

була перевірена здатність комплексу Fe^{3+} – саліцилова кислота екстрагуватися у міцелярну фазу неіонної ПАР. Залежність $R = f(\text{pH})$ у такій системі має низхідний характер, рис. 2, крива 2. Однак ступінь вилучення комплексу не перевищує 50% при $\text{pH} = 1$. При $\text{pH} > 3$ відбувається руйнування комплексу та гідроліз феруму.

Fe^{3+} - HSal - фенол - Triton X-100. Додатки фенолу знижують температуру помутніння, але сумісне використання фенолу та саліцилової кислоти не покращує ступінь вилучення феруму. Крива залежності ступеню вилучення металу від pH має низхідний характер, рис.2, крива 3. Максимальне вилучення феруму спостерігається при $\text{pH} = 1$ і становить $\approx 35\%$. При подальшому зростанні pH ступінь вилучення металу зменшується, за рахунок гідролізу комплексу та утворення осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Висновки. Досліджено умови міжфазового розподілу катіонів алюмінію та феруму у міцелярно-екстракційних системах неіонних ПАР ОП–10 і Triton X–100 у присутності органічних реагентів та індукуючих добавок. Показано, що оптимальними системами для вилучення катіонів феруму та алюмінію є комплекс Fe^{3+} - фенол у фазу ОП-10 при $\text{pH}=9$ та Al^{3+} –ПКФ–фенол фазами Triton X–100 при $\text{pH} = 5$ відповідно.

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1964. 2. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028. 3. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 679–686. 4. Aswal V.K., Kohlbrecher J. Clouding in charge micelles as studied by

SANS // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 424. – P. 91–96. 5. Coelho L.M., Arruda M.A.Z. Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B. – 2005. – Vol. 60. – P. 743–748. 6. Donbrow M., Azaz E. Solubilization of phenolic compounds in nonionic surface-active agents II. Cloud point and phase changes in solubilization of phenol, cresols, xylenols and benzoic acid // J. Colloid Interface Sci. – 1976. – Vol. 57, № 1. – P. 20–27. 7. D'Orsi Almeida T., Talens-Alession F.I. Removal of phenylamine and catechol by adsorptive micellar flocculation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – Vol. 279, № 1–3. – P. 28–33. 8. Koshiy L., Saiyad A.H., Rakshit A.K. The effect of various foreign substances on the cloud point of Triton X–100 and Triton X–114 // Colloid & Polymer Sci. – 1996. – Vol. 274, № 6. – P. 582–587. 9. Leszek M. Effect of Aromatic hydrotropic Agents on the Cloud Point of Mixed ionic-Nonionic Surfactant Solutions // Langmuir. – 1990. – Vol. 6. – P. 347–350. 10. Li Zh., Willms C., Alley J., Zhang P., Bowman R.S. A shift in pathway of iron-mediated perchloroethylene reduction in the presence of sorbed surfactant – A column study // Water Research. – 2006. – Vol. 40, № 20. – P. 3811–3819. 11. Loraine G.A. Effects of alcohols, anionic and nonionic surfactants on the reduction of PCE and TCE by zero-valent iron // Water Research. – 2001. – Vol. 35, № 6. – P. 1453–1460. 12. Morini M.A., Messina P.V., Schulz P.C. The interaction of electrolytes with non-ionic surfactants micelles // Colloid & Polymer Sci. – 2005. – Vol. 283, № 11. – P. 1206–1218. 13. Marszall L., Van Valkenburg J.W. The effect of glycols on the hydrophile-lipophile balance and the micelle formation of nonionic surfactants // J. of the American Oil Chemists' Society. – 1982. – Vol. 59, № 2. – P. 84–87. 14. Sombra L.L., Luconi M.O., Fernandez L.P., Olsina R.A., Silva M.F., Martinez L.D. Assessment of trace aluminium content in parenteral solutions by combined cloud point preconcentration – flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry // J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2003. – Vol. 30 – P. 1451–1458. 15. Talens-Alession F.I., Anthony S., Bryce M. Complexation of organic compounds in the presence of Al^{3+} during micellar flocculation // Water Research. – 2004. – Vol. 38. – P. 1477–1483. 16. Varade Dh., Bahadur P. Effect of hydrotropes on the aqueous solution behavior of surfactants // J. of Surfactants and Detergents. – 2004. – Vol. 7, № 3. – P. 257–261.

