

6. Якщо м'яч потрапив у ворота, - його вводить у гру команда, лінію якої він перетнув.

7. Всі гравці повинні перебувати на відстані шести метрів від суперника, володіючого м'ячем.

8. Гравець перебував в положенні «поза грою», якщо знаходився ближче до воріт, ніж м'яч.

Подальші зміни та ут очнення, що вносились до окремих правил, суттєво вплинули на тактику гри.

Перші офіційні правила гри у футбол встановлювали розміри поля та кількісний склад команд. Вони були опубліковані у 1863 році.

Література

1. Соломонко В. В., Лисенчук Г. А., Соломонко О. В. Футбол. Посібник для спортсменів і тренерів аматорського футболу. Київ. Олімпійська література. 2005р. – 193с.

2. Соломонко В. В., Лисенчук Г. А., Соломонко О. В. Футбол.-К.:Олімпійська література, 1997. – 288 с.

3. Андреев С. А. Футзал. М.: ФиС, 1978. – 111с.

4. Андреев С. А. Играй в футзал. М.:Советский спорт, 1989. – 47с.

5. Андреев С. А. Футзал. В кн.: Играй в футзал. М.: Поматур, 1999. – с.133-134.

6. Волков Л. В. Теория и методика детского и юношеского спорта. Киев, Олимпийская литература; 2002, 294с.

7. Державні тести і нормативи оцінки фізичної підготовленості населення України. Кабінет Міністрів України. Постанова від 15.01.1996 р., №80. Київ.

8. Захаров Е. Н., Карасев А. В., Сафонов А. А. Энциклопедия физической подготовки. М.: Лептос, 1994. – 368с.

Стаття надійшла до редакції 15.09.2015

УДК 543.535.379

Мідяний С. В., кандидат хімічних наук, доцент,
Мицук О. М., кандидат хімічних наук, доцент ©

Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій ім.С.З.Гжицького

ВИКОРИСТАННЯ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ РЕАКЦІЇ НІТРАТУ 9-ЦІАНО-10-МЕТИЛАКРИДИНІУ В ПРАКТИЦІ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

В роботі описані хемілюмінесцентні реакції нітрату 9-ціано-10-метиларидинію з пероксидом водню і нуклеофільними реагентами та розроблені методики визначення речовин, а також показана можливість використання цих методик для аналізу різних об'єктів.

Ключові слова: нітрат 9-ціано-10-метиларидинію, хемілюмінесценція, емітер, нуклеофільні реагенти, визначення, аналіз.

УДК 543.535.379

Медяный С. В., кандидат химических наук, доцент
Мыцук О. Н., кандидат химических наук, доцент

*Львовский национальный университет ветеринарной медицины
и биотехнологий им. С. З. Гжицького*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ НИТРАТА 9-ЦИАНО-10-МЕТИЛАКРИДИНИЯ В ПРАКТИКЕ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В работе описаны хемилюминесцентные реакции нитрата 9-циано-10-метилакридиния с пероксидом водорода и нуклеофильными реагентами и разработаны методики определения веществ, а также показана возможность использования этих методик для анализа различных объектов.

Ключевые слова: нитрат 9-циано-10-метилакридинию, хемилюминесценции, эмиттер, нуклеофильные реагенты, определение, анализ.

UDC 543,535,379

Midyany S. V., PhD, Associate Professor

Mytsuk A. M., PhD, Associate Professor

*Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies
named after S. Z. Gzhytskyj*

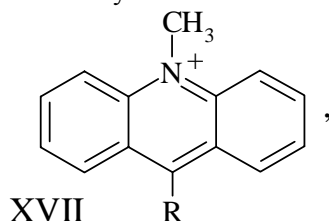
REACTIONS USING CHEMILUMINESCENT NITRATE 9-CYANO-10-METYLAKRYDINIYU PRACTICE IN CHEMICAL ANALYSIS

In this article new hemiluminescent reactions of nitrate 9-cyano-10-methylacridinium with hydrogen peroxide and nucleophilic reagents were described and new methods of compounds determination developed. Also, an opportunity of using these methods for various objects analysis has been shown.

