

Для розроблення методики визначення будь-якої речовини важливим є знання інтервалу лінійності зміни аналітичного сигналу від концентрації визначуваного компонента. Як видно з рисунка 4, у дослідженій системі аналітичний сигнал зростає зі збільшенням Геп у межах до 3,9 мкг/мл (19,5 мкг).

В оптимальних умовах утворення ІА й аналітичного сигналу побудований калібрувальний графік для визначення гепарину. З рисунка 4 видно, що він лінійний 3,9 мкг/мл гепарину й описується рівнянням  $I = 528 + 821 \cdot C_{\text{геп}}$ .

На основі отриманих результатів розроблено методику визначення гепарину, яка апробована на модельних розчинах. У градувальну пробірку вносять аналіт, що містить до 19,5 мкг гепарину, додають 0,5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л ДНАФ, 0,5 мл 0,01 % розчину тритону X-100, доводять дистильованою водою до 5 мл і перемішують. Інтенсивність аналітичного сигналу вимірюють за допомогою спектрофлуориметра в режимі синхронного сканування при 595 нм. Уміст гепарину визначають за калібрувальним графіком, побудованим в ідентичних умовах. Результати визначення гепарину в модельних розчинах наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Результати визначення Геп у модельних розчинах методом «уведено–знайдено»

№ проби	Уведено Геп, мкг	Знайдено Геп, мкг	Sr
1	15	15,2 ± 0,4	0,03
2	12	12,1 ± 0,3	0,04
3	10	10,1 ± 0,2	0,05

Як видно з таблиці 1, методика характеризується задовільними метрологічними параметрами, Sr не перевищує 0,05 і може бути використана під час визначення гепарину в лікарських препаратах.

**Висновки й перспективи подальших досліджень.** Установлено, що гепарин із поліметиновим барвником ДНАФ утворює іонний асоціат. У його резонансних спектрах випромінювання спостерігається аналітичний сигнал при 595 нм. Оптимізовано умови утворення та розроблено методику визначення гепарину.

*Джерела та література*

1. Лекарственные средства. В 2 т. Т. 1. – 14-е изд., перераб., испр. и доп. – М. : ООО «Изд-во “Новая волна”»; изд. С. Б. Дивов, 2002. – 540 с.
2. Resonance light scattering and derived techniques in analytical chemistry: past, present and future / Wei Lu, Beatriz S. Fema'ndez Band, Yu Yu et all. // Microchim Acta. – 2007. – Vol. 158. – P. 29–58.

**Кормош Жолт. Определение гепарина методом резонансной световой спектроскопии.** Установлено, что гепарин с полиметиновым красителем ДНАФ образует ионный ассоциат. В его резонансных спектрах излучения наблюдается аналитический сигнал при 595 нм. Оптимизированы условия образования и разработана методика определения гепарина.

**Ключевые слова:** ионный ассоциат, гепарин, резонансная световая спектроскопия.

**Kormosh Zholt. The Heparin Determination by Light Resonance Spectroscopy Methode.** Found that heparin of polymethine dyes DNAF forms of ion associates. In his resonant emission spectra observed analytical signal at 595 nm. Optimized conditions for the formation and developed a method of heparine determination.

**Key words:** ion associate, heparin, resonance light spectroscopy.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії 22.02.2013 р.

УДК 543.422:543.361:546.15

Анна Трохименко  
Ольга Запорожець  
Василь Сухан

**Визначення тіоціанату у фізіологічних рідинах і об'єктах довкілля електрохімічними сенсорами**

Систематизовано та здійснено критичний огляд відомих аналітичних методик із застосування електрохімічних сенсорів для визначення тіоціанату у фізіологічних рідинах і об'єктах довкілля. Зазначено переваги та

обмеження щодо застосування іон-селективних електродів із різними іонофорами та перспективи їх подальшої розробки.

**Ключові слова:** тіоціанат, фізіологічні рідини, об'єкти довкілля, електрохімічні сенсори, іон-селективні електроди.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** За даними токсикологів [1] тіоціанат за токсичністю наближається до ціаніду. Тіоціанат надходить в організм людини з їжею, а в організмі курців додатково утворюється внаслідок детоксикації ціаніду печінкою. З огляду на це визначення тіоціанату в біологічних об'єктах (фізіологічних рідинах) належить до актуальних проблем сучасної аналітичної хімії. Ще одним важливим об'єктом для контролю вмісту тіоціанату є води, особливо стічні води промислових виробництв, пов'язаних із металургією та газифікацією вугілля [2]. Найпоширенішими методами визначення тіоціанату є спектроскопічні [2–5], хроматографічні [1] та методи з використанням електрохімічних сенсорів.

**Мета роботи** – систематизація та критичний огляд даних літератури щодо визначення тіоціанату у фізіологічних рідинах і об'єктах довкілля електрохімічними сенсорами (іон-селективними електродами).

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** У нинішній час під терміном «сенсор» розуміють перетворювачі будь-яких неелектричних величин в електричний сигнал. Хімічні сенсори реагують на певні хімічні речовини або перебіг певних хімічних реакцій. Їх призначення – ідентифікація і кількісне визначення хімічних реагентів у рідкій чи газовій фазах. Одними з найважливіших типів хімічних сенсорів, а саме електрохімічних, є іон-селективні електроди (ІСЕ). Деякі з них характеризуються відносно невеликим часом відгуку, низькою собівартістю, простотою використання і широким інтервалом лінійності градувальних графіків [6–10].

Ключовим елементом сенсора є іонофор, що контактує з мембраною, здатною селективно взаємодіяти з аналітом у розчині зразка. Розробляючи ІСЕ на той чи інший іон, ураховують такі характеристики аналітів, як іонний радіус, гідратація в протонних розчинниках, форма [11; 12].

