

Для спектрофотометрического определения тиоцианата применяют ряд аналитических форм, среди которых однороднолигандные комплексы аналита с катионами металлов или органическими красителями в катионной форме, а также разнолигандные комплексы с катионами металлов и органическими реагентами, в том числе в сочетании с жидкостной или твердофазной экстракцией. В лабораторной практике применяют тиоцианат-азидный, пиридин-барбитуратный и пиридин-пиразолоновый методы, а также кинетические спектрофотометрические методики.

**Ключевые слова:** тиоцианат, физиологические жидкости, объекты окружающей среды, спектроскопия.

**Trohimenko Anna, Zaporozhets Olga, Sukhan Vasyl. Determination of Thiocyanate in Body Fluids and Environmental Samples by Spectroscopic Methods.** Conducted a critical review of the literature to determine thiocyanate in body fluids and environmental samples by spectroscopic methods (spectrophotometry, luminescence, indirect atomic absorption). For the spectrophotometric determination of thiocyanate used a number of analytical forms, including odnorodnoligandnye analyte complexes with metal cations or organic dyes in cationic form, as well as ternary complexes with metal cations and organic reagents, including in combination with liquid or solid phase extraction. In laboratory practice using thiocyanate-azide, pyridine and pyridine-barbiturate pirazonovogo methods and kinetic spectrophotometric method.

**Key words:** Thiocyanate, Physiological fluids, Environmental Objects, Spectroscopy.

Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка

Стаття надійшла до редколегії  
22.03.2013 р.

УДК 543.422.3

Жолт Кормош  
Наталя Зубеня  
Сергій Федосов

### Іоноселективні електроди з плівковою мембраною на основі тетраїодобісмутату та тетраїодостибіату для визначення N,N',N''-трифенілгуанідинію

Вивчено потенціометричний відклик іоноселективних електродів (ІСЕ) на основі тетраїодобісмутату та тетраїодостибіату стосовно N,N',N''-трифенілгуанідинію. Оптимізований склад полімерної мембрани для отримання надійних хіміко-аналітичних характеристик ІСЕ. Розроблені сенсори використано для визначення похідних гуанідинію методом потенціометричного титрування та прямої потенціометрії.

**Ключові слова:** потенціометрія, іоноселективні електроди, N,N',N''-трифенілгуанідиній.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Основним завданням аналітичної хімії є розробка простих, надійних, експресних методів аналізу. Цим вимогам відповідають методи із використанням хімічних сенсорів. Сюди відносимо потенціометричні сенсори – іоноселективні електроди (ІСЕ).

Більше 40 років тому іоноселективні електроди (ІСЕ) були не зовсім відомі в звичайній аналітичній практиці, лише в окремих лабораторіях проводилися дослідження їх властивостей та вивчалися можливості їх застосування. Дослідження ІСЕ продовжується і сьогодні, проте зараз цей метод можна віднести до найбільш перспективних. Аналіз із допомогою ІСЕ відрізняється високою точністю, а затрати часу на його проведення невеликі, тому це дає змогу їх використовувати їх при дослідженнях у медицині, фармації, біології, при вивченні навколишнього середовища [11].

Гуанідини – група органічних сполук із загальною формулою  $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C = N-R_5$ . Це сполуки, що мають хімічне та біологічне (нейролептичне та антипсихотичне) значення. Це також сильні органічні основи, які піддаються протонуванню і утворюють катіон гуанідинію ( $pK_a = 13,65$ ).

Похідні гуанідинію використовують як інсектициди [5; 9] та в медицині [4; 6–8; 10; 21]. Цим і зумовлена актуальність розробки ІСЕ для визначення речовин амінного. Тому було взято для дослідження похідні гуанідину, а саме N,N',N''-трифенілгуанідиній (ТФГ). Аналіз літературних джерел дає можливість зробити висновок, що більшість відомих методик визначення N,N',N''-трифенілгуанідинію трудомісткі [13; 14; 16; 17; 19; 20; 22; 24]. Тому розробка нових методик актуальна.

Хімічні сенсори є зручним аналітичним інструментом завдяки своїй дешевизні, невеликим розмірам, можливості в спеціальних умовах селективно визначати різні сполуки. Завдяки фармацевтичному моніторингу можна вибрати необхідну дозу і схему медичного лікування.

**Мета** роботи – вивчити електроаналітичні властивості ІСЕ, оборотних до катіона N,N',N''-трифенілгуанідинію, на основі тетрайдостибіату ( $\text{SbI}_4^-$ ) та тетрайдобісмутату ( $\text{BiI}_4^-$ ).

