиску і до певної форми алмаз. Однією із стадій очистки алмазу є його відділення від домішок із графіту та інших алотропних форм Карбону. Зазвичай її виконують дією на сирий алмаз нітратною або концентрованою сульфатною кислотою. В першому випадку реакція виглядає як:



Що ж до алмазу, то він у таку реакцію не вступає. Це дозволяє використовувати її для очистки алмазу від домішок та його формування у діамант.

1.1. Збалансуйте реакцію і, знайшовши значення відповідних коефіцієнтів, розв'яжіть рівняння:

$$x^2 - (a+b)x - 12(c+d+f)=0$$

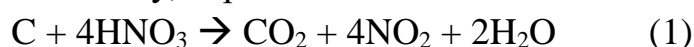
Для відповідної функції знайдіть:

- Область визначення функції
- Область значень функції
- Координати вершини параболи

- Область додатніх та від'ємних значень функції

- 1) З допомогою теореми Вієта, покажіть, що корені рівняння мають різні знаки.
- 2) Чи дорівнює корінь рівняння атомній масі атома Карбону? Відповідь поясніть
- 3) Скласти та розв'язати квадратне рівняння, коренями якого є суми коефіцієнтів при реагентах та продуктах реакції.

Застосувавши метод електронного балансу, отримаємо:



Враховуючи знайдені значення коефіцієнтів, знаходимо, що квадратне рівняння в умові задачі набуває вигляду:

$$x^2 - (1+4)x - 12(1+4+2) = 0 \quad (2)$$

Або

$$x^2 - 5x - 84 = 0 \quad (3)$$

За формулою квадратного рівняння, знаходимо корені рівняння:

$$x = \frac{5 \pm \sqrt{25 + 336}}{2} = \begin{cases} x_1 = 12 \\ x_2 = -7 \end{cases} \quad (4)$$

Формула квадратного рівняння вивчається в шкільному курсі алгебри 8-го класу, тимчасом як квадратична функція – у 9-му класі. Таким чином, як математичний, так і хімічний матеріал, використаний у першій частині задачі 1, охоплюється шкільною програмою.

Учень може, застосувавши теорему Вієта, вірно відповісти на запитання 1), і підтвердити правильність твердження, згаданого у запитанні 2). Що ж до запитання 3), то для відповіді на нього учню необхідно знайти суму коефіцієнтів при реагентах та продуктах реакції і застосувати формулу зведеної квадратичної функції. Таким чином, отримується функція виду:

$$y = (x - a - b)(x - c - d - f) \quad (5),$$

Точки перетину якої із віссю абсцис відповідатиме, відтак, кореням рівняння (6),

$$x^2 - 12x + 35 = 0 \quad (6)$$

яке учень успішно розв'язує, ефективно застосовуючи знання з алгебри на уроці хімії, завершуючи першу частину задачі.

Друга частина задачі містить п'ять тверджень, з-посеред яких учень має вибрати невірне або вірне, згідно умови задачі. Для розв'язання таких тестових завдань учневі необхідні не лишень ґрунтовні теоретичні знання, але й елементарна уважність.

1.2. Щодо реакції, вкажіть невірне твердження

а) Карбон є відновником і окиснюється до ступеня окиснення +4

Твердження вірне, оскільки Карбон окиснюється нітратною кислотою до Карбон діоксиду, в якому його ступінь окиснення дорівнює +4

б) Нітроген є окисником і відновлюється до ступеня окиснення +4

Твердження вірне, оскільки Нітроген у нітратній кислоті є сильним окисником і відновлюється до ступеня окиснення +4

в) За реакцією 12 г графіту з нітратною кислотою виділяється 44,8 л (н.у.) газу

Твердження невірне, оскільки по-перше, за реакцією виділяється не однорідна газоподібна речовина, а суміш газів, в якій на Карбон діоксид припадає 80 % (за об'ємом), а на Нітроген діоксид – 20%. По друге, при дії 1 моля графіту, що відповідає 12 г, утворюється за рівнянням 5 моль газової суміші, що відповідає за н.у. 112 літрам.

г) За реакцією утворюється газ, який називають «бурим» або «лисячим хвостом»

Твердження вірне, оскільки один із компонентів газової суміші – Нітроген діоксид, який називається «бурим газом» або «лисячим хвостом».

д) За реакцією утворюються два кислотні оксиди, які відповідають сумарно трьом кислотам

Твердження вірне, оскільки Карбон діоксиду відповідає метастабільна карбонатна кислота H_2CO_3 , що існує у специфічних умовах, а Нітроген діоксиду одночасно відповідають нітратна (HNO_3) та нітритна (HNO_2) кислоти. В сумі, двом оксидам відповідають три кислоти. Таким чином, дане твердження вірне.

Враховуючи умову частини 1.2, робимо висновок про те, що правильна відповідь в).

1.3. Неограничений алмаз піддали обробці нітратною кислотою. В результаті виділилася газова суміш, яка заповнила посудину в формі прямокутного паралелепіпеда розмірами 96x28x25 см.

Після обробки виявилося, що вже огранений алмаз важив 300 карат (5 карат = 1 г). Знайдіть початкову масу алмазу

В даній задачі застосовуються знання як із хімії, так і із геометрії. Тут щоби знайти об'єм виділеної газової суміші необхідно знайти об'єм прямокутного паралелепіпеда за формулою (7):

$$V = abh = 96 * 28 * 25 = 67200 \text{ см}^3 = 67,2 \text{ л} \quad (7)$$

Відтак, кількість речовини газової суміші можна знайти за формулою (8):

$$N = \frac{V}{V_m} = \frac{67,2 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 3 \text{ моль} \quad (8)$$

З врахуванням рівняння реакції, знаходимо масу домішок до алмазу за формулою (9):

$$m_{\text{дом}} = 12 \text{ Г/моль} * \frac{3}{5} \text{ моль} = 7,2 \text{ г} \quad (9)$$

За співвідношенням одиниць маси знаходимо масу ограненого діаманту у грамах (10).

$$m_{\text{д}} = 300 \text{ карат} : 5 \text{ карат/Г} = 60 \text{ г} \quad (10)$$

Відтак, початкова маса алмазу буде розрахована за формулою (11):

$$m_0 = m_{\text{д}} + m_{\text{дом}} = 60 + 7,2 = 67,2 \text{ (г)} \quad (11)$$

Учень факультативно може подати початкову масу алмазу і в каратах за формулою (12):

$$m_0 = 67,2 \text{ г} * 5 \text{ карат/Г} = 336 \text{ карат} \quad (12)$$

Таким чином, задача на основі популярної пісні дозволила ефективно поєднати в собі знання з хімії, алгебри та геометрії на матеріалі ритміко-музично-літературного твору. Подібну інтеграцію можна ефективно реалізувати і на основі матеріалу з органічної хімії.

2. Розгляньте фрагмент української народної пісні-гри «Пішли діти в поле».

Пішли діти в поле
Квіточки збирати!
Мак, мак з двіночками,
Волошки з сокирочками,
Ромен-зілля, буркун-зілля,
Медок-зілля і чебрець.

Віночки зивали,
На голівку клали.
Мак, мак з двіночками,
Волошки з сокирочками,
Ромен-зілля, буркун-зілля,
Медок-зілля і чебрець.

Четвертою рослиною, згаданою у пісні, є «роман-зілля». Роман-зіллям у деяких областях України називають ромашку. Ромашка є лікарською рослиною, що містить до 0,8 % (за масою суцвіття) ефірної олії, багаті на різні біологічно активні речовини різного спектру дії – сесквітерпенові лактони, сесквітерпенові похідні вуглеводів, флавоноїди, полісахариди, каротин і безліч органічних кислот. Однією із цих кислот є каприлова або капронова кислота (Рис. 1)

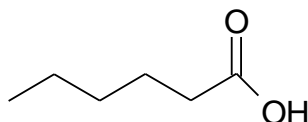


Рис. 1. Капронова кислота

У даній задачі на матеріалі народної пісні, де згадуються лікарські рослини, закріплюється тема курсу органічної хімії «Карбонові кислоти». Задача побудована на відносно простому рівні для учнів 10 класу

2.1. Продемонструйте для капронової кислоти хімічні властивості карбонових кислот відповідними реакціями.

Учню достатньо навести три характерні для карбонових кислот реакції і записати їх для капронової кислоти, щоби розв'язати першу частину задачі 2. Наприклад, записати реакції нейтралізації, естерифікації та утворення хлорангідриду. Наведення учнем більшої кількості реакцій (наприклад, із активними металами та оксидами металів, заміщення при α -атомі Карбону) є факультативним.

2.2. Щодо капронової кислоти, вкажіть невірне твердження

а) Капронову кислоту також називають пентановою

Твердження невірне, оскільки атом Карбону карбоксильної групи враховується при нумеруванні атомів Карбону. Відтак, карбонова кислота називається гексановою

б) Капронова кислота є ізомером пропіл- та ізопропілпропіонату

Твердження вірне. Для карбонових кислот характерні як міжкласова ізомерія, так і ізомерія карбонового ланцюга. При цьому в обох згаданих естерах сума атомів Карбону у кислотному та спиртовому залишках (3+3) відповідатиме кількості атомів Карбону у капроновій кислоті (6) (Рис. 2)

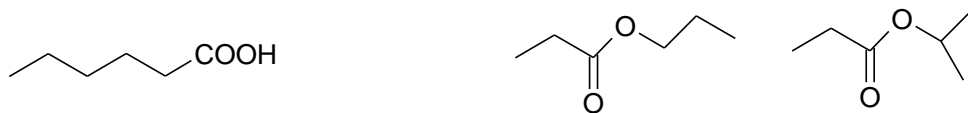


Рис. 2. Зліва направо – капронова кислота, пропілпропіонат та ізопропілпропіонат

в) Ізомером капронової кислоти є етил-3-гідроксипропілкетон

Твердження вірне. Гідрокси похідні альдегідів та кетонів є міжкласовими ізомерами карбонових кислот. Для зручності, назвемо згаданий кетон за номенклатурою ІЮПАК – 6-гідроксигексан-3-он (Рис. 3)



Рис. 3. Зліва направо капронова кислота та 6-гідроксигексан-3-он

У порівнянні із капроною кислотою, у кетоні одна із метиленових груп і карбонільна група міняються місцями, що є проявом структурної і міжкласової ізомерії.