Key words: 9-cyano-10-methylacridinium nitrate, chemiluminescence, emitter, nucleophilic reagents, determination, analysis.

Хемілюмінесцентні властивості проявляє значна кількість нітрогенвмісних гетероциклічних сполук. В найбільшій мірі такі властивості характерні для сполук акридинового ряду. Це, зокрема, акридин та його солі, акридан, акридон. Із сполук акриданового ряду хемілюмінесцентно активними є сам акридан [1] та деякі його 9,10-заміщені [2]. Із акридонових сполук описана хемілюмінесценція (ХЛ) акридону [3,4] і 10-метилакридону. Число акридинових похідних, які проявляють хемілюмінесцентну активність, є найбільшим. Хемілюмінесценція (ХЛ) виникає в реакції озонування акридину [3], при взаємодії з киснем 9-алкілакридинів, зокрема, 9-метилакридину [5], 9-формілакридину, 9-бензоїлакридину та інших. Інтенсивна хемілюмінесценція виникає також при окисненні 9-хлоркарбонілакридину пероксидом водню [6]. Із широкого спектру акридинових похідних в найбільшій мірі вивчені хемілюмінесцентні властивості люцигеніну (нітрату 9,9'-диметил-10,10'-біакридинію), який є одним із найбільш ефективних хемілюмінесцентних реагентів. В його реакціях з пероксидом водню чи O₂ квантовий вихід становить 1-2% [7,8]. Кінцевим продуктом і емітером хемілюмінесценції в реакціях більшості акридинових сполук є 10-метилакридон.

В останні роки значна кількість робіт присвячена дослідженню хемілюмінесцентних властивостей моноакридинієвих солей з різними замісниками в 9 положенні акридинового циклу [9-18]. Зокрема, хемілюмінесцентно активними є моноакридинієві сполуки з такими замісниками:

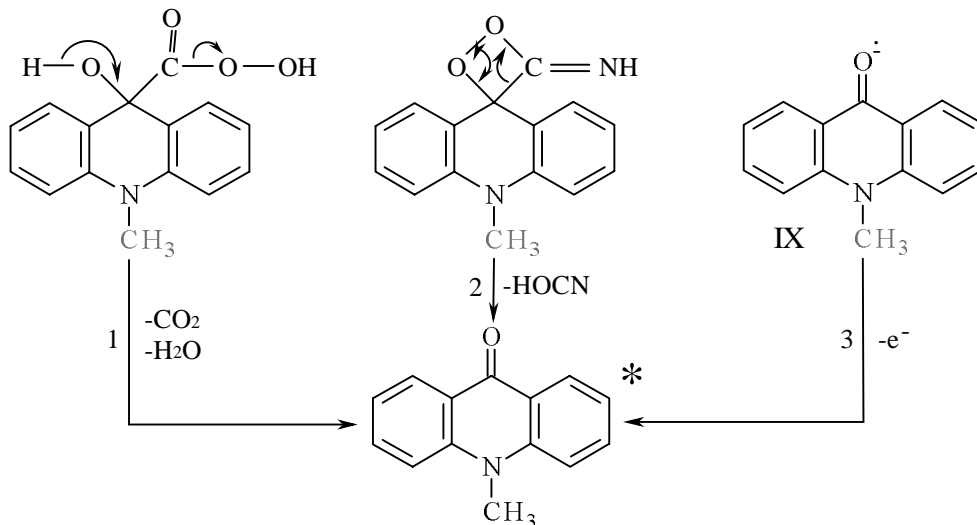


де R - H; CH₃; CN; CONH; COCl;

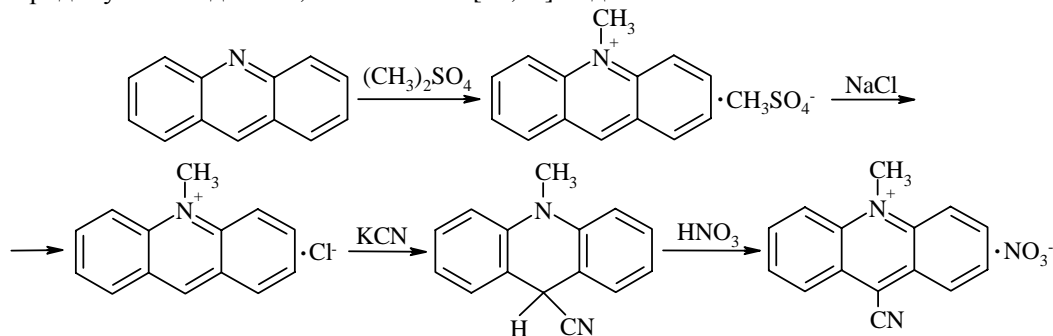
CO₂H; CH₂C₆H₅; COC₆H₅;