Для визначення тіоціанату в останнє десятиліття розробляли ІСЕ переважно на основі полімерних мембран. Поряд із полімерними матрицями, що їх зазвичай виготовляють із полівінілхлориду, і пластифікаторами, які є мембранними розчинниками, для підвищення селективності запропоновано мембрани з інпрегнованими іонними добавками (табл. 1) [13–47].

За останні 10 років у дослідженнях із розробки сенсорів на тіоціанат вивчали іонофори на основі органометалітичних сполук, що характеризуються високою спорідненістю до аналіту. У разі лише електростатичної взаємодії між іонофором і аналітом селективність методик визначається ліпофільністю аніонів на основі принципу Гофмейстера [40; 47; 48]. Хоча тіоціанат посідає одне з перших місць серед неорганічних аніонів у ряду Гофмейстера, реальна селективність, яку називають антигофмейстерською поведінкою, проявляється при взаємодії аніону з іонофором за рахунок хімічного зв'язку. Зазвичай це метал-лігандна взаємодія, де лігандом є аніон аналіту, а «металом» – частина молекули-гостя.

Доведено [14–16; 23; 39; 50; 51], що сильна чи слабка метал-лігандна взаємодія, в основі якої лежить здатність тіоціанату взаємодіяти як аксіальний ліганд щодо центру металу молекули-носія, залежить від структури іонофору, природи замісників та їх положення в молекулі, а особливо від природи центрального атома металу. Саме ці чинники є визначальними при виборі різнолігандних комплексів [24; 25]. Загалом якісний і кількісний склад комплексу іонофору визначає аналітичну придатність ІСЕ для визначення тіоціанату. Підхід до цих процесів із погляду координаційної хімії описано в [22; 40].

Методики синтезу деяких іонофорів наведено в [47; 50–55] та встановлено параметри, що впливають на аналітичну дію ІСЕ, можливі механізми відгуку залежно від носія. На основі переносу тіоціанату крізь мембрани аніон-селективних електродів встановлено ряди селективності. Проте лише незначну кількість розроблених електродів використано для аналізу реальних тіоціанатовмісних зразків.

Серед металопорфіринів обрано [39]  $\mu$ -оксотетрафеніл-порфіринат феруму як носій тіоціанату при виготовленні ІСЕ. Задовільні потенціометричні характеристики очікувалися завдяки стабільності згаданої біядерної сполуки, наявності двох вакантних координаційних місць і вищій ліпофільності порівняно з моноядерними металопорфіринами. Вивчено вплив кислотності й розчинника-посередника на характеристики відгуку. Методом УФ-спектроскопії доведено, що два тіоціанат-іони координуються до двох центральних атомів феруму(III). Результати аналізу реальних зразків, запропонованими ІСЕ, задовільно корелювали з результатами, отриманими традиційним фотометричним ферум(III)-тіоціанатним методом.

Таблиця 1

Визначення тіоціанату електродними сенсорами\*

Електрод (Е), іонофор	Об'єкт аналізу (умови)	Метрологічні характеристики методик	Вплив супутніх компонентів	Л-ра
1	2	3	4	5
Е на основі іонів перехідних металів і хелатуючого лганду (основи Шиффа)	Модельні розчини (найліпші результати одержано при використанні комплексу $Mn(II)$ )	-	Висока селективність Е до $SCN^-$	13
Е з ПВХ мембраною на основі N-саліцилден-бензіламінатних комплексів $Cu(II)$	Слічні води, слина, сеча (фосфатні буфери в широких межах рН (3,0–9,0) при 293 К)	Нернстівська залежність потенціалу від $c_{SCN^-}$ : $1,0 \cdot 10^{-1} - 9,0 \cdot 10^{-7}$ М з нахилом 57,5 мВ/рсссн; МВ $7,0 \cdot 10^{-7}$ М; час відгуку 5–10 с	Селективність Е: обернений ряд Гофмейстера $SCN^- > Cl^- > ClO_4^- > Sal^- > I^- > Br^- > NO_3^- > NO_2^- > SO_3^{2-} > H_2PO_4^- > SO_4^{2-}$	14
Полімерний мембранний Е на основі трикоординатного комплексу $Cu(II)$ основи Шиффа	Слічні води (фосфатний буфер із рН 4, 298 К)	Робочий діапазон Е: $2,6 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$ М; МВ $8,0 \cdot 10^{-7}$ М із нернстівським відгуком електродної функції 57,6 мВ/декада	Е є високоселективним до тіоціанату	15
Мембранний Е з пластифікованою ПВХ мембраною на основі комплексу перхлорату $Cu(II)$ з 1,8-диметил-1,3,6,8,10,13-азадиклотетрадеканом як іонофору	Слина, сеча (потенціометричне титрування розчином $Ag^+$ при рН 4,5–10,5)	Лінійність ГГ: $7,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$ М, час відгуку ~15 с	Висока точність визначення тіоціанату в присутності великої кількості сторонніх іонів	16
Е на основі комплексних сполук $Cu(I)$ , $Cu(II)$ з ПВХ мембраною і дифенілтіокарбазоном	Слічні води	Е на основі $Cu(I)$ : лінійність ГГ $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ М із нахилом $58 \pm 2$ мВ/декада в 0,02 М HCl; МВ $2 \cdot 10^{-6}$ М. Е на основі $Cu(II)$ : лінійність ГГ $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ М із нахилом $54 \pm 1$ мВ/декада в буферному розчині (0,1 М $CH_3COONa - 0,1$ М $CH_3COOH$ ); МВ $8 \cdot 10^{-7}$ М	Ряд селективності Е: $SCN^- >> ClO_4^- > Sal^- >> NO_3^- > Cl^- > PO_4^{3-} > SO_4^{2-}$	17
Е з мембраною з 1,4,8,11,15,18,22,25-октабуксифталоціаніну $Ni(II)$	Біологічні проби (титрування розчином $AgNO_3$ при рН 4,3–9,8)	Нернстівська залежність із нахилом $58,7 \pm 0,6$ мВ/декада; робочий діапазон Е $1,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$ М; МВ $5,7 \cdot 10^{-7}$ М; час відгуку 10 с	Не заважає низка органічних та неорганічних аніонів	18