Усі використані в роботі речовини були не нижче ч. д. а. Розчини готувалися на дистильованій воді. При виготовленні мембран використовували: полівінілхлорид (ПВХ) – полімерна матриця марки Sigms-Aldrich, диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДБФ), дибутилсебацінат (ДБС), динонілфталат (ДНФ), диетилфталат (ДЕФ), трикрезилфосфат (ТКФ). Розчини  $\text{BiI}_4^-$ ,  $\text{SbI}_4^-$  приготували згідно рекомендацій [23].

**Матеріали й методи.** Розчин N,N',N''-трифенілгуанідиній хлориду ( $1 \times 10^{-2}$  моль/л) був приготований розчиненням точної наважки N,N',N''- трифенілгуанідинію у дистильованій воді із додаванням буферної суміші до рН 4,0. Об'єм довели дистильованою водою до мітки у колбі на 50 мл. Робочі розчини N,N',N''-трифенілгуанідинію  $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л готували послідовним розведенням вихідного розчину у дистильованій воді. Іонну силу підтримували 0,1 моль/л LiCl. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину (0,04 моль/л  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  і 0,2 моль/л розчину NaOH ) із відповідним значенням рН і контролювали за допомогою іономіра зі скляним електродом [3].

Електродоактивну речовину (ЕАР) – іонні асоціати N,N',N''-трифенілгуанідинію із  $\text{BiI}_4^-$  та  $\text{SbI}_4^-$  отримували за такою методикою. Приготували  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л розчин N,N',N''-трифенілгуанідинію та тетрайдостибіату, тетрайдобісмутату. Тоді по краплях при постійному перемішуванні до розчину N,N',N''-трифенілгуанідинію додавали розчин протиіонів. Цей розчин залишили на дві години, і осад, що випав, відфільтрували, промивали 50 мл дистильованої холодної води та сушили на повітрі при кімнатній температурі. Властивість осаду погано розчинятися у воді та добре у мембранному пластифікаторі була використана для приготування електродо-активного матеріалу як складової частини мембрани. Мембрану виготовляли за рекомендованою методикою [2; 12; 15; 18].

Склад мембрани ПВХ – 34 %, пластифікатора – 59 %, ЕАР – 7 %. Як розчинник пластифікатора використовували тетрагідрофуран (ТГФ). Отриманий розчин переносили у форму (кільце діаметром 1,7 см), попередньо відшліфоване та приклеєне до скляної підложки і сушили на повітрі протягом 1–2 діб.

Мембрану, яку отримали після випаровування розчинника, вирізали діаметром 0,5–1,0 см та приклеїли до кінця ПВХ трубки 10%-м розчином ПВХ у циклогексаноні. Мідну дротинку занурили у ПВХ трубку із приклеєною до торця мембраною. Сенсор використовували для подальшого вимірювання.

Потенціометричне вимірювання проводили на іономірі И-160 (похибка вимірювання  $\pm 1,0$  мВ); модель рН – mV метер із ЭВЛ – 1М хлорсрібним електродом, як електродом порівняння для вимірювання при  $25,0 \pm 1,0$  °С.

Для вимірювання ЕРС використовували електрохімічне коло:

$\text{Ag, AgCl/KCl}$  (нас) / досліджуваний розчин // мембрана / внутрішній розчин / мідна дротина  
 $[\text{ТФГ}] = 1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л     $[\text{ТФГ}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Загалом чутливість, селективність, робочий діапазон і стабільність ІСЕ залежить не лише від природи ЕАР, а також від природи та кількості пластифікатора. Оскільки пластифікована мембрана – це система, до якої входить ЕАР, ПВХ, пластифікатор та розчинник полімеру, тому вивчали вплив усіх складників на хіміко-аналітичні характеристики електродів.

Щоб визначити вплив пластифікатора, було виготовлено однакові за процентним вмістом усіх компонентів мембрани, лише із тією відмінністю, що використовували різні пластифікатори, а саме ДОФ, ДНФ, ДБФ, ДБС, ДЕФ, ТКФ. Найкращі результати отримали із такими пластифікаторами, як ДНФ та ДОФ для ІА N,N',N''-трифенілгуанідинію із  $\text{SbI}_4^-$  та  $\text{BiI}_4^-$ . Виготовлений ІСЕ, селективний до N,N',N''-трифенілгуанідинію, характеризується тангенсом кута нахилу електродної функції  $53 \pm 0,5$  мВ/рС

та  $50 \pm 0,5$  мВ/рС й нижньою межею визначення  $4,0 \cdot 10^{-7}$  моль/л та  $6,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л для ІА із тетраїодостибіатом та тетраїодобісмутом відповідно. Калібрувальні графіки ІСЕ зображено на рисунку 1.