CO₂CH₃; CO₂C₆H₅.

При окисненні цих сполук, як правило утворюється проміжний діоксидан, розпад якого призводить до утворення електронозбудженого 10-метилакридону, який і є випромінювачем світлової енергії та кінцевим продуктом реакції. Крім того емітер ХЛ може утворюватись при розриві зв'язків в проміжних гідропероксидах, або при переносі електону від аніон-радикалу 10-метилакридону до окисника:



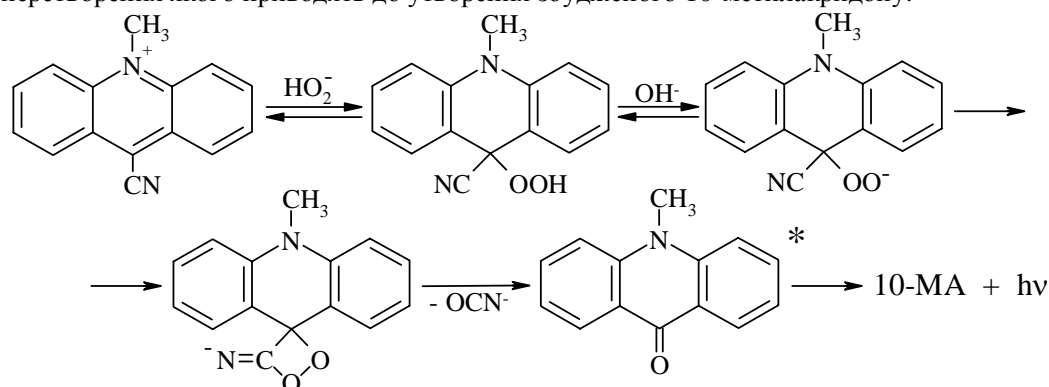
Нітрат 9-ціано-10-метилакридинію (НЦМА) є відносно новим субстратом, який проявляє хемілюмінесцентну активність в реакціях з пероксидом водню, амоній персульфатом, деякими пероксикислотами [8,19-21]. Реагент був синтезований із акридину за методиками, які описані в [11,22] згідно схеми:



Одержана сполука відповідає складу $C_{15}N_2H_{11}^+ \cdot H(NO_3)_2^-$, що встановлено рентгеноструктурно [23]. Температура топлення одержаного нітрату 9-ціано-10-метилакридинію, УФ- і ІЧ-спектри узгоджуються із наведеними в літературі [11].

Порівняно з іншими моноакридинієвими ХЛ аналітичними реагентами НЦМА має характерні особливості. В молекулі даного субстрату присутність CN-групи, одного з найбільш електроноакцепторних замісників, зумовлює утворення спряженої системи із подвійними зв'язками акридинієвого циклу. Виконані квантово-механічні розрахунки [23] показують, що порівняно з іншими моноакридинієвими солями на атомі карбону в 9 положенні акридинієвого циклує найбільший позитивний заряд. Тому даний реагент може активно взаємодіяти з нуклеофілами з утворенням продуктів приєднання. Так, зокрема, з НЦМА ефективно взаємодіють NH_2OH , N_2H_4 та його похідні, HS^- , HSO_3^- , $HSCH_2COOH$ та інші меркаптосполуки, H_2O_2 , OH^- , деякі аліфатичні спирти.