Надійшла до редколегії 28.02.08

УДК: 543.8:543.9

О. Тананайко, канд. хім. наук, Ю. Міськів, студ., Н. Харітон, студ.

ВИЗНАЧЕННЯ ГЛЮКОЗИ З ВИКОРИСТАННЯМ ГЛЮКОЗООКСИДАЗИ ТА КАТАЛАЗИ

Оптимізовано умови ферментативного визначення глюкози, за допомогою глюкозооксидази з використанням якості індикаторної реакції окиснення бромпірогаллового червоного пероксидом водню у присутності каталази. Показана можливість застосування розробленої методики для визначення глюкози у шоколаді та фруктовому соку, межа виявлення становить $7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ глюкози.

The conditions of the enzymatic determination of glucose with the help of glucose oxidase were optimized. The oxidation of brompyrogallol red by hydrogen peroxide with the help of catalase was used as indicator reaction. It was demonstrated the possibility of glucose determination with the help of proposed reaction in chocolate and fruit juice samples. The limit of detection was $7 \cdot 10^{-5}$ mol/l of glucose.

Вступ. Глюкоза – біологічно активна речовина, що входить до складу більшості харчових продуктів. Її недостача або надмірний вміст в організмі призводить до різноманітних порушень, тому актуальною залишається розробка надійних, експресних та високо селективних методик визначення цієї сполуки.

Серед фотометричних методів можна виділити методики визначення глюкози за допомогою антронового реактиву [2, 7], у крові уніфікованим ортотолуїдиновим методом [3, 8]. Зазначені методики достатньо чутливі, але не селективні. Більш селективними є ферментативні методи визначення, які, окрім того, характеризуються простотою та експресністю. В класичному ферментативному визначенні глюкози застосовують фермент глюкозооксидазу, що каталізує окиснення карбогідрату. Одним з продуктів реакції є пероксид водню, який визначають фотометрично за індикаторною реакцією окиснення органічного барвника- о-толідину, що каталізується ферментом пероксидазою [7, 9]. Така індикаторна реакція має ряд недоліків: по-перше, пероксидаза є досить дорогим та нестійким ферментом, по-друге, ароматичні аміні- похідні бензидину достатньо токсичні. Раніше для ферментативного визначення пероксиду

водню було запропоновано замінити токсичний о-толідин на нетоксичний барвник класу триоксифлуоронів – бромпірогаллоловий червоний (БПЧ) [6]. Також відомо, що каталаза є доступнішим та більш стійким ферментом, порівняно з пероксидазою. У присутності органічних барвників та пероксиду водню вона проявляє пероксидазні властивості.

В даній роботі досліджено можливість ферментативного визначення глюкози, при застосуванні в якості індикаторної реакції окиснення БПЧ пероксидом водню за участю каталази, а також подальше використання розробленої ферментативної методики для визначення глюкози в харчових продуктах.

Об'єкти і методи досліджень. У роботі використовували бідистильовану воду, фосфатні буфери $\text{pH} 6.2$ та $\text{pH} 7.4$. Робочі розчини ферментів глюкозооксидази та каталази, моль/дм³ : $5 \cdot 10^{-8}$ і $2,1 \cdot 10^{-5}$ готували розчиненням точної наважки препаратів фірми "Fluka" у фосфатному буфері і зберігали при $+4^\circ\text{C}$. Розчини ферментів меншої концентрації готували розбавленням відповідних робочих розчинів водою. Робочий розчин пероксиду водню $0,01$ моль/дм³ готували з 30%- розчину, концентрацію визначали щоденно перманганатометри-

чно [1]. Розчини меншої концентрації готували розбавленням робочого розчину водою безпосередньо перед роботою. Інші органічні та неорганічні реагенти були кваліфікації "х.ч.". Оптичну густину розчинів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-2МП або спектрофотометрі СФ-46 в кюветі з товщиною шару 1 см; величину рН контролювали іономером І-130. Всі досліди проводили при температурі 22 ± 2 °С.