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
Е з ПВХ мембраною, у якому іонофором є макроциклічний асиметричний комплекс бензо- $N_4$ -Ni(II)	Сеча, слина (потенціометричне титрування розчином $Ag^+$ )	Робочий інтервал концентрацій $1,4 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М; МВ $1,4 \cdot 10^{-7}$ М; нернстівський нахил $59,7 \pm 0,9$ мВ/декада в інтервалі рН $3,5$ – $10,5$ ; час відгуку $5$ с; час життя до $3$ -х місяців	–	19
Селективні графітові Е з ПВХ мембраною на основі фталоціанінів Ni(II) та Fe(III)	Природні та біологічні об'єкти без стадій попереднього концентрування та пробопідготовки (рН $3$ – $10$ )	Лінійність ГТ: $5 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М; МВ $5 \cdot 10^{-7}$ М; нахил $58,4 \pm 0,8$ мВ/декаду, час відгуку $2$ с; час життя до $2$ -х місяців	Не впливає присутність органічних та неорганічних іонів у великих кількостях	20
Іонофор 1,8-добензил-1,3,6,8,10,13-гексаазоциклодекан Ni(II) перхлорат	Модельні розчини. Біологічні рідини (рН $4,0$ – $9,2$ )	Діапазон лінійності: $3,3 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М при нахилі $58,4$ мВ/декада; МВ: $3 \cdot 10^{-6}$ М; час відгуку $15$ с; час життя до $2$ місяців	–	21
Потенціометричне титрування із застосуванням універсального Е на основі піриту	Модельні розчини (визначення здійснюють у нейтральному середовищі з використанням р-ну Hg(II) як титранту і потенціометричної індикації кінцевої ГТ)		Методика придатна також для визначення Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> та I <sup>-</sup>	22
Е з розчинною полімерною мембраною на основі комплексу Co(II)-празолон-гетероциклічна основа Шиффа	Сеча як індикатор курців (для вивчення мембрани готують основу Шиффа, а потім здійснюють синтез компонентів: біс(1-феніл-3-метил-4-бензилпразолон-5)етилендіамін Co(II) і біс(1-феніл-3-метил-4-бензилпразолон-5))	Визначають у діапазоні концентрацій: $2,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$ М	Ряд селективності Е: SCN <sup>-</sup> > OH <sup>-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > F <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	23
ПІС з імпульсним амперометричним детектуванням на основі електрокаталітичного окиснення аналіту на вуглецевому пастовому Е, модифікованому фталоціаніном Co(II)	Слина курців. Пасту для модифікованого вуглецевого Е готують змішуванням фталоціаніну кобальту з графітовим порошком та подальшим розтиранням суміші у ступці з нуйолом (5:3) (умови проведення аналізу: фон – буферний розчин Бриттона-Робінсона з рН $2,0$ ; потенціал детектування $+0,085$ В; тривалість імпульсу – $200$ мс, швидкість потоку – $2$ мл/хв)	Лінійність ГТ: $1$ – $50$ мкМ, МВ $0,78$ мкМ, $\delta$ $0,02$ – $0,03$	Заважають: співмірні кількості I <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , аскорбінової та уринової кислот. Не заважають: Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> (до $100$ -кратних надлишків)	24

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
Іонофор Co(II)-тетраakis(о-амінофеніл) порфірин	Модельні розчини (рН 6,0)	МВ $5 \cdot 10^{-7}$ М; діапазон лінійності $\sim 1 \cdot (10^{-5} - 10^{-2})$ М при нахилі 43 мВ/декада; час відгуку < 25 с; час життя до 2-х місяців	-	25
Графітовий E, покритий пластифікованою ПВХ мембраною з імпрегнованими в неї фталоціанінами Co(II) та Mn(II)	Сеча (пряме потенціометричне визначення при рН 2,2–10. Найліпші результати одержано з мембраною, що містить 30 % ПВХ, 60 % біс(2-етилгексил)фталату і 10 % фталоціаніну Co)	Нернстівська функція виконується в інтервалі $1 \cdot (10^{-6} - 10^{-1})$ М; кут нахилу 59,1 мВ/декада; коефіцієнт кореляції 0,9994; МВ $5 \cdot 10^{-7}$ М; час відгуку 20 с	-	26
Іонофор Mn(III)-порфірини	Модельні розчини (рН 6,5)	Діапазон лінійності $1 \cdot (10^{-4} - 10^{-1})$ М при нахилі 50 мВ/декада; МВ: $3,2 \cdot 10^{-5}$ М	-	27
Іонофор Mn(II)-N,N'-біс-(4-фенілазасалициліден) о-феніллінданілін	Модельні розчини (рН 5,38)	Діапазон лінійності $7,0 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ М при нахилі 57,3 мВ/декада; МВ: $3,2 \cdot 10^{-5}$ М; час відгуку < 10 с; час життя: до 2 місяців	-	28
Іонофор Mn(III)-порфірини	Модельні розчини (рН 5,5)	Діапазон лінійності $\sim 1 \cdot (10^{-5} - 10^{-18})$ М при нахилі 59 мВ/декада	-	29
Іонофор Au(III)-тризобутилфосфін сульфід	Модельні розчини (рН 6,6)	Діапазон лінійності: $1 \cdot (10^{-4} - 10^{-1})$ М при нахилі 55 мВ/декада; МВ $3,9 \cdot 10^{-7}$ М; час відгуку 5,8-7 с; час життя до 12 діб	-	30
E з модифікованими пластифікованими полімерними мембранами з іонофорами на основі октаетил-і тетрафенілпорфіринів Ca(III)	Імуноаналіз	Чутливість визначення є близькою до чутливості, розрахованої за рівнянням Нернста	E придатні також для визначення NO <sub>2</sub> ; Cl <sup>-</sup> ; F <sup>-</sup>	31
E з ПВХ мембраною на основі біс-трибензил-еметоксицистанум терефталатного комплексу як нейтрального носія	Модельні розчини (сигнал вимірюють у середовищі фосфатного буфера з рН 3,0 при 25 °C)	E має нернстівський потенціал у межах cscn- $1,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-5}$ М; МВ $4,0 \cdot 10^{-5}$ М з нахилом 77,3 мВ/декада	E проявляє ангіофмейстерську послідовність селективності: SCN <sup>-</sup> > I <sup>-</sup> > CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> > NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> > ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	32–36