Взаємодія НЦМА з пероксидом водню протікає за механізмом нуклеофільного приєднання пергідроксил-аніону (HO_2^-) до катіону 9-ціано-10-метилакридинію з утворенням проміжного гідропероксиду 9-ціано-10-метилакридануподальші перетворення якого приводять до утворення збудженого 10-метилакридону:



Подібність спектрів хемілюмінесценції в реакції НЦМА з H_2O_2 та флуоресценції післяреакційної суміші із спектрами флуоресценції 10-метилакридону вказує на те, що останній є кінцевим продуктом і емітером хемілюмінесценції.

Кінетика та параметри хемілюмінесценції в даній реакції суттєво залежать від кислотності середовища. В слабкокислих та нейтральних розчинах свічення є малоінтенсивним та тривалим в часі (в деяких випадках до 40 год). При підвищенні рН інтенсивність ХЛ суттєво зростає, а тривалість різко зменшується.

Досліджено залежність загального світловиходу хемілюмінесцентної реакції від концентрації H_2O_2 та встановлено, що при сталому вмісті субстрату (НЦМА) оптимальне для ХЛ значення рН не є постійним, а змінюється в залежності від концентрації H_2O_2 . Взаємозв'язок цих величин є оберненим – для вищих концентрацій H_2O_2 максимальний світловихід досягається при нижчих рН і навпаки (табл. 1).

Таблиця 1

Оптимальні значення рН при різних концентраціях H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-7}$ М НЦМА) в умовах максимального світловиходу

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, М	$\text{pH}_{\text{опт}}$	$[\text{HO}_2^-] \cdot 10^4$, М	S_{∞}
1,0	8,1	2,6	$1,4 \cdot 10^6$
$5,0 \cdot 10^{-2}$	9,6	3,9	$1,1 \cdot 10^6$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	9,8	3,1	$1,0 \cdot 10^6$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	10,5	3,0	$9,9 \cdot 10^5$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	11,0	4,1	$1,1 \cdot 10^6$
$5,0 \cdot 10^{-4}$	12,0	3,3	$9,7 \cdot 10^5$

Особливо важливим є той факт, що максимальне значення загального світловиходу є практично сталим в межах $5 \cdot 10^{-4}$ – 1 М H_2O_2 , якщо проводити реакцію при відповідному $\text{pH}_{\text{опт}}$ для кожного окремого значення концентрації H_2O_2 в розчині. За таких умов розраховано рівноважний вміст HO_2^- -іона для різних концентрацій H_2O_2 в межах наведеного вище інтервалу згідно формули:

$$[\text{HO}_2^-] = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot K_{a, \text{H}_2\text{O}_2}}{10^{-\text{pH}_{\text{опт}}} + K_{a, \text{H}_2\text{O}_2}}$$

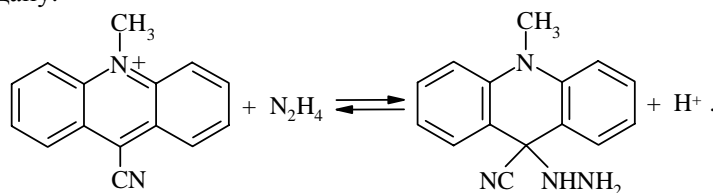
Ці дані представлені в табл.1 і, як видно, для різних концентрацій H_2O_2 в цьому інтервалі вміст HO_2^- -іона є практично однаковим в межах похибки експерименту. Це

переконливо свідчить про те, що в реакції $\text{RCN}^+ + \text{H}_2\text{O}_2$ нуклеофільно приєднується до субстрату саме HO_2^- -іон.

Співставлення оптимального для ХЛ вмісту HO_2^- -іона із вмістом НЦМА показує, що для високих вмістів НЦМА не спостерігається лінійної залежності між вмістом НЦМА і HO_2^- -іону. Найбільш вірогідно, що причиною цього є конкуруюча темнова реакція НЦМА з гідроксид-іонами, швидкість якої зростає при збільшенні вмісту НЦМА.

До НЦМА нуклеофільно приєднуються також алкоголят-іони – CH_3O^- і $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, а ефективність їх приєднання є вищою порівняно догідроксид-іонів. Через це у водно-спиртових лужних розчинах сповільнюється темнове перетворення НЦМА в 10-МА внаслідок дії OH^- -іона [23]. Одержані значення $K_{\text{ривн}}$ та результати кінетичних досліджень показують, що за нуклеофільною здатністю в реакції з НЦМА оксигеновмісні реагенти можна розмістити в ряд: $\text{CH}_3\text{O}^- \approx \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > \text{HO}_2^- > \text{OH}^-$.