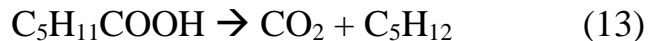
г) Капронова кислота взаємодіє з карбонатами різних металів з виділенням Карбон діоксиду

Твердження вірне. Відомо, що карбонові кислоти сильніші за вуглекислоту і витісняють її зі своїх солей. Наприклад:



г) При декарбоксілюванні капронової кислоти або її солей утворюється н-пентан

Твердження вірне. При декарбоксілюванні карбонових кислот утворюється Карбон діоксид. При цьому довжина карбонового ланцюга скорочується на одиницю (13):



Що ж до солей карбонових кислот, їх декарбоксілювання відбувається в умовах реакції Дюма (14):



З огляду на будову вихідної карбонової кислоти, в обох випадках утворюється лінійний пентан.

Таким чином, тест дозволяє легко перевірити теоретичні знання учня з теми «Карбонові кислоти», спираючись на музичний матеріал.

2.3. Капроною кислотою подіяли на певну масу вапняку. В результаті утворився газ, що заповнив (за н.у.) посудину в формі призми. В основі призми знаходиться дельтоїд зі сторонами 70 і 80 см. Кут між сторонами дельтоїда складає 60° . Висота призми складає $4\sqrt{3}$ см. Знайдіть масу капронової кислоти та вапняку, що прореагував з нею.

Для знаходження об'єму газу, знаходимо об'єм призми за формулами:

$$V = Sh \quad (15)$$

$$S = ab \sin \alpha \quad (16)$$

Таким чином, знаходимо об'єм Карбон діоксиду за розрахунками (17):

$$V = abh \sin \alpha = 70 * 80 * \frac{\sqrt{3}}{2} * 4\sqrt{3} = 33600 \text{ см}^3 = 33,6 \text{ л} \quad (17)$$

А кількість речовини Карбон діоксиду – за формулою (18):

$$N = \frac{V}{V_m} = \frac{33,6 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 1,5 \text{ моль} \quad (18)$$

За рівнянням реакції (19):



Виходить, що кількість речовини вапняку дорівнює 1,5 моль, а кислоти – 3 моль. Відтак, маси обох реагентів можна знайти за розрахунками (20 – 21)

$$m(\text{CaCO}_3) = 1,5 \text{ моль} * 100 \text{ г/моль} = 150 \text{ г} \quad (20)$$

$$m(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}) = 3 \text{ моль} * 116 \text{ г/моль} = 348 \text{ г} \quad (21)$$

Таким чином, пісенний матеріал надає ефективну базу для задіяння міжпредметного зв'язку між хімією та математикою – як алгеброю, так і геометрією. В наступних розділах буде подано і матеріал, заснований на задачах іншими мовами.

PART II. THE POSSIBILITY OF CHEMICAL TASKS COMPOSITION, BASED ON SONGS IN ENGLISH

Chemistry is traditionally considered a difficult school subject. This phenomenon has been extensively studied and it is explained by different causes, being some of them:

- The excessively theoretical school course;
- Lack of direct links to other school subjects;
- Lack of life-based explanations.

Thus, the student becomes less motivated, leading to the chemophobia. In order to enhance his motivation, the material is explained in more applicable manner. One of the strongest stimulators are the popular songs, so herein, two Chemistry tasks, based on two popular songs in English.

3. Consider the fragment of «The Trolley Song».

Clang, clang, clang – went the trolley,
Ding ding ding – went the bell.
Zing, zing, zing – went my heartstrings,
As we started for Huntington Dell

Chug, chug, chug – went the motor,
Bump, bump, bump – went the breaks,
Thump, thump thump – went my heartstrings,
As we glided by Huntington Lake.

The day was bright, the air was sweet,
The smell of honeysuckle charmed me off my feet.
I tried to sing, but couldn't squeak.
In fact, I felt so good I couldn't even speak.

Buzz, buzz, buzz, went the buzzer.

Time to all disembark.
Time to fall, went my heartstrings,
As we got off at Huntington Park
As we got off at Huntington Park

The song was written for the Broadway musical and then film «Meet me in St. Louis» in 1944. It has become a famous hit, alongside with the waltz “The boy next door”, composed for the same piece.

In the song, Esther Smith (Judy Garland) enters a tram and surprisingly finds her love.

At that time, St Louis Car Company electric trams were coursing along St Louis. They had the current seekers made of Aluminum instead of the modern ones, made of Chromium alloy.

In this case, the task, based on the song lyrics, helps the student to make the knowledge about aluminium, which is one of the most used metals, more fundamental.

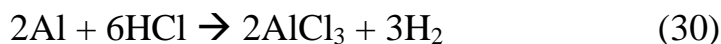
3.1. By the correspondent reactions, show the chemical properties of aluminum and explain why it conducts the current.

Metal chemistry is one of the most important topics in the Chemistry school course. The student has thereby to revise his theoretical knowledge about either aluminum or the general properties of the metals.

3.2. Chose the incorrect statement about aluminum

a) *Aluminum is an active metal, reacting with either acids or alkalis*

This statement is correct, as aluminum is one of the most active metals, capable of reacting with either acid or alkali solutions:



b) *Aluminum stands after hydrogen in the electrochemical activity series. Therefore it is soluble in alkalis*

This is incorrect. Aluminum is active, thus it stands before hydrogen. Its capability to dissolve in alkalis is not related to its hypothetical inactivity, as the inactive metals aren't capable of dissolving in alkalis either.

c) *By reacting 13,5 g of aluminum with chloridic acid, 16, 8 l (n.c.) of hydrogen is formed*

The statement is correct, as the mole relation between the aluminium and hydrogen is equal to 2:3. Therefore, considering that 13,5 g is a half mole of aluminum, 0,75 mole of gas will be yielded. It corresponds to 16, 8 l.

d) *Aluminium is nearly three times as heavy as beryllium*

This statement is correct, as aluminum atomic weight is of 27 g/mol, and beryllium atomic mass is of 9 g/mol

e) *The aluminium cation electron configuration is correspondent to the neon gas configuration*

This statement is correct, as metallic aluminium gives three electrons away to be transformed into a cation with the electron configuration similar to that of neon.

The second part of the question may be easily responded, and the student will solidify his knowledge about aluminum as metal.

3.3. Find the aluminum mass, necessary to obtain by the reaction with dissolved alkali enough hydrogen to fill the prismatic vessel. The prism is based on an equilateral triangle with the side 56 cm long. Its height is equal to $24\sqrt{3}$ cm.

The resolution of this task requires the geometry knowledge. In order to find the hydrogen volume, two formulas (32 – 33) shall be applied:

$$V = Sh \quad (32)$$

$$S = \frac{a^2\sqrt{3}}{4} \quad (33)$$

The vessel volume will be thereby calculated as (34):

$$V = \frac{a^2 h \sqrt{3}}{4} = \frac{3136 * 24 \sqrt{3} * \sqrt{3}}{4} = 56448 \text{ ml} = 56,448 \text{ l} \quad (34)$$

As for the hydrogen molarity, it will be calculated by (35):

$$n_{H_2} = \frac{V}{V_m} = \frac{56,448 \text{ l}}{22,4 \text{ l/mol}} = 2,52 \text{ mol} \quad (35)$$

Considering the reaction (31), we calculate the aluminum molarity as

$$n_{Al} = \frac{2}{3} n_{H_2} = 1,68 \text{ mol} \quad (36)$$

The mass of the aluminum will be therefore equal to:

$$,m_{Al} = 1,68 \text{ mol} * 27 \text{ g/mol} = 45,36 \text{ g} \quad (37)$$

The song material lets the student revise by an entertained manner his knowledge about aluminum. The same approach may be used also in other Chemistry topics.

It is also possible to shorten the task, making it simpler and adapting it to more students.

4. Consider the fragment of the lyrics of the song «Strangers in Paradise», composed in 1953 for «Kismet» musical.

Take my hand I'm a stranger in paradise

All lost in a wonderland

A stranger in paradise

If I stand starry-eyed

That's a danger in paradise

For mortals who stand beside an angel like

The musical was based on the music of the known chemist and composer Alexander Borodin, and the proper song is sung on the motto of “Polovtsian dances” main theme from Borodin’s opera “Prince Igor”.

Besides of aldol condensation, Borodin has also investigated the mechanism of another reaction, which has received his name.

Borodin reaction (Fig. 8) consists in bromine action on silver salts of carboxylic acids in tetrachloromethane. The acids are thereby decarboxylated, yielding the alkylhalides and silver bromide:

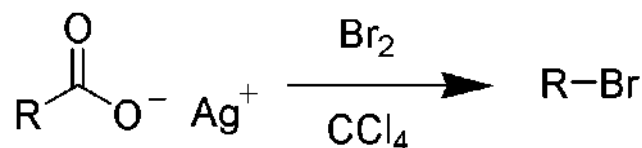


Fig. 8. Borodin reaction

Silver acetate has undergone the Borodin reaction. The alkylhalide product was thereby hydrolyzed yielding 24 g of a toxic substance. Which is the substance and what was the initial salt mass?