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
Хімічні сенсори на основі індикаторного мікроелектрода Ag-Ag <sub>2</sub> S	Модельні розчини (Е застосовують для мікро та малих об'ємів проб. Е є індикаторним при потенціометричному титруванні SCN <sup>-</sup> розчином Ag <sup>+</sup> )	-	Визначенню не заважають одноатомні феноли, S <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	37
Е з ПВХ мембраною на основі комплексів Ag(I) з тіосечовинними іонофорами [N-(N',N'-діетилтіокарбамойл-N''-фенілбензамідин) або [N-діетиламіно-тіокарбоніл-бензimidо-метилловий тіоетер]	Модельні розчини. Крім SCN <sup>-</sup> , Е придатний для визначення I <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup>	-	Е є високоселективним лише до I <sup>-</sup>	38
Е типу «покривний дріт» із чутливими мембранами, іммобілізованими на срібний дріт на основі експресно затвердлої епоксидної смоли	Модельні розчини. Вивчено властивості трьох типів Е (відповідно Е1, Е2, Е3): мембрана Е1 складається з епоксидної смоли і затверджуючого агента при їх співвідношенні 1:1; бшарова мембрана Е2 містить ПВХ покриття з AgI (90 %) і покриття з епоксидної смоли; бшарова мембрана Е3 аналогічна за складом мембрани Е2, але її SCN-селективне покриття містить додатково 0,5 % KI. Робочий інтервал рН: 4-10	Функції трьох Е мають нерівностовський нахил в інтервалі 1·10 <sup>-4</sup> -1·10 <sup>-1</sup> М аналізу в 0,1 М розчині Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-	39
Е на основі метилметакрилату	Промислові стічні води (методики з використанням методу стандартних добавок)	s <sub>r</sub> 0,0182-0,0250 при визначенні ~80 мг/л SCN <sup>-</sup>	-	40
Стабільні модифіковані Е для ПІС з амперометричним детектуванням	Біологічні рідини (сеча). Запропоновано Е двох типів: 1) Pt-E покритий шаром адсорбованого йоду і плівкою з ацетату, 2) склоуглецевий Е, модифікований методом анодної поляризації в суміші розчинів RuCl <sub>3</sub> і K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> при рН 2	Лінійність ГГ: 1) 5,0 мкМ-0,1 мМ; 2) 0,2-4,0 мкМ	-	41

Вакінення таблиці 1

1	2	3	4	5
Іонселективний Е з рідинною мембраною, в котрій як електродноактивну речовину використано комплекс нітрон-SCN <sup>-</sup> (концентрація комплексу в нітробензолі $1 \cdot 10^{-3}$ М), внутрішній розчин: суміш $1 \cdot 10^{-2}$ М NaSCN і $1 \cdot 10^{-2}$ М NaCl	Зовнішній Е порівняння: Ag/AgCl-E. Робочий діапазон рН 3–7. Можливе потенціометричне титрування аналіту Ag(I) чи Hg(II)	Лінійність електродної функції: $1 \cdot (10^{-5} - 10^{-1})$ М при куттовому коефіцієнті 55 мВ/декада, MB ~0,6 мкг/мл, час відгуку 80 с, $\delta_t \leq 0,005$	Заважають: $\text{IO}_4^- > \text{ClO}_4^-$ . Не заважають: NaI, сульфур-вмісні аніони, CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , молібдат, вольфрамат, ацетат, форміат, оксалат	42
Е з рідинними мембранами в ПВХ матрицях на основі тіоціанату нітрону (I) + 2-нітрофенілфеновий етер (II), лише II, тіоціанату тетрафеніларсоною (III) + 2-нітрофенілоктиловий етер (електродноактивні речовини і пластифікатори)	Модельні розчини. I і III готують осадженням із водних розчинів. (Введення пластифікаторів знижує вплив з боку H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> у межах рН 1,5–12,5)	Лінійність ГГ: до $1,8 \cdot 10^{-4}$ М	Е також чутливі до $\text{ClO}_4^-$ , $\text{IO}_4^-$ . Заважає $\text{IO}_4^-$ .	43
Іонофор дихлориди бензилгину	Модельні розчини (рН 7,0)	MB $7,3 \cdot 10^{-6}$ М; діапазон лінійності: від $5,3 \cdot 10^{-5}$ М при нахилі 52,8 мВ/декада	–	44
Іонофор $\mu$ -окситетрафеніл порфіринаторон	Модельні розчини (рН ~3–5) ґрунти, питні та стічні води. Розширено концентраційний інтервал визначуванних іонів у бік нижчих концентрацій зниженням концентрацій солей у внутрішніх розчинах, зокрема для тіоціанату до $2 \cdot 10^{-8}$ М (замість рекомендованих у паспорті)	Діапазон лінійності: $1 \cdot (10^{-6} - 10^{-1})$ М при нахилі 53 мВ/декада	–	45
Іонселективні Е виробництва «Аналітприбор» (м. Тбілісі)		MB: $2 \cdot 10^{-6}$ М, куттовий коефіцієнт відповідає нернстівському	Крім Е на SCN <sup>-</sup> , модифіковано також Е на K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	46, 47