НЦМА також ефективно взаємодіє з нітрогеновмісними нуклеофілами, зокрема, NH_2OH , N_2H_4 та деякими їх похідними (H_3CONH_2 і $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$) [24-28]. Гідразин нуклеофільно приєднується до НЦМА вже при $\text{pH} \geq 5$ з утворенням 9-ціано-9-гідразино-10-метилакридану:



У розчинах з $\text{pH} < 10$ утворений продукт перетворюється без вилучення світла в стійкі кінцеві продукти – 10-МА і 9-гідразоно-10-метилакридан.

При додаванні НЦМА до лужного розчину N_2H_4 ($\text{pH} > 10$) виникає ХЛ, що зумовлена взаємодією НЦМА з H_2O_2 , який утворюється при окисненні гідразину розчиненням O_2 . Максимальний світловихід є при $\text{pH} \geq 13$. ХЛ ефект корелює з кількістю нагромадженого H_2O_2 в лужних розчинах N_2H_4 і зумовлений лише взаємодією НЦМА з H_2O_2 .

Нуклеофільне приєднання NH_2OH до НЦМА є оборотним процесом і відбувається з утворенням 9-ціано-9-гідроксиламіно-10-метилакридану при $\text{pH} \geq 4$. Утворений продукт стійкий в близьких до нейтрального середовищах, а помітно перетворюється тільки при $\text{pH} > 8$. З кінцевих продуктів цього перетворення ідентифіковано лише 10-МА. При змішуванні НЦМА з NH_2OH в лужних розчинах ($\text{pH} > 10$) виникає спалахоподібна ХЛ, яка зумовлена участю в реакції розчиненого кисню і при попередній деаерації розчинів аргонном не виникає.

Встановлено, що крім оксигено- та нітрогеновмісних нуклеофілів, НЦМА ефективно взаємодіє з сульфурвмісними нуклеофілами, зокрема, меркаптосполуками та сульфід-іонами [27,29-33]. Меркаптосполуки приєднуються до НЦМА як тіолят-іони, через атом сульфуру. В реакціях з НЦМА S-нуклеофіли проявляють вищу нуклеофільну здатність порівняно з O- та N-вмісними нуклеофілами.

Продукти приєднання S-вмісних реагентів до НЦМА є стійкими впродовж тривалого часу в середовищах від слабкокислого до слабколужного, а при $\text{pH} > 11$ перетворюються лише у 10-МА. При взаємодії сульфурвмісних продуктів нуклеофільного приєднання з H_2O_2 виникає довготривале і практично стаціонарне світіння. Значення максимальної інтенсивності світіння корелює з вмістом рівноважно утвореного в процесі дисоціативного розпаду сульфурвмісного продукту приєднання з утворенням 9-ціано-10-метилакридинієвого катіону, який хемілюмінесцентно реагує H_2O_2 . Також ці продукти хемілюмінесцентно взаємодіють з KHSO_5 і дипероксиадипіною кислотою.

На основі хемілюмінесцентних реакцій НЦМА розроблено чимало високочутливих і селективних методик визначення речовин, які успішно використані для визначення їх вмісту в різних об'єктах. На основі реакції НЦМА з пероксидом водню розроблені методики визначення іонів Fe(III), яка використана для дослідження корозійних процесів при корозійно-механічному руйнуванні зразків сталей [34-36], іонів Mn(II), яку використали для визначення вмісту цих іонів в кормових культурах та борній кислоті високої чистоти [37, 38], іонів Hg(II) [39]. Розроблена високочутлива методика визначення пероксиду може бути використана для визначення його вмісту в біологічних об'єктах. Хемілюмінесцентну реакцію НЦМА з пероксидом водню також використано для визначення вмістів фозалону та фталофосу [40], малатіону в фармпрепараті «Педилін» [41], адреналін гідротартрату [42] та допаміну [43] в розчинах для ін'єкцій, ізоніазиду в таблетках ізоніазиду по 0,3 г [44].