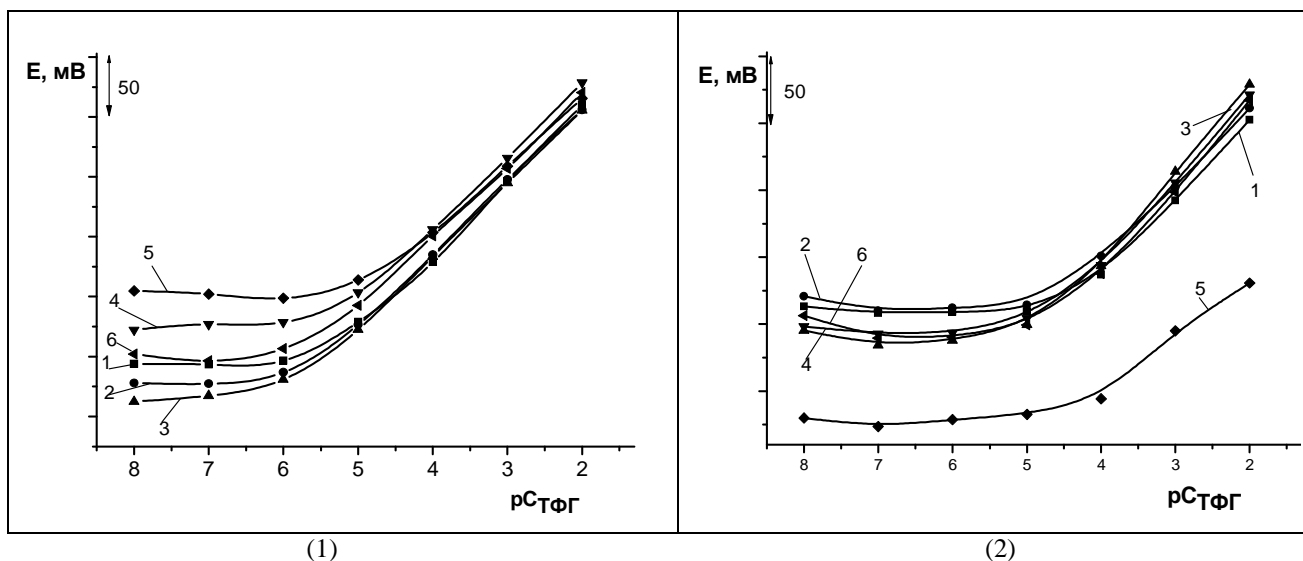


Рис. 1. Вплив природи пластифікатора на відклик N,N',N''-трифенілгуанідиній-селективного електрода на основі ІА із  $SbI_4^-$  (1) та  $BiI_4^-$  (2); (7 % ЕАР; 34 % ПВХ; 59 % Пластифікатора) рН 4,0; 1 – ДБС; 2 – ДНФ; 3 – ДОФ; 4 – ДБФ; 5 – ДЕФ; 6 – ТКФ

У таблиці 1 зведено дані основних електроаналітичних характеристик ІСЕ, чутливих до катіона N,N',N''-трифенілгуанідинію.

Таблиця 1

Вплив природи пластифікатора на основні електрохімічні характеристики N,N',N''-трифенілгуанідиній селективних електродів

ІА ТФГ	Вміст ЕАР, %	Вміст пластифікатора, %	Крутизна електродної функції, мВ/рС	Інтервал лінійності електродної функції, моль/л	Нижня межа виявлення ТФГ, моль/л
$SbI_4^-$	7	ДНФ, 59	57,7	$1 \cdot 10^{-2} - 7,9 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
		ДОФ, 59	60,6	$1 \cdot 10^{-2} - 6,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
		ДБФ, 59	61,0	$1 \cdot 10^{-2} - 1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
		ДБС, 59	65,6	$1 \cdot 10^{-2} - 4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
		ТКФ, 59	58,3	$1 \cdot 10^{-2} - 7,9 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
		ДЕФ, 59	56,3	$1 \cdot 10^{-2} - 6,3 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
$BiI_4^-$	7	ДНФ, 59	54,0	$1 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
		ДОФ, 59	67,9	$1 \cdot 10^{-2} - 7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
		ДБФ, 59	63,0	$1 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
		ДБС, 59	58,3	$1 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
		ТКФ, 59	64,4	$1 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
		ДЕФ, 59	40,5	$1,6 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$