\* Скорочення: Е – електрод, MB – межа виявлення, ПВХ – полівінілхлорид, ТТ – точка еквівалентності при титруванні,  $\delta_t$  – відносне стандартне відхилення.

Хелати Шиффа перехідних металів використано [22] як нейтральні носії в ІСЕ. На їх основі отримано і вивчено чотири електроди, що відрізнялися природою центральних атомів [39]. Mn(II)-вмісний електрод використано для визначення тіоціанату в стічних водах. Результати аналізу задовільно корелювали з результатами, отриманими методом ВЕРХ.

Розроблено [14] ІСЕ на тіоціанат на основі Ni(II)- і Fe(III)-фталоціанінів. Установлено, що в разі ніколовмісного носія досягається вища чутливість і селективність порівняно з ферумовмісними сполуками. Розроблено електроди з обома носіями, але з різними катіонними й аніонними добавками, та показано вплив природи добавок на селективність електрода. Виявилось, що аніонні добавки поліпшують вибірковість одного з носіїв, не впливаючи на інший. Катіонні добавки погіршували відгук.

Використано [13; 15] комплекси Ніколу для виготовлення іонофорів і на їх основі розроблено кілька електродів різного складу. Вивчено їх характеристичні відгуки задля оптимізації складу й селективності ліпшого з них. Досліджено [13] координацію аналіту до центрального атому комплексу і зроблено висновок, що асиметричний макроциклічний комплекс бензо-N<sub>4</sub>-Ni(II) має аксіальну координацію. Це, на думку авторів, зумовлює високу селективність електрода до тіоціанату. Показано [13; 15], що електроди, до складу яких входять саме макроциклічні сполуки, демонструють найліпший відгук. Запропоновані електроди використано для визначення тіоціанату у зразках урини та слини курців і некурців. Показано задовільну кореляцію результатів аналізу з результатами, отриманими фотометричним методом.

Синтезовано [24] іонофор на основі Au(III)-триізобутилфосфін сульфідів і розроблено на його основі два електроди. Їх охарактеризовано за стандартними показниками і перевірено на практиці в проточно-інжекційній системі. Аналітичні характеристики електрода в проточній системі виявилися задовільними, однак тривалість життя сенсора є надто короткою, оскільки іонофор вимивається потоком носія.

У проточно-інжекційній системі [18] перевірено електрод, модифікований вуглецевою пастою із фталоціаніном кобальту як іонофором. Детектування здійснювалося не потенціометрично, а амперометрично. Показано низьку межу визначення, широкий діапазон концентрацій лінійності градуального графіка у разі аналізу слини курців та некурців; отримані результати порівняно з відповідними спектрофотометричними даними.

**Висновки та перспективи подальших досліджень.** Аналіз даних літератури з розробки та застосування електрохімічних сенсорів свідчить, що на сьогодні ІСЕ запропоновано для кількісного визначення тіоціанату і в об'єктах довкілля, і для клінічних досліджень. Головними обмеженнями практичного застосування деяких із них є короткий час життя та в багатьох випадках незадовільна вибірковість.

У разі лише електростатичної взаємодії між іонофором і аналітом селективність ІСЕ визначається за принципом Гофмейстера. ІСЕ на тіоціанат на основі органометалітичних сполук як іонофорів характеризуються високою спорідненістю до аналіту за рахунок хімічної металолігандної взаємодії (антигофмейстерська поведінка), де лігандом є аніон аналіту, а металом – частина молекули-гості.

Найперспективнішими вбачаємо розробки для визначення тіоціанату із застосуванням нових макроциклічних комплексів як іонофорів, оскільки ІСЕ на їх основі демонструють найліпший відгук.

#### *Джерела та література*

1. Determination of rhodanese enzyme activity by capillary zone electrophoresis / Z. Glatz, P. Bouchal, O. Janiczek [et al] // J. Chromat. A. – 1999. – Vol. 838, № 1–2. – P. 139–148.
2. Determination de l'iode inorganique dans les eaux de pluie / V. Fournier-Bidoz, P. Foster, J. M. Quinault // Analusis. – 1992. – Vol. 20, № 10. – P. 627–631. (Цит. за: РЖХим. № 21Г72 (1993)).
3. Запорожец О. А. Непрямое спектрофотометрическое определение тиоцианат-ионов по иод-крахмаль-ной реакции / О. А. Запорожец, А. Ю. Трохименко // Химия и технология воды. – 2008. – Вып. 30, № 5. – С. 544–551.
4. Трохименко А. Ю. Фотометричне і сорбційно-фотометричне визначення тіоціанату у водах та біологічних рідинах курців та таких, що не палять / А. Ю. Трохименко // VIII Укр. конф. з аналітичної хімії УКАХ-08 (з міжнар. участю) до 100-річчя з дня народж. чл.-кор. НАН України В. А. Назаренка : зб. тез доп. – Одеса : [б. в.], 2008. – С. 204.