Хемілюмінесцентні реакції НЦМА з нітроген- та сульфурвмісними нуклеофілами використані для розробки методик визначення гідразину, гідроксиламіну, сульфїту, цистеїну, тіогліколевої та аскорбінової кислот. Методика визначення гідразину є високочутливою ($C_n = 0,7$ нг/мл) та селективною. Показана можливість її застосування для визначення гідразину в водах теплових електростанцій, де він використовується як антикорозійна добавка [25].

Особливістю розробленого методу визначення гідроксиламіну є добра відтворюваність (значення відносної похибки визначення не перевищує 3%), відносно висока чутливість (3 нг/мл) та висока селективність [26,39].

ХЛ метод визначення сульфїту ($C_n = 1$ нг/мл) дозволяє визначати його вміст в присутності значних кількостей нітрогенвмісних нуклеофільних реагентів, зокрема N_2H_4 і NH_2OH [32]. Показана можливість застосування даного методу для контролю вмісту сульфїту в контурних та живильних вод ТЕС, де він використовується як антикорозійний компонент.

Методики визначення тіогліколевої кислоти і цистеїну характеризуються задовільною чутливістю та селективністю [23]. Суттєво заважають визначенню інші речовини з нуклеофільною здатністю, такі як N_2H_4 , NH_2OH , а також аскорбінова кислота.

Нітрат 9-ціано-10-метилакридинію використаний для розробки простої та надійної методики визначення аскорбінової кислоти ($C_n = 50$ нг/мл) [23]. Визначенню АК в найбільшій мірі заважають Mn(II) та речовини з нуклеофільною здатністю. Методику використано для визначення вмісту аскорбінової кислоти медпрепаратах "Фероплекс", "Аскорути" та "Вітафтор".

Вивчення хемілюмінесцентних реакцій нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з різними нуклеофілами показує, що на основі цих реакцій розроблено значне число методик визначення різних речовин. Більшість методик є високочутливими та селективними, що дає можливість їх широкого використання в практиці хімічного аналізу.

Література

1. Steenken S. Kinetic isotope effect in the chemiluminescent oxydation of acridan by dibenzoylperoxide // Tetrahedron Letters. – 1970. – №55. – P.4791-4794.
2. McCapra F., Richardson D.G. The mechanism of chemiluminescence: a new chemiluminescent reaction // Tetrahedron Letters. – 1964. – №43. – P.3167-3172.
3. Nikokavouras J., Papadopoulos C., Vassilopoulos G. Acridine Ozone induced chemiluminescence // Z.Phys.Chem.(BRD). – 1976. – B.99, №4-6. – S.269-276.
4. Gelardin F. Ozone induced chemiluminescence: kinetics of chemiluminescent reaction between ozone and acridine in acetic acid // Z.Phys.Chem.(BRD). – B.103, №1-4. – S.165-180.