Методики експерименту. До розчину пероксиду водню і БПЧ при рН 6,2 за фосфатним буфером додавали відповідну кількість каталази, суміш перемішували, одночасно вмикаючи секундомір, переносили у кювету з товщиною шару 1 см і вимірювали оптичну густину розчину при $\lambda = 540$ нм відносно холостого розчину кожні 15 с протягом 3 хв, а потім кожні 5 хв. протягом 20 хв. Холостий розчин містив всі компоненти, крім пероксиду водню. Для визначення глюкози розчин глюкози і глюкозооксидази витримувався протягом 10 хв при рН 7,4 за фосфатним буфером, далі в реакційну суміш вводили реагенти для визначення пероксиду водню, перемішували і вимірювали оптичну густину при $\lambda = 540$ нм відносно холостого розчину через 20 хв. Холостий розчин одержували аналогічно змішуванням всіх компонентів, крім глюкози.

Результати та їх обговорення. Оптимізація індикаторної реакції визначення пероксиду водню. В спектрах поглинання розчину БПЧ при рН 6,2 спостерігається максимум при $\lambda = 540$ нм, який помітно зменшується в присутності $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ пероксиду водню та каталази. Зазначені зміни в спектрі поглинання реагенту є результатом утворення окисненої форми БПЧ [10]. За відсутності каталази окиснення барвника пероксидом водню відбувається дуже повільно, сама каталаза не впливає на спектрофотометричні властивості реагенту. Надалі у роботі контроль за перебігом реакції проводили фотометрично за зменшенням максимуму поглинання барвника при $\lambda = 540$ нм. Кінетичні криві окиснення БПЧ при різних концентраціях пероксиду водню у присутності каталази наведені на рисунку. У відсутності субстрату оптична густина барвника не змінюється. Рівновага реакції досягається за 20 хв при рН $6,2 \pm 0,2$, що є оптимальним для даної системи. Мінімальна концентрація ферменту, за якої реакція окиснення $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ БПЧ $7,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ пероксиду водню досягала рівноваги за 20 хв становила $7,0 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³. Константа Міхаеліса, розрахована за методами Лайнуївера-Берка та Хейнса [5], становила $2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, що свідчить про достатньо високу спорідненість ферменту до субстрату. На основі одержаних даних був побудований градувальний графік для визначення пероксиду водню після встановлення рівноваги реакції, тобто за 20 хв. Рівняння градувального графіку: $A_{540} = 0,75 - 0,03 (C \text{ мкмоль/дм}^3)$; діапазон лінійності $1,0 - 7,0$ мкмоль/дм³, нижня межа виявлення пероксиду водню становить $1,0$ мкмоль/дм³. Відносна похибка визначення $1,0$ мкмоль/дм³ пероксиду водню складає 1,8%, $s_r = 0,02$, $n = 3$; $P = 0,95$.

Було досліджено можливість застосування розробленої реакції як індикаторної для ферментативного визначення глюкози. Попередньо показано, що глюкоза та глюкозооксидаза не впливають на спектри поглинання БПЧ. Різде зменшення інтенсивності максимуму поглинання барвника при $\lambda = 540$ нм спостерігалось після введення БПЧ і каталази у реакційну суміш, що містила глюкозу та глюкозооксидазу. Одержані дані свідчать, що пероксид водню, який утворюється в результаті ферментативного окиснення глюкози окиснює БПЧ у при-

сутності каталази, як каталізатора. Були оптимізовані умови проведення біферментативної реакції. Мінімальна концентрація глюкозооксидази за якої помітна зміна забарвлення БПЧ складає $2,3 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³ при концентрації глюкози $1,0$ ммоль/дм³. Час контакту глюкози з ГО до початку проведення індикаторної реакції – 10 хв при рН 7,4. Час проведення індикаторної реакції 20 хв. Оптимальні концентрації компонентів індикаторної реакції, моль/дм³: $1 \cdot 10^{-5}$ БПЧ $7,0 \cdot 10^{-10}$ каталаза.