5. Трохименко А. Ю. Визначення тиоціанату іон-селективними електродами в об'єктах довкілля та біологічних рідинах / А. Ю. Трохименко // Прикладні аспекти електрохід. аналізу : зб. тез доп. наук.-практ. семінару. – Львів : [б. в.], 2008. – С. 52.
6. Кормош Ж. О. Аналітична хімія фізіологічно активних речовин. 2. Пластифіковані мембранні диклофенак-селективні електроди / Ж. О. Кормош, І. П. Гунька, Я. Р. Базель // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2007. – № 13. – С. 44–56.
7. Потенціометричне визначення кетопрофену за допомогою ПВХ-сенсора на основі його іонного асоціату з кристалічним фіолетовим / Ж. О. Кормош, І. П. Гунька, О. Ю. Матвійчик, Я. Р. Базель, А. В. Нікітіна // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2009. – № 24. – С. 40–47.
8. Кормош Ж. О. I<sub>2</sub>Vr<sup>-</sup>-селективний потенціометричний сенсор на основі іонного асоціату метилового фіолетового / Ж. О. Кормош, Т. І. Савчук // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2009. – № 29. – С. 45–49.
9. Кормош Ж. О. Потенціометричний сенсор на основі іонного асоціату астрафлосину йодброміду / Ж. О. Кормош // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2012. – № 17. – С. 4–10.
10. Кормош Ж. О. Аналітична хімія фізіологічно активних речовин. 4. Амізон-селективний електрод / Ж. О. Кормош, І. В. Мазуренко // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2007. – № 15. – С. 36–40.
11. Malinowska E. Role of axial ligation on potentiometric response of Co(III) tetraphenylporphyrin-doped polymeric membranes to nitrite ions / E. Malinowska, M. E. Meyerhoff // Anal. Chim. Acta. – 1995. – Vol. 300, № 1–3. – P. 33–43.
12. Li Z.-Q. Исследование тиоцианат-селективных электродов на основе новых нейтральных переносчиков / Z.-Q. Li, G.-L. Shen, R.-Q. Yu // Chem. J. Chin. Univ. – 2000. – Vol. 21, № 3. – P. 373–376. (Цит. за: РЖХ № 01.19–19Б3.229 (2001)).
13. Ван Е. К. Электрод на основе N-салицилиден-бензиламинатного комплекса меди(II), избирательный по отношению к тиоцианату / Е. К. Ван, Й. К. Чай, Р. Юан // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 293–299.
14. Tricoordinate Schiff Base Copper(II) Complex as Neutral Carrier for Highly Selective Thiocyanate Electrode / J.-Y. Dai, Y.-Q. Chai, R. Yuan, L.-X. An, Y. Liu, X. Zhong, D.-P. Tang // Anal. Letters. – 2005. – Vol. 38, № 3. – P. 389–400.
15. A selective membrane electrode for thiocyanate ion based on a copper-1,8-dimethyl-1,3,6,8,10,13-azacyclotetradecane complex as ionophore / T. Poursaberi, M. Salavati-Niassari, S. Khodabakhsh et al. // Anal. Letters. – 2001. – Vol. 34, № 15. – P. 2621–2632.
16. Селективные электроды для тиоцианата с длительным временем жизни на основе носителей – комплексных соединений меди с поливинилхлоридом и дифенилтиокарбазоном / Z. Yunlong, T. Chunran, S. Guoli, Y. Ruqin // Anal. Chem. – 2000. – Vol. 28, № 1. – P. 87–90. (Цит. за: РЖХ № 01.09–19Г.101 (2001)).
17. Zamani H. A. Highly selective and sensitive thiocyanate membrane electrode based on nickel(II)-1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxyphthalocyanine / H. A. Zamani, F. Malekzadegan, M. R. Ganjali // Anal. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 555, № 2. – P. 336–340.
18. Thiocyanate-selective electrode based on unsymmetrical benzoN<sub>4</sub> nickel (II) macrocyclic complexes / A. Abbaspour, M. A. Kamyabi, A. R. Esmaeilbeig, R. Kia // Talanta. – 2002. – Vol. 57, № 5. – P. 859–867.
19. Amini M. K. Thiocyanate-selective electrodes based on nickel and iron phthalocyanines / M. K. Amini, S. Shahrokhian, S. Tangestaninejad // Anal. Chim. Acta. – 1999. – Vol. 402, № 1–2. – P. 137–143.
20. Selective thiocyanate poly(vinyl chloride) membrane based on a 1,8-dibenzyl-1,3,6,8,10,13-hexaazacyclotetradecane-Ni(II) perchlorate / M. M. Ardakani, A. A. Ensafi, M. S. Niasari, S. M. Chahooki // Anal. Chim. Acta. – 2002. – Vol. 462, № 1. – P. 25–30.
21. Antonijevic M. M. Potenciometrijsko odredjivanje hloriga, bromida, tiocijanata i jodida zivom(II) uz upotrebu univerzalne elektrode / M. M. Antonijevic, R. Mihajlovic, B. Vukanovic // 6 Jugosloven. simp. anal. hem. : зб. тез доп. – Sarajevo, 1991. – P. 69. (Цит. за РЖХ № 1Г122 (1993)).
22. Thiocyanate-selective electrode based on cobalt(II) complexes of pyrazolone heterocyclic Schiff bases / M. Ying, R. Yuan, Z.-Q. Li [et al.] // Fresenius' J. Anal. Chem. – 1998. – Vol. 361, № 5. – P. 437–441.
23. Cookeas E. G. Flow injection amperometric determination of thiocyanate and selenocyanate at a cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode / E. G. Cookeas, C. E. Efstathiou // Analyst. – 1994. – Vol. 119, № 7. – P. 1607–1612.
24. Anion-selective electrodes based on electropolymerized porphyrin films / S. Daunert, S. Wallace, A. Florido, L. G. Bachas // Anal. Chem. – 1991. – Vol. 63, № 17. – P. 1676–1679.
25. Amini M. K. PVC-Based Cobalt and Manganese Phthalocyanine Coated Graphite Electrodes for Determination of Thiocyanate / M. K. Amini, S. Shahrokhian, S. Tangestaninejad // Anal. Letters. – 1999. – Vol. 32, № 14. – P. 2737–2750.