Considering the scheme of Borodin reaction, like also the alkylhalide hydrolysis, we may describe the reaction sequence as (38 – 39):





Methanol is formed by the reactions (38 – 39), and it is really toxic. The methanol molar quantity may be found by (40):

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{24 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 0,75 \text{ mol} \quad (40)$$

Considering the equations (38 – 39), we find that the molar quantity of silver acetate will be the same. Thus, the mass of the silver acetate will be calculated as (41):

$$m_{\text{CH}_3\text{COOAg}} = 0,75 \text{ mol} * 167 \text{ g/mol} = 125,25 \text{ g} \quad (41)$$

Therefore, the “singing” questions in chemistry may help the students in making more profound their chemistry knowledge.

PARTE III. DOIS EXERCÍCIOS INTERESSANTES, BASEADOS EM CANÇÕES LUSÓFONAS

Um dos maiores desafios de ensino de Química e de Matemática nos países da antiga União Soviética é o desinteresse pelos cursos de ciências naturais como Matemática, Física, Química, Biologia e Geografia. Um dos porquês disso é o baixo nível de renda *per capita*, por cuja razão os finalistas de escolas, ginásios e liceus preferem faculdades de Economia, Direito, bem como os cursos de Engenharia de *Software*. Mas se este fator necessita uma intervenção grave e longa na estrutura da economia nacional, outro fator nocivo para a qualidade de ensino de ciências naturais, que é o ensino assaz teórico das disciplinas de Matemática, Física, Química, Biologia, pode ser resolvido facilmente. Em condições de um curso escolar sobejamente teórico, não vendo saída prática dos conhecimentos, dados nas aulas de Ciências, o aluno far-se-á desinteressado. Como resultado, a sua competência nas mencionadas matérias não satisfaz aos requisitos, que a sociedade moderna impõe.

Neste trabalho, oferece-se uma ferramenta eficaz de interessar o aluno pela Química e Matemática, usando os exercícios integrados, cada qual consegue combinar em si o ensino de várias disciplinas de maneira divertida. Havendo analisado a experiência brasileira, representada pela elaboração das questões do Exame Nacional do Ensino Médio (ENEM) e provas vestibulares de universidades federais brasileiras, o presente grupo de autores pôde concluir que o conterem os exercícios uma parte introdutória, relacionada à aplicação de uma ou outra substância ou reação nos processos reais pode aumentar o interesse pela química por parte dos alunos, que resolvem estas questões.

O uso dos trechos de obras literárias e canções populares em exercícios de várias disciplinas no Brasil. Quanto às canções, tanto as antigas como as modernas soem ser utilizadas para a elaboração dos exercícios tanto de ciências humanas, como das exatas, fazendo o ensino muito mais divertido. Estes exercícios podem ser utilizados não só na hora da prova final, mas também nas provas preliminares e, mesmo em sala de aula. O interesse do aluno pelo estudo, destarte, aumenta, e ele vai ser muito mais motivado.

Aqui, dá-se um exemplo de um exercício de Química, que utiliza um fragmento de duas canções populares brasileiras.

5. *Considere o trecho da canção brasileira “Alegria, Alegria” (Caetano Veloso)*

*Ela pensa em casamento,
Eu nunca mais fui à escola...
Sem lenço e sem documento
Eu vou...*

*Eu tomo uma Coca-Cola,
Ela pensa em casamento.
Uma canção me consola.
Eu vou...*

A canção “Alegria, Alegria” foi composta e interpretada por Caetano Veloso em 1967, no III Festival da Música Popular Brasileira. Ela virou um dos maiores sucessos de Caetano.

Caetano Veloso chegou a mencionar Coca-Cola na letra da sua canção, o que gerou um escândalo na época. Vale a pena, porém, mencionar que ele não foi o primeiro dos intérpretes brasileiros a mencionar a famosa bebida na letra da sua composição. Dez anos antes, Ismael Netto, no seu samba “Amor 1957” também mencionou a bebida

*Eu e você seguiremos pela mesma calçada,
Eu e você tomaremos Coca-Cola gelada.
Eu e você jogaremos pif e paf nas noites de frio.
Eu e você nos cinemas do Rio...*

Vale a pena mencionar, também, que, na época da composição de ambas as canções, somente num país lusófono se vendia livremente a Coca-Cola – no

Brasil. Em Portugal, que ainda era império colonial, governado pelo regime de António de Oliveira Salazar, a famosa bebida só apareceu no livre comércio em 1977, três anos depois da Revolução dos Cravos.

Foi nessa altura (anos 1950 e 1960) que, para regular a acidez da bebida, começaram a adicionar à Coca-Cola o ácido fosfórico. Ele, além de alterar o gosto da bebida (que, destarte, parece menos doce que realmente é), também é responsável pelo aumento de acidez no organismo, que, por sua vez, causa alterações de balanço de eletrólitos, o que pode causar alterações ao organismo no caso do consumo duradouro e excessivo da bebida.

O prefácio do exercício contém a letra de duas canções, que descrevem o fato de consumo da bebida não alcoólica mais famosa do mundo. Passada a referência histórico-cultural, cujo intuito é despertar o interesse do aluno, o trecho final do prefácio faz uma referência à composição química da bebida, aliás, a um dos componentes que se usam na sua produção hodiernamente. O ácido fosfórico é um ácido inorgânico e se estuda nas aulas de Química do 8º, do 9º e do 11º ano.

5.1. *Descreva a fórmula estrutural do ácido fosfórico e mostre, mediante as três reações correspondentes, as suas propriedades químicas como ácido. Quais tipos de sal pode formar o ácido fosfórico?*

Questão, destinada a testar o conhecimento básico do aluno sobre a fórmula e composição do ácido fosfórico. Para responder à questão, o aluno deverá conhecer o número de coordenação do fósforo pentavalente (4) e, a partir da composição elementar do ácido, derivar a sua fórmula como exposta na Fig. 9:

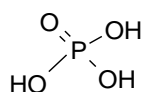
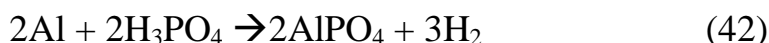


Fig. 9. Ácido fosfórico

A partir da fórmula estrutural, o aluno consegue perceber que todos os átomos de hidrogênio são ligados com o átomo de fósforo através do átomo de oxigênio. Assim, um, dois ou três átomos de hidrogênio podem ser substituídos pelo metal, formando, destarte, três tipos de sais – dihidrofosfatos, hidrofosfatos e fosfatos, conhecidos também, correspondentemente, como fosfatos primários, secundários e ternários. O aluno, por sua vez, mostra as propriedades do ácido fosfórico por três reações. Por exemplo (42 – 44):



Assim, a resposta do aluno pode ser considerada suficiente para a questão 1.1. do exercício ser avaliada com a pontuação máxima.

5.2. Sobre o ácido fosfórico, escolhe a opção errada:

a) A massa molar do ácido fosfórico pode ser considerada igual à do ácido sulfúrico.

Opção certa. Arredondando as massas atômicas dos átomos para números inteiros, o que pode ser aceito no curso escolar, podemos calcular que:

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ g/mol} \quad (45)$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ g/mol} \quad (46)$$

Destarte, ambas as massas podem ser consideradas igais.

b) Assim, como os ácidos fosforoso e hipofosforoso, o ácido fosfórico pode formar três tipos de sais.

Opção errada. O aluno, conhecendo as fórmulas estruturais de todos os três ácidos (Fig. 10), já poderá considerar a opção b) como negativa.

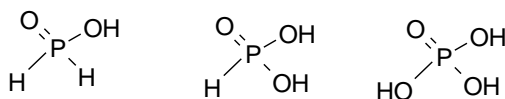


Fig. 10. Os ácidos hipofosforoso, fosforoso e fosfórico.

Ao contrário do ácido fosfórico, em cuja composição todos os três átomos de hidrogênio fazem parte das hidroxilas, nos ácidos fosforoso e hipofosforoso, correspondentemente, um e dois átomos de hidrogênio são ligados diretamente ao fósforo e, por conseguinte, não podem ser substituídos por metal. Destarte, estes ácidos formam dois e um tipos de sal correspondentemente, ao contrário do ácido fosfórico, que forma três, o que confirma que a opção B está errada.

c) O fósforo nos ácidos hipofosforoso, fosforoso e fosfórico é pentavalente

Opção certa. Isto pode ser concluído a partir das fórmulas estruturais dos ácidos (Fig. 10). Posto que o estado de oxidação do fósforo seja de +1 no ácido

hipofosforoso e de +3 no fosforoso, o fósforo segue sendo pentavalente, assim como no ácido fosfórico, em que o estado de oxidação de fósforo é de +5.

d) O estado de oxidação de fósforo no ácido fosfórico é o máximo

Opção certa. Os estados de oxidação mais conhecidos de fósforo são de -3 em fosfina e sais de fosfônio (o mínimo), de 0 em fósforo livre, de +1 em hipofosfito, de +3 em fosfito e de +5 em ácido fosfórico e fosfato (o máximo). Por poder doar no máximo 5 elétrons em condições reais de reação, o fósforo tem +5 como estado de oxidação máxima.

e) Ao contrário do nitrogênio, o fósforo pode utilizar as orbitais d- para alojar elétrons. Assim, ele pode ser pentavalente.

Opção certa. Ao contrário do nitrogênio, análogo ao fósforo, este está no terceiro período, em cujo nível aparecem orbitais d-. O fósforo não excitado consegue tanto doar como receber três elétrons, sendo trivalente. Já excitando-se o átomo de fósforo, o seu par de elétrons s- se desconjuga, migrando um deles para uma das orbitais d-. Assim o fósforo excitado possuirá cinco elétrons livres, que ele pode doar, sendo pentavalente.