Вивчено вплив концентрації ЕАР у мембрані на хіміко-аналітичні характеристики сенсорів на основі ІА N,N',N''-трифенілгуанідинію із  $SbI_4^-$  та  $BiI_4^-$ . Отримано градувальні залежності для досліджених мембран із вмістом ЕАР 3 %, 5 %, 7 %, 10 %, 13 % (вміст пластифікатора ДНФ та ДОФ становить 59 %, рН розчину 4,0). Мембрани із вмістом ЕАР 3–7 % показують крутизну електродної функції в межах  $(59-64) \pm 1,0$  мВ/рС та  $(38-56) \pm 1,0$  мВ/рС, межа лінійності  $5,0 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $3,2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, межа визначення становить  $4,0 \cdot 10^{-7}$  моль/л і  $6,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л відповідно для ІА N,N',N''-трифенілгуанідинію із  $SbI_4^-$  та  $BiI_4^-$ . При більшому вмісті ЕАР (10–13 %) у мембрані отримує-

мо дещо гірші хіміко-аналітичні характеристики. Нижня межа визначення становить  $1,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л та  $3,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л відповідно.

Фактор, який найбільше впливає на роботу майже усіх сенсорів, – це кислотність середовища. Треба також взяти до уваги, що кислотність впливає на стан ЕАР та інші властивості компонентів у мембрані. Робочий діапазон рН визначається протолітичними перетвореннями, які проходять у мембрані. Вплив рН розчину на потенціал мембран наведено на рисунку 2.

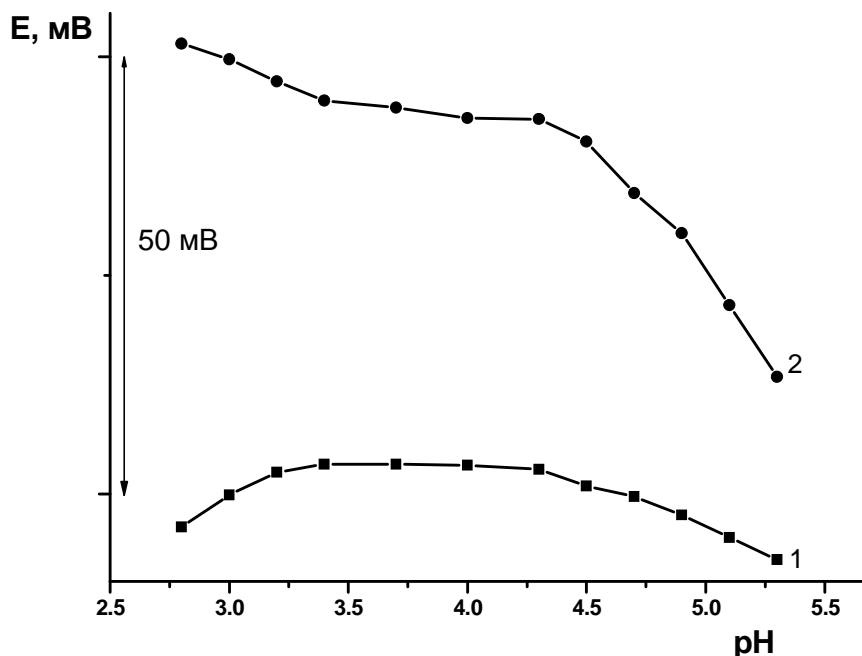


Рис. 2. Вплив рН на електродний потенціал мембран із  $\text{SbI}_4^-$  (1) та  $\text{BiI}_4^-$  (2) (7 % ЕАР; 34 % ПВХ; 59 % пластифікатора: 1 – ДНФ; 2 – ДОФ)

Встановлено вплив вмісту пластифікатора на крутизну електродної функції, її лінійність та межу визначення. Відношення вмісту пластифікатора до ПВХ у мембрані варіювали у межах 1:1 та у двократному надлишку. Оптимальне співвідношення становить 1,5 пластифікатора до 1,0 ПВХ. При малому вмісті пластифікатора у мембрані порушується її гомогенність та еластичність.

Із вмістом пластифікатора у мембрані пов'язують час життя сенсора. Було встановлено, що ІСЕ із малим вмістом пластифікатора мають короткий час життя порівняно із сенсорами із більшим вмістом пластифікатора. Оскільки з часом вміст пластифікатора у мембрані зменшується, то це призводить до порушення структури та погіршення пластичності мембрани, що, у свою чергу, призводить до зменшення значення крутизни електродної функції до 30–45 мВ/рС. Для встановлення рівноваги системи потрібен більший час (20–30 с). На прикладі ІСЕ із вмістом пластифікатора 59 % встановили, що час життя цього сенсора становить 3 місяці від моменту його виготовлення.