26. Substituted metalloporphyrin derivatives as anion carrier for PVC membrane electrodes / D. Gao, J. Gu, R.-Q. Yu, G.-D. Zheng // *Anal. Chim. Acta.* – 1995. – Vol. 302, № 2–3. – P. 263–268.
27. Thiocyanate-selective PVC membrane electrodes based on Mn(II) complex of N,N'-bis-(4-phenylazo-salicylidene) o-phenylene diamine as a neutral carrier / Z.-Q. Li, Z.-Y. Wu, R. Yuan [et all.] // *Electrochim. Acta.* – 1999. – Vol. 44, № 15. – P. 2543–2548.
28. Influence of porphyrin structure on anion selectivities of manganese(III) porphyrin based membrane electrodes / N. A. Chaniotakis, A. M. Chasser, M. E. Meyerhoff, J. T. Groves // *Anal. Chem.* – 1988. – Vol. 60, № 2. – P. 185–188.
29. Anion-selective electrodes based on a gold(III)-triisobutylphosphine sulfide complex / A. Florido, L. G. Bachas, M. Valiente, I. Villaescusa // *Analyst.* – 1994. – Vol. 119, № 11. – P. 2421–2425.
30. Steinle E.D. Investigation of gallium(III) porphyrins for use in ion-selective polymer membrane electrodes / E. D. Steinle, U. Schaller, M. Meyerhoff // *Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc.* : зб. тез доп. – Atlanta. – 1997. – P. 1248. (Цит. за РЖХ № 16Г82 (1998)).
31. Исследование селективного для тиоцианата электрода на основе бис-трибензил-эметоксидиоловянного терафталатного комплекса в качестве нейтрального носителя / X.-L. Wang, R. Yuan, L. Xu [et all.] // *J. Instrum. Anal.* – 2004. – Vol. 23, № 4. – P. 29–32. (Цит. по РЖХим. № 05.16–19Г.112 (2005)).
32. Eftekhari A. Chemical sensor based on silver/silver sulfide microelectrode / A. Eftekhari // *Anal. Letters.* – 2001. – Vol. 34, № 7. – P. 1087–1095.
33. СЕНСОП-2000. Сенсоры и микросистемы : сб. тез. докл. Всерос. конф. с междунар. участием. – СПб. : Изд-во С.-Петерб. гос. ун-та, 2000. – 350 с.
34. Abramovic B. The persulfate- $\alpha$ - $\alpha'$ -dipyridil system as indicator in the argentometric controlled-current potentiometric titrations / B. Abramovic, F. F. Gaal // *J. Serb. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 68, № 9. – P. 743–752.
35. Экспрессное полуавтоматизированное определение анионных форм серы в аммиачных растворах / Л. И. Вассерман, Н. П. Горелов, З. В. Клепцина, В. Б. Попов // *Кокс и химия.* – 1989. – № 12. – С. 28–31.
36. Ионметрическое определение серебра в дицианоаргентатно-роданидных электролитах / И. К. Стульгине, С. А. Тауткус, Р. М. Казлаускас, О. М. Петрухин // *Зав. лаб.* – 1989. – Т. 55, № 12. – С. 6–7.
37. PVC membranes based on silver(I)-thiourea complexes / F. Z. El Aamrani, J. García-Raurich, A. Sastre, L. Beyer, A. Florido // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – Vol. 402, № 1–2. – P. 129–135.
38. Satake H. Тиоцианатселективный электрод типа «покрытой проволоки» с чувствительной мембраной на основе экспрессно отвержденной эпоксидной смолы / H. Satake, S. Ikeda // *Бунсэки кагаку.* – 1990. – Vol. 39, № 1. – P. T11–T16. (Цит. за РЖХ № 15Г120 (1990)).
39. Trajkovska V. Determination of thiocyanate ions in industrial waste water by direct potentiometry / V. Trajkovska, K. Kalajdziewski // *35<sup>th</sup> IUPAC Congr.* : зб. тез доп. – Istanbul, 1995. – P. 1176. (Цит. за: РЖХ № 15Г172 (1996)).
40. Cox J. A. Stable modified electrodes for flow-injection amperometry: application to the determination of thiocyanate / J. A. Cox, T. Gray, K. R. Kulkarni // *Anal. Chem.* – 1988. – Vol. 60, № 17. – P. 1710–1713.
41. Hassan S. S. M. Liquid membrane electrode for selective determination of thiocyanate / S. S. M. Hassan, M. A. M. F. Elmosalamy // *Analyst.* – 1987. – Vol. 112, № 12. – P. 1708–1712.
42. Poly (Vinyl Chloride) Matrix Membrane Electrodes Responsive to Thiocyanate, Perchlorate and Periodate / M. A. F. Elmosalamy, G. J. Moody, J. D. R. Thomas, S. S. M. Hassan // *Anal. Letters.* – 1987. – Vol. 20, № 10. – P. 1541–1555.
43. Glazier S. A. Selectivity of membrane electrodes based on derivatives of dibenzyltin dichloride / S. A. Glazier, M. A. Arnold // *Anal. Chem.* – 1991. – Vol. 63, № 8. – P. 754–759.
44. Gao D. Metalloporphyrin Derivatives as Neutral Carriers for PVC Membrane Electrodes / D. Gao, J.-Z. Li, R.-Q. Yu, G.-D. Zheng // *Anal. Chem.* – 1994. – Vol. 66, № 14. – P. 2245–2249.
45. Применение ионоселективных электродов для анализа малых концентраций неорганических ионов в почвах, питьевых и сточных водах / А. П. Малыхин, И. Н. Никулина, Н. К. Назарова, С. Н. Левченко // *Проблемы гигиены и эпидемиол. на ж.-д. трансп. и трансп. средстве.* – М. : [б. и.], 1985. – С. 103–108.
46. Differential electrolytic potentiometric titrations of thiourea, phosphate, bromide and thiocyanate at trace levels / R. G. Dhaneshwar, M. R. Dhaneshwar, S. N. Revancar, L. R. Zaraprar, S. S. Dhaktade // *Anal. Proc.* – 1985. – Vol. 22, № 12. – P. 346–348.
47. Hofmeister F. Lehre von der wirkung der Salze // *Archives Experim. Pathology Pharmacology.* – 1888. – Vol. 24. – P. 247–260.
48. Palet C. Vitamin B<sub>12</sub> derivatives as anion carriers in transport through supported liquid membranes and correlation with their behavior in ion-selective electrodes / C. Palet, M. Munoz, L. G. Daunert // *Anal. Chem.* – 1993. – Vol. 65. – P. 1533–1536.