Analisando todas as alternativas, o aluno dará à questão 1.2. a resposta certa, que é a b)

5.3. *Certa massa de cálcio reagiram com 0,98 g do ácido fosfórico. O hidrogênio formado pode preencher, em condições normais, um vaso prismático, em cuja base tem uma pipa com lados desiguais de 14 e 16 cm com o ângulo entre lados desiguais de 150°. A altura do vaso é de 2 cm. Qual sal foi formado e qual é a massa do sal formado e do cálcio, que reagiu?*

A depender da relação molar entre o metal e o ácido, três tipos de sais podem ser formados:



e, alfim,



Alfim, o tipo de sal formado depende da relação inicial entre as quantidades molares do metal e do ácido e se reflete, também na quantidade molar e do volume do hidrogênio a sair.

Para conhecer o volume de hidrogênio, ao aluno será necessário recordar as fórmulas da área da pipa e do volume do prisma, ensinadas no curso de geometria:

$$V = Sh \quad (50)$$

$$S = ab \sin \alpha \quad (51)$$

Logo, o volume de hidrogênio calcular-se-á conforme (8):

$$V = abh \sin \alpha = 16 * 14 * 0,5 * 2 = 224 \text{ cm}^3 = 0,224 \text{ l} \quad (52)$$

Considerando o volume molar de gases igual a 22,4 l/mol, obtemos a quantidade molar de hidrogênio (53):

$$N(H_2) = \frac{0,224 \text{ l}}{22,4 \text{ l/mol}} = 0,01 \text{ mol} \quad (53)$$

Além disso:

$$N(H_3PO_4) = \frac{0,98 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 0,01 \text{ mol} \quad (54)$$

Logo, a relação entre as quantidades moláres do ácido fosfórico e do hidrogênio é de 1:1, pois essas quantidades são iguais. Esta relação é correspondente à equação (48), por cujo meio se obtém o hidrofosfato de cálcio.

Destarte, as massas do sal e do cálcio podem ser calculadas como:

$$m(CaHPO_4) = 0,01 \text{ mol} * 136 \text{ g/mol} = 1,36 \text{ g} \quad (55)$$

$$m(Ca) = 0,01 \text{ mol} * 40 \text{ g/mol} = 0,4 \text{ g} \quad (56)$$

As expressões (55) e (56) podem ser consideradas as respostas adequadas à questão 1.3.

Ao contrário dos exercícios pura e simplesmente teorizados, tradicionalmente usados nas escolas da Ucrânia, estes vêm sendo mais adaptados ao uso prático do tema. Isto permite ligar, por meio de um preâmbulo, o conhecimento de química ao conhecimento mais universal, incluindo até poemas e canções. O intuito deste tipo de formulações é previsto na concepção pedagógica freiriana. Esta concepção propõe-no como uma alternativa ao sistema tradicional (“bancário”) de acumulação de conhecimentos pelo aluno sem percepção clara do próprio conceito.

Sendo uma das ciências exatas, a Química usa o aparato de Matemática para descrever as suas regras e leis sob a forma de relação quantitativa. Por outro lado, Matemática, como disciplina mais universal, precisa de um apoio aplicativo, quando vem ensinada no curso escolar. O ensino isolado de duas disciplinas mencionadas fará a estratégia de aula errada e o conhecimento adquirido pusilânime. Destarte, a integração de ambas as disciplinas é necessária, o que pode ser realizado na resolução de questões integradas, que envolvem o uso de conhecimento de ambas as matérias.

Três testes, que fazem parte do exercício supramencionado, são diferentes entre si e avaliam os diferentes conceitos de conhecimento. O primeiro teste pode ter-se feito mais complicado, se ao aluno for perguntado não só achar os coeficientes da equação balanceada, mas também reproduzir a própria equação.

A parte de escolha múltipla exige análise clara de cada uma das alternativas para que seja dada uma resposta certa. A análise das alternativas exige conhecimento suficiente na área descrita e exclui a possibilidade de “adivinhar” a resposta.

Alfim, a terceira parte contém duas etapas – a matemática e a química. A etapa matemática deixa calcular o volume do gás a partir dos parâmetros geométricos da vasilha. Então, o valor do volume é usado na etapa química e deixa concluir o exercício.

Outro exemplo pode vir relacionado ao tema de relevância.

6. *Considere o trecho da canção brasileira “Camisa Amarela” (Ary Barroso)*

*Voltou às sete horas da manhã,
Mas só na quarta-feira,
Cantando “A jardineira”, ó,
“A jardineira”*

*Me pediu, ainda zozzo, um copo d’água com bicarbonato.
O meu pedaço estava ruim de fato,
Pois caiu na cama e não tirou nem o sapato.*

*Roncou uma semana,
Despertou mal-humorado,
Quis brigar comigo
(Que perigo!),
Mas não ligo.*

*O meu pedaço me domina, me fascina.
Ele é o tal,
Por isso não levo a mal.*

*Pegou a camisa, camisa amarela,
Botou fogo nela.
Gosto dele assim –*

*Passada a brincadeira,
Ele é pra mim,
Meu Senhor do Bonfim.*

O trecho descreve o estado da ressaca do amigo do protagonista, que tomara uma quantidade excessiva de bebida alcoólica. Para sair da ressaca, ele pede para tomar um copo d'água com bicarbonato de sódio. É um dos meios mais eficazes para sair da ressaca. Por outro lado, a saída da ressaca faz-se rápida e brusca, o que pode causar vários efeitos colaterais.

O etanol, que é a substância principal da bebida alcoólica, oxida-se dentro de organismo humano para formar o acetaldeído e ácido acético. Outrossim, as outras substâncias presentes na bebida, quando se oxidam, também formam ácidos carboxílicos (por exemplo, o ácido láctico). O bicarbonato de sódio faz com que se neutraliza o pH do organismo.

O preâmbulo contém o trecho referido da canção e explicação de um processo químico, que está por trás do descrito. Neste caso, trata-se de uma oxidação incompleta de substâncias orgânicas com a formação de ácidos carboxílicos, responsáveis pela ressaca, e a sua neutralização por bicarbonato, que acaba rapidamente com a ressaca.

6.1. *Descreva as reações, com que se realiza a oxidação do etanol até o ácido acético e a sua reação com o bicarbonato de sódio (Fig. 11).*

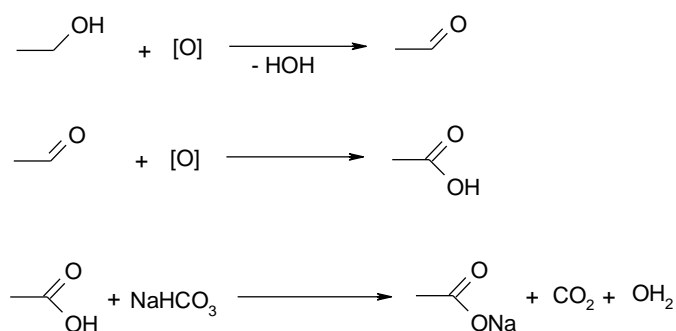


Fig. 11. A resposta à questão 1.1.

Para responder adequadamente à primeira questão do exercício, bastar-lhe-á ao aluno descrever as reações, expostas na Fig.11. Considerar-se-á como certa, também, uma representação esquemática das reações (Fig. 12), desde que todas as condições das respectivas etapas estejam apontadas no esquema:

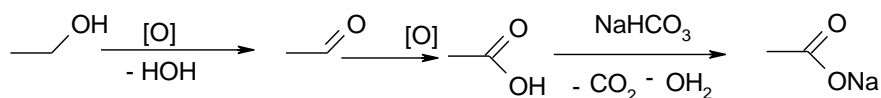


Fig.12. A resposta esquemática à questão 1.1.

6.2. Escolhe uma opção errada sobre as reações mencionadas entre as propostas:

a) O aldeído é produto de oxidação de álcool etílico, já que este é um álcool primário

Opção certa. O etanol possui a sua hidroxila no átomo de carbono terminal. Disso, ele é um álcool primário e oxidar-se-á, formando um aldeído. Um álcool secundário, por sua vez, iria formar uma cetona. Quanto aos álcoois terciários, estes são bastante difíceis de oxidar e, quando oxidados, permitem a ruptura da sua cadeia carbônica. Assim, sendo o etanol um álcool primário, será oxidado para formar um aldeído

b) O aldeído, assim como o álcool e o ácido carboxílico, é capaz de reagir com metais ativos, formando hidrogénio

Opção errada. Os metais ativos não conseguem reagir com aldeído formando um sal ou um produto parecido. Já os ácidos carboxílicos e os álcoois conseguem reagir com os metais ativos formando sais e alcoolatos correspondentemente.

c) 4 gramas do ácido acético são $\frac{1}{15}$ de mol

Opção certa. Como a massa molar do ácido acético é de 60 g/mol, e havendo vista que $60:15=4$, a quantidade do ácido acético em 4 g é de $4:60$, ou seja, de $\frac{1}{15}$ mol

d) O ácido acético é capaz de reagir com o etanol, formando um éster

Opção certa. O ácido acético pode reagir com a substância, cuja oxidação gradual pode levar à sua formação. O produto desta reação é acetato de etila, um éster

e) A desidratação do álcool leva à formação de um alceno, hidrocarboneto insaturado

Opção certa. Perdendo uma molécula d'água, o álcool etílico, ou seja, o etanol, transformar-se-á em etileno – o alceno simplicíssimo. Haja vista que contém uma ligação dupla, é um hidrocarboneto insaturado

Assim, analisadas todas as alternativas propostas, a resposta correta à questão 1.2. é b)

6.3. Um vaso prismático contém, em condições naturais, o hidrogénio. O fundo do vaso é de um triângulo equilátero, cujo lado é igual a 32 cm. A altura do vaso é igual a $28\sqrt{3}$ cm. Qual é a massa do ácido acético e do etanol, necessária para encher este vaso de hidrogénio?