Досліджено вплив концентрації внутрішнього розчину порівняння на електродні характеристики ІСЕ. При цьому використовували  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину  $\text{N,N',N''}$ -трифенілгуанідинію. Встановили, що найкращі хіміко-аналітичні характеристики отримуємо для ІСЕ із внутрішнім розчином порівняння  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Час відклику цих сенсорів визначали вимірюючи час, необхідний для встановлення значення потенціалу ( $\pm 1$  мВ/рС) при зміні концентрації розчину в 10 раз від  $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{N,N',N''}$ -трифенілгуанідинію. Як показано на рисунку 3, час відгуку для розчинів із більшою концентрацією становить від 5 до 10 с, а для розчинів із меншою концентрацією – 30–40 с.

Ключовим параметром, який визначає практичну можливість використання ІСЕ, є селективність до певного іона у присутності інших компонентів в досліджуваному розчині. Проте, незважаючи на важливість цього фактору, можливість керування селективністю ІСЕ, оборотних до катіонів амінів, на відмінну від електродів, оборотних до неорганічних іонів, вивчено недостатньо.

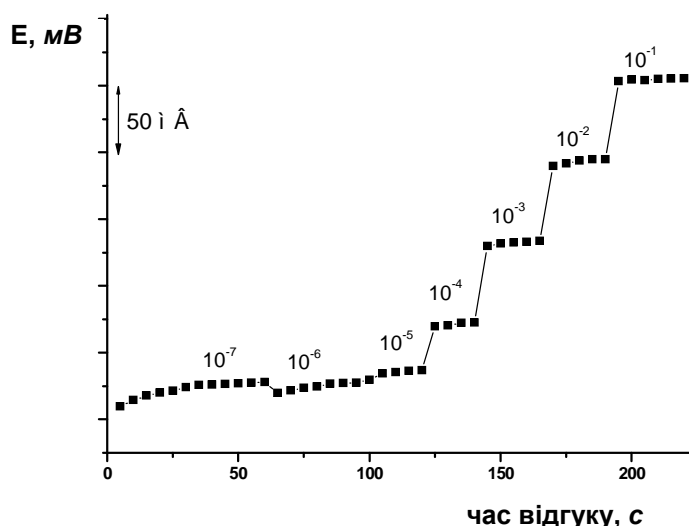


Рис. 3. Час відгуку N,N',N''-трифенілгуанідиний-селективного сенсора на основі ІА із SbI<sub>4</sub><sup>-</sup> (7 % ЕАР; 34 % ПВХ; 59 % ДНФ) рН 4

Коефіцієнт селективності визначали методом окремих розчинів, для однозарядних іонів виражається формулою:

$$K_{ij}^{pot} = k_j c_i / k_i c_j,$$

де  $k_i$ ,  $k_j$  – індивідуальні коефіцієнти розподілу, основного і стороннього іонів (поняття введено Ейзенманом), які залежать лише від стандартних енергій гідратації і сольватації,  $c_i$  та  $c_j$  – концентрації «вільних» (не зв'язані в іонні асоціати) іонів  $i$  та  $j$  у фазі мембрани, за умови, що всі обмінні центри зайняті лише іонами  $i$  або тільки іонами  $j$  відповідно [24]. Потенціометричний коефіцієнт селективності визначається цим методом як відношення активностей основного іона та заважаючого при однакових умовах. Визначенню не заважають  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Va^{2+}$ , N-цетилпіридиній хлорид, тетраметиламоній бромід.

Таблиця 2

Селективність визначення N,N',N''-трифенілгуанідинію за допомогою ІСЕ

Іон	(-logK <sup>pot</sup> ) ІА із BiI <sub>4</sub> <sup>-</sup>	(-logK <sup>pot</sup> ) ІА із SbI <sub>4</sub> <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,3	0,9
Cu <sup>2+</sup>	2,3	1,0
K <sup>+</sup>	>4	>4
Na <sup>+</sup>	>4	>4
Co <sup>2+</sup>	>4	>4
Ca <sup>2+</sup>	1,3	0,7
Va <sup>2+</sup>	>4	>4
Mg <sup>2+</sup>	2,3	1,3
Дифенілгуанідин	0,7	3,8
Бензалконій хлорид	0,4	>4
2,3,5-трифенілтетразолій хлорид	0,5	1,3
N-цетилпіридиній хлорид	>4	3,7
Тетраметиламоній бромід	>4	>4
Цетилтриметиламоній бромід	0,5	1,4
Тетрабутиламоній йодистий	1,2	1,6
Бензилтриметиламоній хлорид	2,8	3,0

Запропонований мембранний сенсор був успішно апробований для визначення N,N',N''-трифенілгуанідинію у модельних розчинах та у роботі з реальними взірцями.