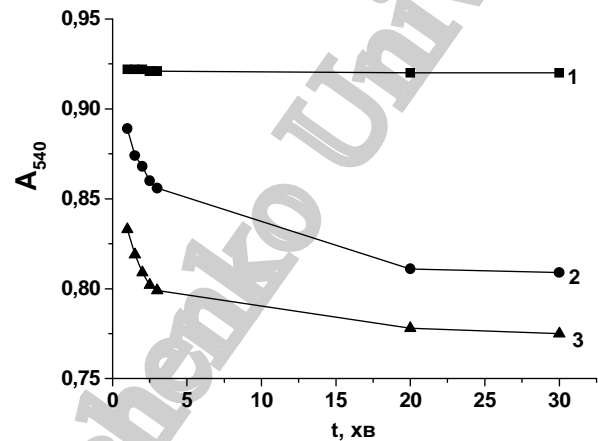


Рис. Кінетичні криві реакції окиснення БПЧ при різних концентраціях пероксиду водню. $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, моль/дм³: 0 (1); $1 \cdot 10^{-6}$ (2); $2 \cdot 10^{-5}$ (3); рН = 6,2, $C_{\text{БПЧ}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{каталази}} = 7,0 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³

На основі проведених досліджень одержано градувальний графік для визначення глюкози за розробленою біферментативною реакцією, який описується рівнянням: $A_{540} = 0,28 - 1,14 \cdot 10^{-3} C \cdot (10^5 \text{ моль/дм}^3)$, та характеризується діапазоном лінійності $1 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ моль/дм³ глюкози, межа виявлення глюкози становить $7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Досліджено вплив інших відновників на результати визначення глюкози за розробленою реакцією. Показано, що визначенню $1,0$ ммоль/дм³ глюкози не заважають еквімолярні концентрації лактози, фруктози, сахарози, аскорбінової кислоти.

На основі проведених досліджень розроблено методику визначення глюкози за біферментативною реакцією. Для цього в мірну колбу, об'ємом 25 см³ додають розчин, що аналізується, з таким розрахунком, щоб концентрація глюкози в кінцевому об'ємі становила $7,0 \cdot 10^{-5} - 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. До розчину додають $0,1$ см³ $0,01$ моль/дм³ Na_2HPO_4 (рН 7,4), суміш розбавляють дистильованою водою до загального об'єму 10 см³, додають $0,5$ см³ $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ розчину глюкозооксидази і перемішують. Через 10 хв до суміші додають $0,2$ см³ $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину БПЧ, $2,0$ см³ фосфатного буферу з рН 6,2, $0,4$ см³ $4,0 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ розчину каталази, доводять до мітки водою і перемішують. Через 20 хв розчин переносять в кювету ($l = 1$ см) і вимірюють оптичну густину при $\lambda = 540$ нм відносно бідистильованої води. Вміст глюкози визначають за градувальним графіком в координатах: "A₅₄₀ – концентрація глюкози, моль/дм³", що побудовано аналогічно з використанням стандартних розчинів глюкози.

Методику було перевірено на модельних розчинах глюкози та при визначенні глюкози у пробі шоколаду та соку за методом добавок. Пробопідготовку при визначенні глюкози у пробі шоколаду проводили згідно ГОСТу [4]. Результати наведені у таблиці. Одержані дані характеризуються задовільною відтворюваністю та правильністю.

Таблиця

Результати визначення добавок глюкози в дистильованій воді – 1, у яблучному соку "Sandora" – 2, у чорному шоколаді "Корона" – 3. $n = 3$, $P = 0,95$

№ проби	Глюкоза, 10^{-4} моль/дм ³		
	Введено	Знайдено	S_r
1	5,0	5,2±0,1	0,01
2	0	2,0±0,1	0,02
2	1,0	3,1±0,1	0,02
2	2,0	3,8±0,2	0,02
3	0	2,7±0,2	0,04
3	1,0	3,9±0,8	0,08
3	2,0	4,7±0,2	0,02

Висновки. У роботі оптимізовано умови визначення перексиду водню за реакцією окиснення барвника кла-

УДК 546.312.62.