Para calcular o volume do vaso, que contém hidrogénio gasoso, precisamos usar as fórmulas geométricas (57 – 58):

$$V = Sh \quad (57)$$

$$S = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 \quad (58)$$

Então,

$$V = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 h = \frac{\sqrt{3}}{4} * 1024 * 28\sqrt{3} = 1024 * 21 = 21504 \text{ cm}^3 = 21,504 \text{ l} \quad (59)$$

Considerando o valor do volume molar de gases em condições normais igual a 22,4 l, obtemos, a partir do cálculo (59) a quantidade do hidrogénio no vaso:

$$N = \frac{V}{v_m} = \frac{21,504 \text{ l}}{22,4 \text{ l/mol}} = 0,96 \text{ mol} \quad (60)$$

Além disso, as reações do álcool e do ácido, que rendem hidrogénio, são:



Logo, observando as reações químicas (61) e (62), podemos concluir que as quantidades molares tanto do etanol, como do ácido acético em cada uma das reações são o dobro da quantidade molar do hidrogénio, ou seja, de 1,92 mol cada.

Destarte, as massas de cada um dos reagentes, suficientes para produzir o volume de hidrogénio, calculado em (59), são:

$$m_1 = 60 \text{ g/mol} * 1,92 \text{ mol} = 115,2 \text{ g} \quad (63)$$

$$m_2 = 46 \text{ g/mol} * 1,92 \text{ mol} = 88,32 \text{ g} \quad (64)$$

Sendo a massa do ácido acético correspondente a (63), e a do etanol vem calculada em (64).

Do supracitado, pode-se concluir que a integração de Química com Matemática no aspecto de uma canção popular é uma ferramenta eficiente para aumentar o interesse dos alunos no estudo. Além de providenciar a ligação clara

com a aplicação do conhecimento adquirido, ela providencia uma aprendizagem mais eficaz no ensino presencial, bem como no remoto.

PARTE IV. DOS EJERCICIOS, BASADOS EN CANCIONES EN CASTELLANO

La propagación rápida del coronavirus SARS-CoViD-2, el causador principal de CoViD-19 en 2020 obligó a cambios graves de todo el modo de vida humano. Uno de los ramos más afectados ha sido el plano de estudio en escuelas básicas y secundarias, que tuvieron que adoptar el modelo *online* de enseñanza. Las clases *online* forman uno de los modelos más eficaces de enseñanza remota.

Por más increíble que parezca, la historia de clases remotas se lleva desde los años 1950 y 1960, cuando, en países como Portugal, España, Argentina, Brasil, México y algunos otros, se daban clases por televisión radio, diarios y revistas. Otrosí, se emitían materiales auxiliares, que dejaban acompañar el flujo de las clases dadas por prensa. Así se constituyó una tentativa de resolver, aun por parte, el problema de acceso desigual al sistema de educación escolar en áreas más pobres de los mencionados países. Esta experiencia ha sido usada años más tarde, con el problema epidemiológico, causado por la propagación rápida del virus.

A pesar de todos sus lados positivos, las clases online no consiguen sustituir la interacción clásica entre alumnos y profesores en el aula, por dificultar el desarrollo socio-emocional de los alumnos y haber necesidad de aplicar más métodos específicos para interesar al discípulo, siendo algunos específicos e imposibles de implementar en el aula. Sin embargo, las clases remotas pueden dar más flexibilidad a las técnicas utilizadas para enseñar el material.

Una de ellas es la elaboración y realización de ejercicios integrados, semejantes a los usados en los exámenes nacionales en Brasil. Los ejercicios contienen una información introductoria, que relaciona el material de la clase a su aplicación práctica o a una curiosidad, y tres cuestiones – la teórica, la teórica de varias alternativas y la práctica.

Uno de los ejemplos de un ejercicio integrado de Química y Matemática es el expuesto abajo. Para economizar espacio, nosotros vamos a presentar este ejercicio y el siguiente de manera corta.

7. Considere la letra de la canción “Prometo” (J. C. Caycedo Rodríguez – J.F. Fonseca Carrera)

*Prometo darte el sol todos los días,
Prometo este idilio toda la vida,
Prometo que estarás siempre en mis sueños
Y prometo que serás mi amor eterno.*

*Te prometo que serás mi consentida,
Te prometo que estaré siempre en tu vida.*

*Te quiero, si tú quieres a escondidas.
Tú ¡quíereme despacio y quíereme más!
Y espero que me quieras, si algún día
Tú dejas de querer lo que querías.
Te acompaño en cada paso de tu vida,
Si me juras que no buscas la salida.*

Estribillo:

*Pero yo te pido que me prometas
Que nunca me vas a dejar de amar.
Pero yo te pido que me prometas...
Contigo es que yo pierdo la razón,
Con un beso me robaste el corazón*

*Prometo un millón de fantasías,
Un hato y una casa, junto al morichal.
Prometo darte tiempo en las mañanas
Y cantarte, mientras duermes, al oído...*

*Te prometo que serás mi consentida.
Te prometo que estaré siempre en tu vida.*

(Estribillo)

Y yo te prometo

*Llévate de la mano, ¡ay!, te prometo,
Prometo que te gusten los recuerdos,
Que todo lo pasado ya no va a importar.*

*Y yo te prometo
Contarte las historias al derecho,
Y, por si no me crees, me comprometo
A darte toda la felicidad*

(Estribillo)

Y yo te prometo mi amor.

Según lo descrito en la canción, su protagonista promete a su amada un hato – una pequeña hacienda de campo, destinada a la cría de ganado. El hato prometido se ubica junto al morichal, donde crecen los moriches.

Estas palmeras son ampliamente usadas en su área original, que compone los territorios venezolano, colombiano y brasileño. Su fruta se usa en alimentación, bebidas (en Brasil, se consume el vino de moriche), cosmética, producción de champú, jabones y filtros solares. Su otra aplicación es en la producción de la “leche” vegetal. El óleo y “leche” del moriche contienen una amplia variedad de compuestos, uno de los cuales es el ácido oleico (Fig. 1). Es un ácido grajo insaturado, que es un componente esencial de los oleos vegetales.

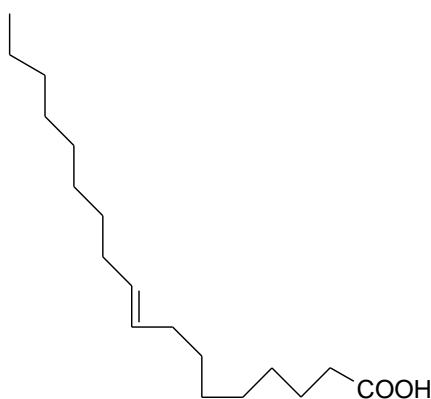


Fig. 1. Ácido oleico

- 7.1. *Por tres reacciones, demuestre las propiedades químicas del ácido oleico como ácido carboxílico insaturado. Describa la isomería cis- y trans- e hibridación de orbitales de átomos de carbono. ¿Qué es el número de iodo y cuál característica él describe?*

7.2. *Indique una opción errada sobre el ácido oleico:*

- a) *El ácido oleico reacciona con la solución acuosa de bromo y permanganato de potasio*
- b) *La fórmula del ácido oleico es $C_{18}H_{33}COOH$*
- c) *47 g del ácido oleico constituyen $\frac{1}{6}$ de su masa molar*
- d) *El ácido oleico reacciona con metales activos, sus óxidos e hidróxidos, formando sales, conocidos como oleatos*
- e) *El ácido oleico reacciona con alcoholes, rindiendo compuestos, conocidos como ésteres*

7.3. *Un vaso, a condiciones normales, contiene hidrógeno gaseoso. El vaso tiene forma de un prisma, basado en una cometa, cuyos lados desiguales son 14 y 16 centímetros, y su ángulo de 150° . La altitud del prisma es de 8 cm. ¿Cuál es la masa del ácido oleico, cuya reacción con metales activos rinde el volumen correspondiente de hidrógeno? ¿Cuál es la masa del ácido esteárico que se forma, cuando el ácido oleico reacciona con este volumen de hidrógeno?*

Otro ejercicio puede venir simplificado poseyendo apenas una parte. Este tipo de ejercicios puede servir para testes rápidos.

8. *Considere el trecho de la letra de la canción de Julio Iglesias “La ciudad de madrugada” (“Divorcio” (2003)):*

*Cómo es triste la ciudad de madrugada,
Caminando por las calles sin amor.
Oficinas con las luces apagadas
Y vidrieras con letreros de neón...*

En la última línea del fragmento se mencionan “Vidrieras con letreros de neón”. El neón fue descubierto por W. Ramsay en 1898, y debe su nombre a la palabra “griega”, que significa “nuevo”.

La primera linterna de neón ha sido inventada en 1917 por Daniel Moor, ingeniero de la General Electric. Fue un tubo transparente, relleno por neón y cercado por dos electrodos. Al pasar la corriente, la iluminación aparecía por la descarga de corona.

¿Por qué el proceso, que ocurre al pasar la corriente por el tubo de neón es físico y no químico?

Así, las cuestiones integradas consiguen, usando el material de una canción, combinar en sí el material de varias disciplinas, consiguiendo aumentar la eficacia de aprendizaje de todas las disciplinas, usadas en su elaboración. Esto es muy importante en las condiciones de clases remotas.

ВИСНОВОК

Використання «співочих задач» дозволяє ефективно інтегрувати вивчення хімії та математики на музичному матеріалі. Це дозволяє підвищити цікавість учнів до вивчення як хімії, так і математики, а також іноземних мов. При цьому вирішальним мотивуючим фактором є хімічний розбір тексту описаної у задачі пісні або фрагменту.