Для визначення N,N',N''-трифенілгуанідиній хлориду в модельних розчинах брали точні наважки (50 мг, 100 мг, 200 мг) та готували розчини згідно з методикою. Сенсор, чутливий до N,N',N''-трифенілгуанідинію і хлорсрібний електрод порівняння занурили у досліджуваний розчин. Визначення проводили методом потенціометричного титрування та прямої потенціометрії. Як титрант використовували розчин 0,01 моль/л натрій тетрафенілборату (NaТФБ). Поблизу точки еквівалентності титрант добавляли порціями по 0,05 мл і отримали різку зміну потенціалу при додаванні наступної порції NaТФБ, що відповідає потенціометричному скачку на кривій титрування. Криві мають S-подібну форму.

Результати, отримані методом прямої потенціометрії, добре узгоджуються із потенціометричним титруванням. Результати, отримані методом прямої потенціометрії та потенціометричного титрування, подано в таблиці 3.

Таблиця 3

Результати визначення похідних гуанідину ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Зразок, уміст	Знайдено			
	методом прямої потенціометрії		методом потенціометричного титрування	
	мг	RSD, %	мг	RSD, %
Фарингосепт, 10 мг	9,5 ± 1,2	3,4	9,8 ± 1,0	2,8
Хлоргексидин, 5 мг	4,9 ± 1,3	1,7	4,8 ± 1,0	1,8
Модельний розчин, 50 мг	49,4 ± 0,9	3,2	48,4 ± 1,1	3,8
Модельний розчин, 100 мг	98,8 ± 1,3	2,3	99,2 ± 1,1	1,8
Модельний розчин, 200 мг	199,0 ± 1,15	1,0	199,4 ± 1,5	1,3

Порівнюючи дисперсію обох методів визначення N,N',N''-трифенілгуанідинію, використовуючи F-тест, можемо судити, що методики точні та достовірні.

Для визначення вмісту похідних гуанідину у лікарських препаратах таблетки розтирали до порошкоподібного стану, розчиняли у буферній суміші із рН 4,0 і відділяли від твердих частинок (добавок) фільтруванням. У колбу на 50 мл додавали 5 мл 0,1 моль/л розчину LiCl та доводили об'єм дистильованою водою до мітки.

У колбу на 50 мл вносили аліквотну частину хлоргексидину, 5 мл буферного розчину рН 4,0, і до мітки доводили 0,1 моль/л розчином LiCl.

**Висновки й перспективи подальших досліджень.** Показано, що синтезовані іонні асоціати N,N',N''-трифенілгуанідинію із  $SbI_4^-$  та  $BiI_4^-$ -іонами можуть бути використані як електродоактивні речовини для сенсорів. Установлено умови роботи розроблених сенсорів (вплив рН розчину, природа пластифікатора, вміст ЕАР та пластифікатора, час відгуку, вплив концентрації внутрішнього розчину на електроаналітичні характеристики сенсора). Вивчено питання селективності розроблених сенсорів. На основі отриманих результатів розроблено нові чутливі та селективні, прості у виконанні методики потенціометричного визначення N,N',N''-трифенілгуанідинію та інших похідних гуанідинію, які апробовано при аналізі модельних розчинів та лікарських форм. Розроблені методики мають задовільні метрологічні характеристики.

## Джерела та література

1. Егоров В. В. Использование липофильной ионной добавки для управления селективностью ионселективных электродов, обратимых к катионам азотсодержащих органических оснований / В. В. Егоров, О. С. Короневич, А. А. Болотин // Журн. аналит. хим. – 2006. – Т. 61, № 11. – С. 1218.
2. Камман К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М. : Мир, 1980. – 283 с.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 5-е изд., пераб. и доп. – М. : Химия, 1979. – 480 с.
4. Патент 0 030 092 European Patent Specification, C 07 D 277/48. Guanidine derivatives, processes for their manufacture and pharmaceutical compositions containing them / Yellin, Tobias та інші; Imperial Chemical House Industries. – № 19800304023 ; опубл. 06.02.1985 ; бюлетень 85/06.