49. Anion-selective membrane electrodes based on metalloporphyrins: The influence of lipophilic anionic and cationic sites on potentiometric selectivity / E. Bakker, E. Malinowska, R. D. Schiller, M. E. Meyerhoff // *Talanta*. – 1994. – Vol. 41, № 6. – P. 881–890.
50. Response mechanism of anion-selective electrodes based on mercury organic compounds as ionophores / M. Rothmaier, U. Schaller, W. E. Morf, E. Pretsch // *Anal. Chim. Acta*. – 1996. – Vol. 327, № 1. – P. 17–28
51. Смирнова О. А. Твердофазный сенсор для экологического мониторинга водных сред / О. А. Смирнова // Экологизация подготовки специалистов в вузе. Утилизация и переработка отходов : сб. науч. тр. – Саратов : СГТУ, 2001. – С. 92–93.
52. Бурахта В. А. Электрохимические сенсоры на основе полупроводниковых материалов в анализе объектов окружающей среды : дис. ... д-ра. хим. наук : 02.00.02 / Бурахта В. А. – Уральск, 2001. – 324 с.
53. Бликова Ю. Н. Новые фталоцианаты металлов: синтез, исследование и аналитическое применение : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02, 02.00.03 / Бликова Ю. Н. – М., 2001. – 180 с.
54. Камман К. Работа с ионселективными электродами / К. Камман. – М. : Мир, 1980. 283 с.
55. Егоров В. М. Ионные жидкости для экстракции и создания химических сенсоров : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Егоров В. М. – М., 2008. – 190 с.

**Трохименко Анна, Запорожец Ольга, Сухан Василий. Определение тиоцианата в физиологических жидкостях и объектах окружающей среды электрохимическими сенсорами.** Осуществлен критический обзор аналитических методов по определению тиоцианата в физиологических жидкостях и объектах окружающей среды с использованием электрохимических сенсоров. Показано, что за последние 10 лет при разработке сенсоров на тиоцианат изучались ионофоры на основе органометаллических соединений, характеризующихся высоким сродством с аналитом. Проанализирована реальная селективность (антигофмейстерская), проявляющаяся за счет химического металл-лигандного взаимодействия аниона с ионофором, где лиганд – аналит, а металл – часть молекулы-гостя. Обсуждаются преимущества и ограничения применения ион-селективных электродов для определения тиоцианата с разными ионофорами и перспективы их дальнейшей разработки.

**Ключевые слова:** тиоцианат, физиологические жидкости, объекты окружающей среды, электрохимические сенсоры, ион-селективные электроды.

**Trochimenco Anna, Zaporozhets Olga, Sukhan Vasil. Determination of Thiocyanate in Physiological Fluids and Environmental Samples with Electrochemical Sensors.** Conducted a critical review of analytical methods for the determination of thiocyanate in physiological fluids and environmental samples using electrochemical sensors. Shows that over the last 10 years in the development of sensors for thiocyanate studied ionophores based on organometallic compounds with a high affinity for the analyte. Analyze the real selectivity (anti-Hofmeister), manifested by the chemical interaction of metal-ligand anion with ionophore, where the ligand is the analyte, and the metal part of the guest molecules. The advantages and limitations of the use of ion-selective electrodes for the determination of thiocyanate with different ionophores and prospects for their further development.

**Key words:** thiocyanate, physiological fluids, environmental samples, electrochemical sensors, ion-selective electrodes.

Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка

Стаття надійшла до редколегії  
22.03.2013 р.

УДК 543.422.3:543.554

**Жолт Кормош  
Тетяна Савчук  
Світлана Корольчук  
Ярослав Базель**

### **Сенсор для визначення харчової добавки Е-917**

Досліджено умови утворення та властивості іонних асоціатів трийодиду з барвником. Установлено склад і властивості іонного асоціату, виготовлено лабораторні зразки сенсорів різного складу. Створено лабораторні зразки мембранних потенціометричних сенсорів для визначення харчової добавки Е-917. Створено пластифіко-