5. Kamiya I., Sugimoto T., Yamade K. A kinetic study on the chemiluminescence of 9-alkylacridines upon air oxidation in alkaline aprotic solvents //Bull.Chem.Soc.Japan. – 1984. – V.57, №7. – P.1735-1739.
6. Structural criteria for chemiluminescence in aryl peroxide decomposition reactions /Rauhut M.M., Sheehan D., Clarke R.A., Semsel A.M. //Photochem. and Photobiol. – 1965. – V.4, №6. – P.1097-1110.
7. Хемилюминесцентные реакции N-метилированных производных акридина /Гута А.М., Василечко В.О., Целевич М.В. и др. /Теоретические и методические основы биохемилюминесценции: Сб. материалов симпозиума “Биохемилюминесценция в медицине и сельском хозяйстве” (Ташкент, апрель 1986). – М.: Наука, 1986. – С.78-80.
8. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Н.М. Хемилюминесцентный анализ. – Киев: Техніка, 1966. – 250 с.
9. Chandross E.A., Sonntag F.I. A novel chemiluminescent electron-transfer reaction // J.Amer.Chem.Soc. – 1964. – V.86, №15. – P.3179-3180.
10. Chemiluminescence from the reaction of 9-Chlorocarbonyl-10-methylacridinium chloride with aqueous hydrogen peroxide /Rauhut M.M., Sheehan D., Clarke R.A. et al. //J.Org.Chem. – 1965. – V.30, №11. – P.3587-3592.
11. McCapra F., Richardson D.G., Chang Y.C. Chemiluminescence involving peroxide decompositions //Photochem. and Photobiol. – 1965. – V.4, №6. – P.1111-1121.
12. Chemiluminescence of 10-methylacridinium methosulfate /Suzuki N., Kazui Y., Kato M., Izawa Y. //Heterocycles. – 1982. – V.19, №1. – P.159.
13. Cass M.W., Rapaport E., White E.H. Chemiluminescent reaction of 9-carboxy-N-methylacridinium chloride with potassium peroxydisulfate //J.Amer. Chem.Soc. – 1972. – V.94, №9. – P.3168-3175.
14. Пилипчук Е.А., Зинчук В.К., Василечко В.О. Хемилюминесцентный метод определения примеси меди в солях Мо(VI) и W(VI) // Заводская лаборатория. – 1996. – №2. – С.26-27.
15. Hengen P.N. Methods and reagents. Chemiluminescent detection methods // TrendsBiochem. Sci. – 1997. V.22, №8. – P.313-314.
16. Rollag J., Liu T., Hage D. Optimization of post-column chemiluminescent detection for low-molecular-mass conjugates of acridinium esters // J. Chromatogr. – 1997. V.765, №2. – P.145-155.
17. Richardson A., Kim J., Barnard G. et al. Chemiluminescent immunoassay of plasma progesterone, with progesterone-acridinium ester used as the labeled antigen // Clin. Chem. – 1985. V.31. – P.1659-1667.
18. Weeks I., Beheshti I., McCapra F. et al. Acridinium esters as high-specific activity labels in immunoassay // Clin. Chem. – 1983. V.29. – P.1471-1479.
19. Мідяний С.В. Нітрат 9-ціано-10-метилакридинію – новий аналітичний хемілюмінесцентний реагент: Дис. ... канд. хім. наук // Львів. ун-т, – Львів, 1998. – 186 с.
20. Мідяний С.В., Гута О.М. Хемілюмінесцентні реакції нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з окислювачами // Вісн. Львів. ун-ту, сер. хім. – 1991. – Вип. 31. – С.69-72.
21. Василечко В.О. Применение хинолиновых и акридиновых производных в качестве новых аналитических хемилюминесцентных реагентов: Дис. ... канд.хим.наук //МВ ССО УССР. Львов.ун-т, Киев.ун-т, – Львов, 1988. – 290 с.
22. Kaufmann A., Albertini A. Uber Cyan-Cyclaminane // Berichte. – 1909. – B.42. – S.2002-2005.
23. Пацай І.О. Хемілюмінесцентні реакції нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з нуклеофільними реагентами та застосування їх в аналізі: Дис. ... канд.хім.наук //Львів. ун-т, Львів, 2003. – 180 с.