CHAPTER 18

ВИВЧЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦЕЛЬЗІАНОВОЇ КЕРАМІКИ В НВЧ ДІАПАЗОНІ

*Лісачук Г.В.¹, Григорук В.В.², Олійник В.В.²,
Кривобок Р.В.¹, Волощук В.В.¹*

*¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний
інститут», м. Харків, Україна*

*²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
м. Київ, Україна*

ВСТУП

До керамічних матеріалів для виготовлення головних обтічників надзвукових та гіперзвукових ракет класу «земля-повітря» висуваються вимоги не тільки до стійкості до термічних ударів та абляції в умовах атмосферного впливу, а й до оптичної прозорості у радіо- та інфрачервоному діапазонах. Ці вимоги постійно посилюються у зв'язку з постійним зростанням швидкостей ракет, що врешті рещт призводить до зростання робочих температур їх головних частин, а отже і до підвищення робочих частот мікрохвильових радарів. Саме тому обрані керамічні матеріали головних обтічників ракет та антенних вставок повинні максимально зберігати радіопрозорість та стабільність діелектричних властивостей у широкому температурному та частотному діапазонах.

Одним з таких матеріалів є кераміка на основі системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (рис.1). Основною фазою цієї трикомпонентної системи є цельзіан, який має низькі показники діелектричних властивостей, відносно невисокий ТКЛР та уявну щільність $3210 - 3280 \text{ кг/м}^3$ [1,2], має високу температуру плавлення ($1740 \text{ }^\circ\text{C}$) та кристалізується в моноклінну сингонію.

В попередніх дослідженнях вченими [3-5] було отримано оптимальний склад кераміки на основі кристалічної фази цельзіану ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) та розроблені технологічні параметри її отримання. В лабораторних умовах були визначені фізико-механічні властивості синтезованих матеріалів та встановлена можливість отримання монофазної цельзіанової кераміки за зниженої температури синтезу $1350 \text{ }^\circ\text{C}$. Дослідженню структури та вивченню різновидів технології отримання цього матеріалу присвячено багато робіт [6,7].

Також необхідно відзначити, що відомості про діелектричну проникність і тангенс кута діелектричних втрат, які є одними з основних характеристик сучасних радіопрозорих матеріалів, для даного виду кераміки, отриманої за керамічною технологією, у міліметровому діапазоні радіохвиль у літературних даних достатньо обмежені.

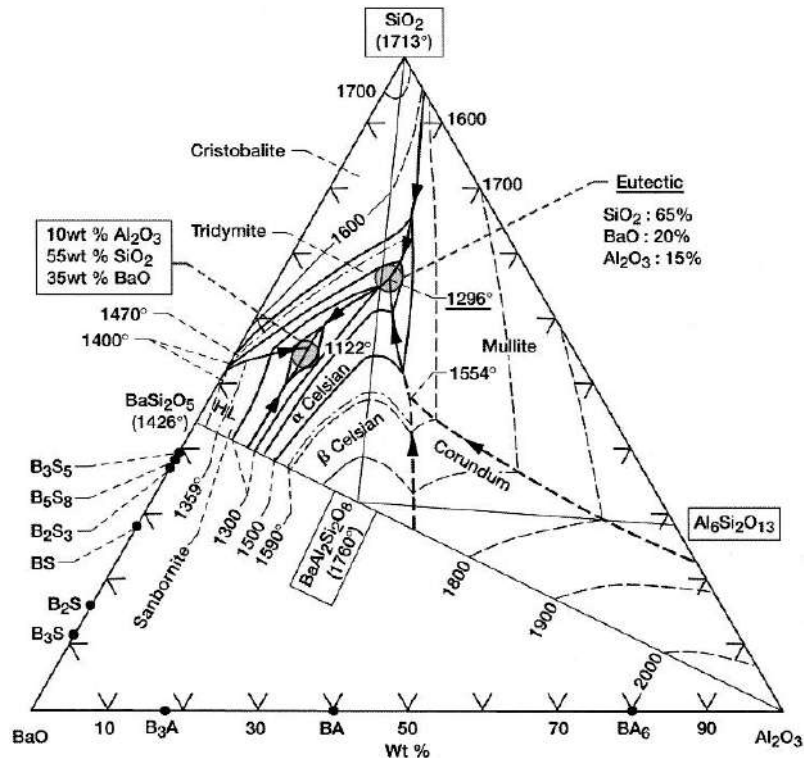


Рисунок 1 – Діаграма стану системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [1]

Враховуючи вищевикладене, метою даної роботи є дослідження електрофізичних та діелектричних властивостей кераміки на основі целзіану стехіометричного складу в частотному діапазоні 26 – 37,5 ГГц.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Вимоги до мікрохвильових характеристик радіопрозорих екранів літальних апаратів виходять з необхідності узгодження хвильових опорів середовищ на межі їх розподілу з метою мінімізації амплітуди хвилі відбиття.

Величина амплітуди хвилі відбиття насамперед визначається співвідношенням між діелектричною і магнітною проникністю матеріалу та його провідністю, які дозволяють мінімізувати коефіцієнти відбиття та втрат. При падінні плоскої однорідної електромагнітної хвилі на межу розділу «повітря-середовище» умова, коли відбиття від межі розділу середовищ буде відсутнім, а проходження хвилі буде повним, виконується

при рівності хвильових опорів вільного простору Z_0 та середовища екрану антени Z_c :

$$Z_0 = Z_c$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu'}{\varepsilon'}}; \quad Z_c = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}$$

де ε' і μ' – відносна діелектрична та магнітна проникність повітря; ε і μ – відносна діелектрична та магнітна проникність середовища.

Для межі розділу повітря – середовище з втратами ця умова має вигляд:

$$\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sqrt{\frac{|\mu - j\sigma_\mu / \omega \mu_0|}{|\varepsilon - j\sigma_\varepsilon / \omega \varepsilon_0|}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sqrt{\frac{\mu'}{\varepsilon'}}$$

де ε_0 і μ_0 – діелектрична та магнітна проникність вакууму; σ_ε і σ_μ – діелектрична та магнітна провідність середовищ; ω – кругова частота електромагнітної хвилі.

Виходячи з того, що для повітря $\varepsilon' = \mu' = 1$ формулу хвильового опору вільного простору можна подати у вигляді:

$$\sqrt{\frac{|\mu - j\sigma_\mu / \omega \mu_0|}{|\varepsilon - j\sigma_\varepsilon / \omega \varepsilon_0|}} \cdot \exp \frac{j}{2} \left(\arctg \frac{\sigma_\mu}{\omega \mu_0 \mu} - \arctg \frac{\sigma_\varepsilon}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} \right) \cong 1$$

Із рівнянь можна перейти до системи рівнянь:

$$\begin{cases} \arctg \frac{\sigma_\mu}{\omega \mu_0 \mu} = \arctg \frac{\sigma_\varepsilon}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} \\ \mu^2 + \frac{\sigma_\mu^2}{\omega^2 \mu_0^2} = \varepsilon^2 + \frac{\sigma_\varepsilon^2}{\omega^2 \varepsilon_0^2} \end{cases}$$

Рішення системи відносно σ_μ / μ_0 та $\sigma_\varepsilon / \varepsilon_0$ надає вимоги до співвідношення параметрів середовища при яких практично відсутні втрати на відбиття. Ці співвідношення узгоджених хвильових опорів середовища мають вигляд:

$$\frac{\sigma_{\mu}}{\mu_0} = \frac{\sigma_{\varepsilon}}{\varepsilon_0}; \varepsilon = \mu$$

Якщо тип поляризації падаючої хвилі на межу поділу повітря-середовище невідомий, то для такого випадку необхідно забезпечити рівність відповідних відносних проникностей та провідностей середовища. Якщо середовище немагнітний діелектрик, то $\mu = 1$. А це вимагає для мінімізації відбиття, щоб діелектрична проникність матеріалу, з якого виготовляються захисні екрани антенних комплексів для літальних апаратів, мала якомога менші значення.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для синтезу цельзіану використовували такі технічні сировинні матеріали: карбонат барію, кварцовий пісок та глинозем марки Г-00. Хімічний склад сировинних матеріалів наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад сировини

Сировинні матеріали	Вміст компоненті в мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	BaO	В.п.п.
Глинозем Г-00	0,03	98,7	0,02	0,25	-	1,0
Карбонат барію	-	-	-	-	77,7	22,3
Кварцовий пісок	99,35	0,421	0,06	0,039	-	0,13

Дослідні зразки отримували за двостадійною керамічною технологією. Перша стадія – синтез необхідної фази. Формування брикетів проводили напівсухим способом на лабораторному гідравлічному пресі під тиском 20 МПа. Після сушки сформованих брикетів до залишкової вологості менше 1 % проводили синтез фази цельзіану в лабораторній муфельній печі за температури 1200 °С з витримкою 2 години та подальшим охолодженням разом із піччю.

Друга стадія – формування дослідних зразків методом шлікерного лиття в гіпсові форми. Перед приготуванням шлікера синтезовані брикети кераміки подрібнювали до розмірів менше 3 мм та попередньо розмелювались в планетарному млині до залишку на ситі №0063 не більше

1 %. Приготування шлікера відбувалось в шаровому млині. В якості розріджуючої добавки використовували Dolapix PC 67, у кількості 0,1 мас. % від маси сухої речовини. Шлікер виливали в попередньо висушені гіпсові форми. Отримані сирці випалювались за температури 1350 °С, час витримки за максимальної температури – 4 год.

Вимірювання електрофізичних характеристик зразків – коефіцієнтів передачі та відбиття, діелектричної проникності ϵ і тангенсу кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ отриманих зразків досліджували в міліметровому діапазоні частот 26 – 37,5 ГГц. Використовували стандартні прямокутні хвилеводи перерізом 7,2 x 3,4 мм. Виготовлення зразків для проведення експерименту відбувалось на токарному станку за допомогою алмазного диску, з точністю $\pm 0,03$ мм. Зразки, які досліджувалися, повністю перекривали переріз хвилеводу та мали товщину – 1,5 мм.