5. Патент 0376279 European Patent Specification, C07D 213/61, A01N 47/44. Guanidine derivatives, their production and insecticides / Koichi Iwanaga та ін. ; Takeda Chemical Industries, Ltd. – № 89124012.9 ; опубл. 19.05.1993, бюл. 93/20.
6. Патент 3 803 324 United States Patent Office, A61k 27/00. Amino-Guanidine Derivatives useful for regulating blood pressure / Werner Winter та ін. ; Boehringer Mennheim GmbH. – № 828 366 ; опубл. 09.04.1974.
7. Патент 5 051 256 United States Patent, C07C 129 / 12. Guanidine derivatives / Douglas Lintin Swallow та інші; Imperial Chemical Industries Limited. – № 706 554 ; опубл. 27.09.1977.
8. Патент 5 260 307 United States Patent, A61K 31/445; A61K 31/535. Guanidine derivatives composition and use / Jean Ackermann та ін. ; Hofman-La Roche Inc. – № 719 429; опубл. 09.07.1993.
9. Патент 5034404 European Patent Specification, A01N 43/28; G07D 277/20. Guanidine derivatives, their production and insecticides / Hideki Uneme та ін. ; Takeda Chemical Industries, Ltd. – № 456863 ; опубл. 19.05.1993.
10. Патент 6284798 United States Patent, A61K 31/15; A61K 31/155. Guanidine derivatives, methods of preparing them and their use as a drugs / Eberhard Amtmann et al. Cancer Research Ventures Limited. – № 09/194321 ; опубл. 04.09.2001.
11. Тексты лекций по аналитической химии (количественный анализ) / В. В. Болотов, Е. Н. Свечникова и др. – Харьков : НФаУ, 2006. – 202 с.
12. Davies I. E. W. Nitrate ion selective electrodes based on poly(vinylchloride) matrix membranes / I. E. W. Davies, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // *Analyst*. – 1972. – Vol. 71. – P. 87–94.
13. Density functional and X-ray diffraction studies of two polymorphs of N,N',N'' – triphenylguanidine / P. S. Pereira Silva, C. Cardoso, M. Rasmus Silva et al. // *J. Molecular Structure*. – 2008. – Vol. 888. – P. 92–98.
14. Experimental and ab-initio studies of the spectroscopic properties of N,N',N''-triphenylguanidine and N,N',N''-triphenylguanidinium chloride / C. Cardoso, P. S. Pereira Silva, M. Rasmus Silva et al. // *Journal of Molecular Structure*. – 2008. – Vol. 878. – P. 169–176.
15. Hiiri K. A chlorate ion-selective electrode based on poly(vinylchloride) matrix membrane / K. Hiiri, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // *Talanta*. – 1975. – Vol. 22. – P. 918–919.
16. IR Study of the N,N',N''-triphenylguanidine and its imine nitrogen coordinated complex / I. Georgieva, N. Mintcheva, N. Trendafilova, M. Mitewa // *Vibrational Spectroscopy*. – 2001. – Vol. 27. – P. 153–164
17. Maarten B. Dinger Organometallic complex of platinum-group metals incorporating substituted guanidine dianion (triazatrimethylebемethane) ligands / Maarten B. Dinger, William Henderson, Brian K. Nicholson // *J. of Organometallic Chemistry*. – 1998. – Vol. 556. – P. 75–88.
18. Moody G. C. A calcium-sensitive electrode based on a liquids ion exchanger in a poly(vinyl-chloride) matrix / G. C. Moody, R. B. Oke, I. D. R. Thomas // *Analyst*. – 1970. – Vol. 95. – P. 910–914.
19. N,N',N''-triphenylguanidinate (–1) complex of ruthenium, osmium and iridium: synthesis and X-ray crystal structures / K. Travis Holman, Stephen D. Robinson, Arvind Sahajpal, Jonathan W. Steed // *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. – 1999. – P. 15–18.
20. N,N',N''-triphenylguanidinium 5-nitro-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin – 1-ide / P. S. Pereira Silva, S. R. Domingos, M. Rasmus Silva et al. // *Acta Crystallographia Section E*. – 2008. – P. 1082–1083.
21. Roberto G. S. Berlinck Natural guanidine derivatives / G. S. Roberto, Berlinck and Miriam H. Kossuga // *Nat. Prod. Rep*. – 2005. – Vol. 22. – P. 516–550.
22. Robinson Stephen D. N,N',N''-triphenylguanidinate (–1) complex of ruthenium, osmium and iridium: synthesis and X-ray crystal structures / Stephen D. Robinson, Arvind Sahajpal, Jonathan W. Steed // *Inorganica Chimica Acta*. – 2000. – Vol. 303. – P. 265–270.
23. Robinson Stephen D., Sahajpal Arvind, Steed Jonathan W. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2000. – Vol. 303. – P. 265–270.
24. Synthesis and structure of Pd (II) complexes of 1,2,3-Triphenylguanidinen / N. Minchevaa, T. Todorovb, O. Angelovab et al. // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2000. – Vol. 50. – Is. 1. – P. 169 – 176

**Кормош Жолт, Зубеня Наталия, Федосов Сергей. Ион-селективные электроды с пленочной мембраной на основе тетрагидродовисмутата и тетрагидродостибиата для определения N,N',N''-трифенилгуанидиния.** Изучен потенциометрический отклик ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе  $SbI_4^-$  и  $BiI_4^-$  по отношению к N,N',N''-трифенилгуанидиния. Оптимизированный состав полимерной мембраны для получения надежных химико-аналитических характеристик ИСЭ. Разработанные сенсоры использованы для определения производных гуанидиния методом потенциометрического титрования и прямой потенциометрии.