24. Гута О.М., Пацай І.О. Хемілюмінесцентна реакція нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з гідрaziном та розчиненим киснем // Укр. хім. журн. – 2000. – Т.66, №3-4. – С.39-42.
25. Гута А.М., Пацай І.О., Мидяний С.В. Хемілюмінесцентное определение гидразина в водах с помощью нитрата 9-циано-10-метилакридиния // Химия и технология воды. – 1999. – Т.21, №4. – С. 378-382.
26. Пацай І., Гута О., Мидяний С. Аналітичне застосування хемілюмінесцентної реакції нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з гідроксиламіном // Вісн. держ. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 1997. – №332. – С.37-39.
27. Гута О.М., Пацай І.О., Сахнюк І.І., Мицук О.А., Гутовський І.Б., Блазейовський Е. Реакції N-метильованих солей акридинію з нуклеофільними реагентами та застосування їх в органічному аналізі // Тези доп. ХІХ Української конференції з органічної хімії. – Львів. – 2001. – С.81.
28. Patsaj I., Huta O., Anusiewicz I., Wroblewska A. Addition of nucleophilic reagents to the 9-cyano-10-methylacridinium cation in the context of analytical applications // Book of abstracts. First Russian-Ukrainian-Polish Conference on Molecular Interactions. – Gdansk. – 2001. – P.133-134.
29. Пацай І.О., Гута О.М., Дудчак Л.Б. Хемілюмінесцентна реакція нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з цистеїном // Вісн. Львів. ун-ту, сер. хім. – 2000. – Вип. 39. – С.209-212.
30. Гута О.М., Пацай І.О., Мидяний С.В. Хемілюмінесцентні реакції нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з відновниками // Праці НТШ. Серія природознавства і медицини. – 2000. – Т.2. – С.166-170.
31. Пацай І.О., Гута О.М., Дудчак Л.Б. Хемілюмінесцентне визначення сульфїту за допомогою нітрату 9-ціано-10-метилакридинію // Вісн. держ. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2000. – №395. – С.116-118.
32. Пацай І.О., Гута О.М., Мидяний С.В. Застосування реакцій нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з нуклеофільними реагентами в хемілюмінесцентному аналізі // Тези доп. Всеукр. конф. з аналіт. хімії. – Ужгород. – 1998. – С.166.
33. Пацай І.О., Гута О.М. Реакція нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з цистеїном і її аналітичне застосування // Тез. доп. Всеукр. конф. з аналіт. хімії КУАС-2000. – Харків. – 2000. – С.190.
34. Гута О.М., Генега Б.Я., Романів О.М., Василечко В.О., Мидяний С.В. Хемілюмінесцентні методики дослідження корозії металів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. - 1995. - Т.31, №3. - С.27-35.
35. Романів О.М., Гута О.М., Василечко В.О., Генега Б.Я., Мидяний С.В., Скоробогатий Я.П. Хемілюмінесцентні дослідження корозії нержавіючих сталей // Фізико-хімічна механіка матеріалів. - 1997. - Т.33, № 6. - С.15-20.
36. А.С. N 1567939 СССР, МКИ G 01 N 21/76. Способ определения же-леза. /Гута А.М., Мидяний С.В., Яртысь В.А., Мыщук Р.Д., Завалий И.Ю. - Оpubл. 5.05.90, Бюл. N 20.
37. Гута О.М., Мидяний С.В., Пацай І.О. Хемілюмінесценція нітрату 9-ціано-10-метилакридинію в присутності марганцю(II) // Вісн. Львів. ун-ту, сер. хім. - 1996. - Вип.36. - С.76-79.
38. Мидяний С.В., Муаффах Махрука. Хемілюмінесцентне визначення марганцю в кормових культурах // Науков. вісник Львівської державної академії вет. медицини. – 1999, Т.1, № 4, - С.168-171.
39. Гута О.М., Мидяний С.В., Василечко В.О. Хемілюмінесценція нітрату 9-ціано-10-метилакридинію в присутності ртуті // Вісн. Львів. ун-ту, сер. хім. - 1994. - Вип.33. - С.73-77.

40. Блажеєвський М.Є., Гута О.М., Мідяний С.В., Пацай І.О. Хемілюмінесцентне визначення фозалону та фталофосу за допомогою нітрату 9-ціано-10-метилакридинію // Вісн. Львів. ун-ту, сер. хім. – 2005. – Вип. 46. – С.135-139.

41. Блажеєвський М.Є. Хемілюмінесцентне визначення малатіону в препараті «Педилін» // Фармац. журн. – 2005. - № 1. – С.77-81.

42. Блажеєвський М.Є., Миронюк П.Л. Хемілюмінесцентне визначення адреналін гідротартрату в розчинах для ін'єкцій // Фармац. журн. – 2007. - № 2. – С.73-77.

43. Блажеєвський М.Є., Миронюк П.Л. Хемілюмінесцентне визначення допаміну в ін'єкційних розчинах за допомогою нітрату 9-ціано-10-метилакридинію // Фармац. журн. – 2006. - № 6. – С.69-73.

44. Блажеєвський М.Є., Миронюк П.Л. Хемілюмінесцентне визначення ізоніазиду в таблетках ізоніазиду по 0,3 г // Фармакоп. – 2006. - № 3. – С.52-55.

Стаття надійшла до редакції 10.10.2015