Для визначення параметрів взаємодії електромагнітного випромінювання зі зразками була використана модернізована стандартна апаратура – вимірювач коефіцієнту стоячої хвилі та ослаблення у складі генераторного блоку P2-65 з індикатором Я2Р-67. Визначення коефіцієнта передачі проводилося по схемі, приведеній на рис. 2. Коефіцієнт передачі визначався по шкалі ослаблення вимірювача P2-65 в децибелах.

Аналізуючи отримані результати можна відзначити, що мікрохвильові втрати, які вносяться дослідними зразками цельзіанової кераміки, зменшуються від - 4,7 до - 2,5 дБ та стають майже однаковими при переході в міліметровий діапазон хвиль (>30 ГГц).



Рисунок 2 – Блок-схема експериментальної установки для визначення коефіцієнту передачі (1, 3 – напрямлені відгалужувачі, 2 – хвилевід із зразком, 4 – узгоджене навантаження)

При переорієнтації напрямленого відгалужувача 3 на 180° вимірювався коефіцієнт стоячої хвилі $k_{сх}$. Коефіцієнт відбиття розраховувався $k_{відбит}$ в децибелах за формулою:

$$k_{відбит} = 20 * \lg((k_{сх} - 1)/(k_{сх} + 1)).$$

З отриманих експериментальних даних (рис. 3) можемо побачити, що коефіцієнт відбиття на частотах >30 ГГц значно зменшується від -2,6 до показника -6,8 дБ, що підтверджує правомірність вибору розробленої цельзіанової кераміки для застосування саме в міліметровому надвисокочастотному діапазоні хвиль.

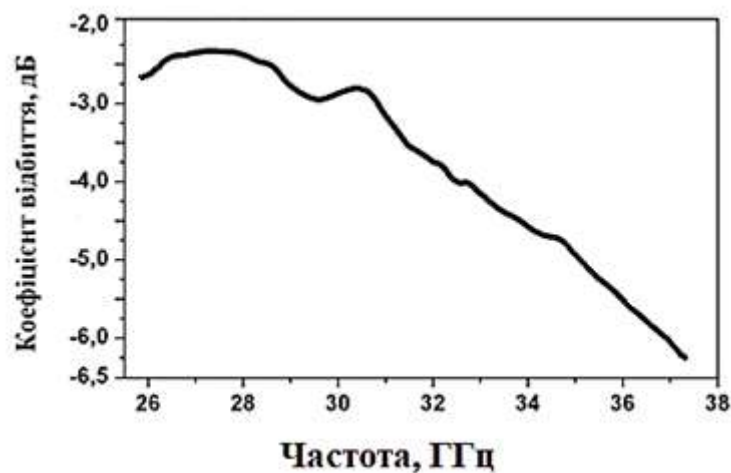


Рисунок 3 – Спектр коефіцієнта відбиття цельзіанової кераміки, випаленої за температури 1350 °С

Визначення відносної діелектричної проникності ϵ та тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ цельзіанової кераміки відбувалося згідно однієї з методик, що описана в роботі [8]. Для забезпечення міцного прилягання електродів зразки для досліджень шліфували.

В основу методу визначення діелектричної проникності покладена залежність довжини електромагнітної хвилі, амплітуди і фази електромагнітної хвилі від електричної та магнітної проникностей речовини, яка досліджується. Реалізація методу здійснюється за допомогою установки, блок-схема якої зображеної на рис. 4.

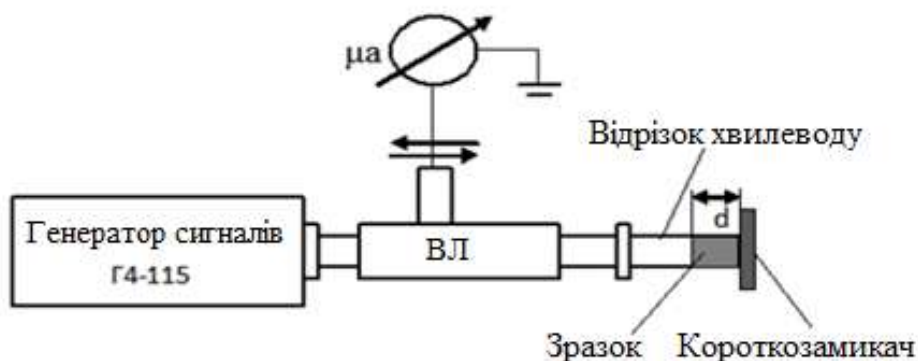


Рисунок 4 – Блок-схеми експериментальної установки для вимірювання діелектричної проникності та тангенсу діелектричних втрат зразків

За допомогою вимірювальної лінії фіксується структура стоячої хвилі у закороченому хвилеводі без зразка. При розміщенні зразка впритул до короткозамикача, знову вимірюється структура стоячої хвилі у хвилеводному тракті експериментальної установки та визначається величину зсуву мінімуму хвилі. Математичний аналіз приведеної вище електродинамічної задачі для розрахунку діелектричної проникності приводить до нелінійного рівняння:

$$\tanh(pd)/pd = F(d, \Delta Z_{\text{мін}}, k_{\text{сх}}, \lambda_{\text{хв}})$$

де F – функція отриманих із експерименту величин; p – постійна розповсюдження; d – товщина зразка; $\Delta Z_{\text{мін}}$ – зсув мінімуму стоячої хвилі; $\lambda_{\text{хв}}$ – довжина хвилі в хвилеводі.

Розв'язок цього рівняння дозволяє визначити постійну розповсюдження $p = \alpha + i\beta$ електромагнітної хвилі у матеріалі, розміщеному у хвилеводі, і, тим самим, обрахувати ϵ та $\text{tg}\delta$ досліджуваного середовища.

На рис. 5 наведені спектри дійсної частини діелектричної проникності цельзіанової кераміки стехіометричного складу.

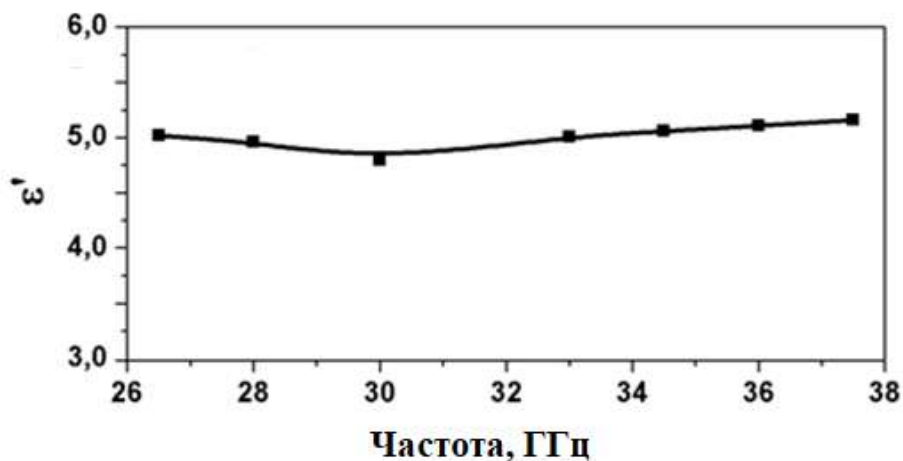


Рисунок 5 – Спектр діелектричної проникності цельзіанової кераміки, випаленої за температури 1350 °С

У зазначеному частотному діапазоні (26 – 37,5 ГГц) спостерігається майже лінійна залежність діелектричної проникності зразків від частоти, а сама величина проникності не перевищує 5,5.

На рис. 6 представлено спектр тангенсу кута діелектричних втрат $\text{tg} \delta$ зразків цельзіанової кераміки, отриманої за температури випалу 1350 °С.

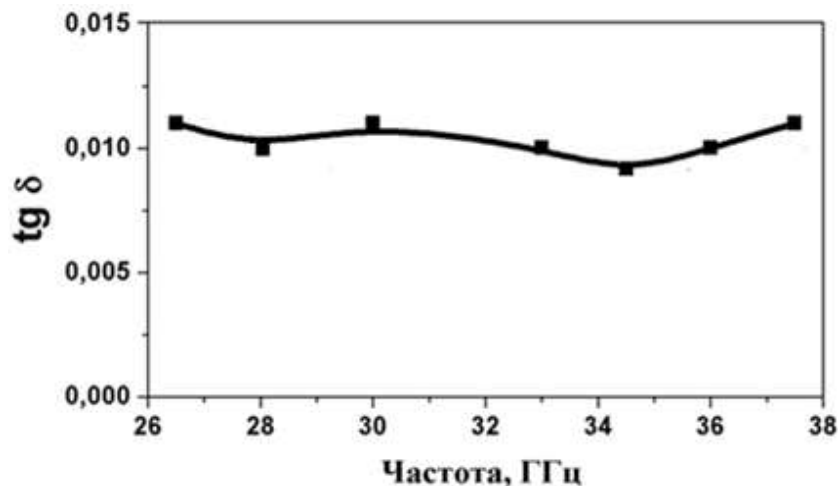


Рисунок 6 – Спектр тангенсу кута діелектричних втрат цельзіанової кераміки, випаленої за температури 1350 °С

Як бачимо, спектр тангенсу кута діелектричних втрат зразків цельзіанової кераміки теж майже не залежать від частоти. За температури випалу 1350 °С показники $\text{tg} \delta$ знаходяться в межах $(8 - 11) \cdot 10^{-3}$.