**Ключевые слова:** потенциометрия, ион-селективные электроды, N,N',N''-трифенилгуанидиний.

**Kormosh Zholt, Zubenia Natalia, Fedosov Sergiy. Ion-Selective Electrodes with a Film Membrane on the Based Tetraiodobismutate and Tetraiodostibiata for Determination of N,N',N''-Triphenylguanidiniy.** Studied of potentiometric response of ion-selective electrodes based on  $SbI_4^-$  and  $BiI_4^-$  respect to N,N',N''-triphenylguanidine chloride. Optimized structure of polymer membranes for receiving the best chemical and analytical characteristics of ISE. The developed sensors were used to determine derivatives guanidine by potentiometric titration and direct potentiometry.

**Key words:** Potentiometri, Ion-Selective Electrodes, N,N',N''-triphenylguanidinium.

Східноєвропейський національний університет  
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії  
10.03.2013 р.

УДК 543.423.5

**Олена Бєлова  
Олександр Бакланов  
Лариса Бакланова  
Ольга Каліненко**

### **Ультразвук у визначенні вмісту хрому в друкарських фарбах та газетах**

Розглянуто використання ультразвуку при визначенні вмісту хрому у друкарських фарбах та газетах. Показано, що, порівняно зі стандартною, нова методика має кращі метрологічні характеристики.

**Ключові слова:** ультразвук, частота, інтенсивність, час дії, друкарські фарби, газети.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Понад тридцять років при виготовленні друкарських фарб не використовують солей свинцю, хрому та інших токсичних елементів як основну речовину [6; 7; 13]. Чорну друкарську фарбу для газет виготовляють із сажі та друкарської оліфи [7]. Причому сажу отримують спалюванням нафтових продуктів, які містять домішки сполук свинцю, ртуті, миш'яку, хрому та інших токсичних елементів [2–6]. Для отримання друкарської оліфи використовують суміш конопляної та льняної олії, смоляного мила, смоли і терпену, де також є домішки токсичних елементів [5; 6; 8; 9; 13]. Хром також може потрапляти до поліграфічної продукції через хромування деталей поліграфічного устаткування [8; 9].

Стандартна процедура для визначення хрому в поліграфічній продукції згідно із СанПін 1-123-4240-2006 складається з висушування та подрібнення продукції до пилоподібного стану з подальшою сухою мінералізацією протягом 3–5 год [7]. З отриманого мінералізату хром екстрагують розчином дифенілкарбазону у хлороформі і визначають вміст хрому спектрофотометричним методом. Ця методика відрізняється трудомісткістю, низькою експресністю, процес аналізу триває близько 4,5–5,0 год. Причому понад 90 % часу займає суха мінералізація [8; 13]. Відносне стандартне відхилення отриманих результатів аналізу при цьому становить  $S > 0,12$  [8; 13]. Нинішні методики аналізу друкарських фарб та поліграфічної продукції на вміст токсичних елементів не відповідають сучасним вимогам безпеки контролю якості продукції масового вживання за показниками експресності та достовірності [5; 9].

Відома методика визначення токсичних елементів у харчових продуктах із використанням не повної сухої мінералізації – карбонізації та прямого введення водної суспензії карбонізату до електро-термічного атомізатору атомно-абсорбційного спектрометра. Для забезпечення стабільності суспензії використовували ультразвук (УЗ). Відносне стандартне відхилення отриманих результатів аналізу становить  $S < 0,10$ , час аналізу однієї проби не перевищує 40 хв [3].

**Мета і завдання статті.** Цю роботу присвячено дослідженню використання УЗ для отримання суспензії карбонізату друкарських фарб і газет та електротермічного атомно-абсорбційного визначення в отриманому карбонізаті хрому.

**Матеріали та методи.** Ультразвукову обробку розчинів здійснювали за допомогою модернізованого УЗ диспергатора УЗДН-1М, що дає змогу змінювати частоти УЗ від 18 до 47 кГц із регулюванням інтенсивності від 0,05 до 25 Вт/см<sup>2</sup> [2; 14].