Отримані керамічні матеріали на основі цельзіану відповідають вимогам стандарту ГОСТ 20419–83 (підгрупа 420) та можуть

використовуватись для створення радіопрозорої кераміки та виготовлення радіопрозорих керамічних носових обтічників.

ВИСНОВКИ

За результатами проведених досліджень виявлено, що мікрохвильові втрати, які вносяться дослідними зразками цельзіанової кераміки, зменшуються від - 4,7 до - 2,5 дБ та стають майже однаковими при переході в міліметровий діапазон хвиль (>30 ГГц). Коефіцієнт відбиття на частотах >30 ГГц значно зменшується від -2,6 до -6,8 дБ, що підтверджує правомірність вибору розробленого матеріалу для застосування саме в надвисокочастотному діапазоні хвиль.

За результатами вимірювань діелектричної проникності керамічних матеріалів на основі цельзіану встановлено, що її значення у дослідженому частотному діапазоні (26 – 37,5 ГГц) не перевищують позначки 5,5, а значення тангенсу кута втрат для цих зразків знаходяться в діапазоні $(8 - 11) \cdot 10^{-3}$. Такі значення відповідають основним вимогам до вибору радіопрозорих матеріалів для створення керамічних антенних обтічників ракет.

Особливо треба відзначити, що значення цих важливих електрофізичних характеристик розробленої цельзіанової кераміки не змінюється в усьому діапазоні вимірюваних частот.

Досліджені електрофізичні характеристики керамічних матеріалів на основі системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в мікрохвильовому діапазоні 26 – 37,5 ГГц відповідають основним вимогам, що висуваються до експлуатації подібних матеріалів та можуть бути придатні для виготовлення радіопрозорих елементів та деталей в аерокосмічній промисловості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шабанова Г. Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе: монография / Г. Н. Шабанова. – Х: НТУ “ХПИ”, 2006. – 280 с.
2. Semler C. E. Studies in the system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: The System Celsian – Silica – Alumina / C. E. Semler, Foster W. R. // J.Amer. Ceram. Soc., 1970. – Vol. 53. – №11. – P. 134 – 143.
3. Technology for the production of complex products based on celsian ceramics / V.V. Voloshchuk, G.V. Lisachuk, R.V. Krivobok, A.V. Zakharov, L.S. Limarenko, P.P. Vabishchevich // Ukrainian Conference with International

Participation Chemistry, Physics and Technology of Surface, 15-17 May. Kyiv. – 2019. – P. 202.

4. Дослідження впливу інтенсифікуючих добавок на низькотемпературний синтез славсоніту та цельзіану при створенні радіопрозорих керамічних матеріалів / Г.В. Лісачук, Р.В. Кривобок, А.В. Захаров, В.В. Волощук, Л.Н. Лісачук, Є.В. Чефранов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2020. – С. 68–74

5. Дослідження впливу розріджуючої добавки на фізико-механічні властивості цельзіанової кераміки, отриманої методом шлікерного лиття / Г.В. Лісачук, Я. М. Пітак, Р.В. Кривобок, А.В. Захаров, В.В. Волощук, П.П. Вабіщевіч, А.С. Рябініна // Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки: зб. наук. пр. – 2020. – № 120. – С. 144–150 DOI: <https://doi.org/10.35857/2663-3566.120.14>

6. P. Ptacek, F. Soukal, T. Opravil, E. Bartonickova, *Ceramics International*, 42, N7, 8170 (2016).

7. Technology of obtaining complex products based on celsian by the method of slip casting / V.V. Voloshchuk, G.V. Lisachuk, R.V. Kryvobok, A.V. Zakharov, Ye.V. Chefranov, V.V. Sarai // Proceedings of Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" dedicated to the 90th birthday of Aleksey Chuiko, Academician of NAS of Ukraine – Kyiv, 2020. – P. 192.

8. Барлоу Х.М., Кюллен А.Л. Измерения на сверхвысоких частотах. Перекл. з англ. під ред. В.Б. Штейншлейгера, «Сов. радио», М., 1952.

Content / Зміст

CHAPTER 1. HEADSPACE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION <i>Vishnikin A.B., Tamen A.-E.</i>	3
CHAPTER 2. LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS THE UNIQUE OBJECT FOR WIDE APPLICATION IN THE CHEMICAL, ENERGY, AND FOOD TECHNOLOGIES, SENSORS, AND ENVIRONMENTAL PROTECTION (MINI-REVIEW BASED ON EXPERIMENTAL DATA) <i>Kovalenko V., Kotok V., Borysenko A., Nikolenko M.</i>	39
CHAPTER 3. HIGHLY SELECTIVE TRIPHENYLETHER DERIVATIVE AS FLUORESCENT SENSOR FOR COPPER AND ARGININE <i>Shivali Gupta, Susheel K Mittal, Manmohan Chhibber</i>	65
CHAPTER 4. ION CHROMATOGRAPHY IN UKRAINE: DEVELOPMENT AND ACHIEVEMENTS <i>Zuy O.V.</i>	69
CHAPTER 5. ORGANIC ECOTOXICANTS IN WATER SYSTEMS OF UKRAINE <i>Milyukin M.V.</i>	82
CHAPTER 6. ENVIRONMENTAL AUDIT AND ASSESSMENT OF THE STATE FORESTRY ENTERPRISES OF WESTERN REGION OF UKRAINE <i>Karaim O. A., Lavrynyuk Z.V., Gulay L. D.</i>	99
CHAPTER 7. ECOLOGICAL ANALYSIS OF THE STATE OF ATMOSPHERIC AIR OF KORETS THE RIVEN REGION <i>Gulay L.D., Lavrynyuk Z.V., Karaim O. A.</i>	117
CHAPTER 8. СКРИНІНГ ВМІСТУ ФТОРИДІВ У ПОВЕРХНЕВИХ І ПІДЗЕМНИХ ВОДАХ ЗАКАРПАТТЯ <i>Сухарев С.М., Куштан С.М., Сухарева О.Ю., Симканич О.І., Марійчук Р.Т.</i>	124
CHAPTER 9. ФОТОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ – ЕФЕКТИВНИЙ МЕТОД КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕЧНОСТІ ХАРЧОВИХ ОБ'ЄКТІВ <i>Костенко Є Є.</i>	136
CHAPTER 10. ПЕРЕДБАЧЕННЯ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ПОХІДНИХ РОДАМІНІВ <i>Зінчук Т. В., Кормош Ж. О., Супрунович С. В.</i>	149

СНАРТЕР 11. ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКОСТІ ФРУКТОВИХ СОКІВ	160
<i>Корольчук С. І., Савчук Т. І., Кормош Ж. О., Юрченко О. М., Панченко Ю. В., Васильєв В. П.</i>	
СНАРТЕР 12. ВИКОРИСТАННЯ ФІЗИЧНОГО ЯВИЩА «СОНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ» В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ	170
<i>Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланов О.М.</i>	
СНАРТЕР 13. МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТУ БАРІЮ, ЩО ПРОЯВЛЯЮТЬ КОЛОСАЛЬНУ ДІЕЛЕКТРИЧНУ ПРОНИКНІСТЬ ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	201
<i>Плутенко Т.О., В'юнов О.І., Янчевський О.З., Федорчук О.П., Білоус А.Г.</i>	
СНАРТЕР 14. ПРО ГЕОЕКОЛОГІЧНІ НАСЛІДКИ ВПЛИВУ У ГІРНИЧО-ПРОМИСЛОВОМУ РАЙОНІ	214
<i>Яцков М. В., Калько А. Д., Мельнійчук М. М, Мельник О. В.</i>	
СНАРТЕР 15. ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЇ АВТОКОЛИВНОГО ПОДРІБНЕННЯ МАТЕРІАЛІВ В БАРАБАННОМУ МЛІНІ	221
<i>Дейнека К. Ю.</i>	
СНАРТЕР 16. LA DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DE LA DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL FÁRMACO ACETAZOLAMIDA, ASISTIDA POR EL COMPUESTO DE POLI(5-AMINO-1,4-NAFTOQUINONA) CON EL OXIHIDRÓXIDO DE COBALTO	225
<i>Tkach V.V., Kushnir M. V., Oliveira Silvio C., Silva A.O., Ivanushko Y.G., Luganska O.V., Yagodynets' P.I., Kormosh Z.O., Dytyuchenko I.M., Lystvan V.V., Kussyak N.V.</i>	
СНАРТЕР 17. «СПІВОЧА ХІМІЯ». ЗАДАЧІ У БРАЗИЛЬСЬКОМУ СТИЛІ ЯК СПОСІБ ІНТЕГРАЦІЇ МУЗИКИ, ХІМІЇ ТА МАТЕМАТИКИ (ДОПОВІДЬ-КОНЦЕРТ)	234
<i>Ткач В.В., Кушнір М.В., Мінакова Т.Г., Петрусяк Т.В., Іванушко Я.Г., Сторошук Н.М., Келя А. Д., Гірка О.Ю.</i>	
СНАРТЕР 18. ВИВЧЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦЕЛЬЗІАНОВОЇ КЕРАМІКИ В НВЧ ДІАПАЗОНІ	261
<i>Лісачук Г.В., Григорук В.В., Олійник В.В., Кривобок Р.В., Волощук В.В.</i>	

Наукове видання

**CURRENT PROBLEMS OF CHEMISTRY,
MATERIALS SCIENCE AND ECOLOGY**

MONOGRAPH

Укладач: Юрченко О.М.

Друкується в авторській редакції

Видавець – Волинський національний університет імені Лесі Українки
(43025, м. Луцьк, просп. Волі, 13).

Свідоцтво Держ. комітету телебачення і радіомовлення України
ДК № 7197 від 24.11.2020 р.

Виготовлювач – Вежа-Друк
(м. Луцьк, вул. Шопена, 12, тел. (0332) 29-90-65).

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