су триоксифлуоронів бромпірогаллолового червоного пероксидом водню за участю каталази. Показана перспективність застосування розробленої реакції як індикаторної при ферментативному визначенні глюкози в харчових об'єктах.

1. Бабко А.К., П'ятницький І. В. Кількісний аналіз. – К., 1974.
2. Биохимия: Практикум / Под ред. А.Н. Васильев, Ю.Д. Бабенко, Н.Е. Кучеренко и др. – К.: Высшая школа. Изд-во при Киев. Ун-те, 1988. – 128 с.
3. Клінічна біохімія в лабораторній діагностиці: Довід. посібн. / Горячковский М.О. – Вид. 3е, вип. і доп. – Еколог., 2005. – 616 с.
4. ГОСТ 5903-89 – Издательство стандартов, 1990.
5. Келети Т. Основы ферментативной кинетики. – М.: Мир, 1990.
6. Наджафова О.Ю., Дроздова М.В., Симоненко Ю.М. Ферментативное определение фенолов в воде с использованием каталазы и растительной вытяжки оксидаз // Химия и технология воды. – 2005. – Т.27, №5. – С. 444–452.
7. Практикум по биохимии: Учеб. пособие / Под ред. С.Е. Северина, Г.А. Соловьевой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 509 с.
8. Чиркин А.А. Практикум по биохимии. – Минск, ООО "Новое знание", 2002.
9. Д.К. Шапиро. Практикум по биологической химии. – Минск: Высшая школа, 1976.
10. Guo Z.-X., Li L., Shen H.-X. // Analytica Chim. Acta. – 1999. – Vol.379. – P. 63–68.

Надійшла до редколегії 1.09.09

О. Зенькович, канд. хім. наук

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ВІ-ВМІСНИХ ВТНП СПОЛУК

Проведено порівняльний аналіз літературних даних по синтезу оксидних надпровідних матеріалів, зокрема Ві-вмісних надпровідних купратів. Показано, що в залежності від конкретного продукту ВТНП і галузей його застосування оптимальними можуть виявитися досить різні методи одержання.

Comparative analysis of literature data of synthesis of oxide superconducting materials, particularly Bi-containing cuprates, have been made. It was shown that depending of HTSC product and field of its using different ways of synthesis can be appropriate.

Вступ. Одержання матеріалів із заданими характеристиками – найбільш актуальна проблема сучасної хімії, зокрема це відноситься до класу оксидних високотемпературних надпровідних матеріалів. Більшість оксидних ВТНП є фазами з доволі складним хімічним складом. Фізико-хімічні властивості цих сполук дуже чутливі до умов синтезу та режиму термообробки, тому вивчення процесів, що відбуваються при різних методах одержання, дозволили вирішити ряд проблем при встановленні взаємозв'язку склад – властивості.

Найчастіше полікристалічні матеріали, що володіють надпровідними властивостями, одержують за керамічною технологією, яка для досягнення повної твердофазної взаємодії реагентів полягає у ретельному механічному перемішуванні вихідних речовин (оксидів, карбонатів, нітратів) і відпалюванні з багаторазовим перетиранням та пресуванням [2, 5, 10, 32].

Застосовується і метод саморозповсюджуваного високотемпературного синтезу (СВС). Так $YBaCu_3O_{7-z}$ одержують із суміші купруму, ітрій оксиду та барій пероксиду, яку підпалюють, після чого вона розігрівається за рахунок окиснення купруму. Ця реакція проходить за 3 сек. з виходом Y_{123} -фази близько 100% [1, 2, 4, 5].

Досить розповсюджені так звані хімічні методи, що дозволяють підвищити гомогенність матеріалів за рахунок практично молекулярного змішування в розчині [22]. За цими методами вихідні сольові компоненти розчиняють у воді чи в іншому розчиннику, а необхідний продукт виділяють із розчину тим чи іншим шляхом. Досить поширеним методом хімічної гомогенізації є золь-гель метод [2, 5, 9, 13, 17, 18]. Сутність його полягає в тому, що істинні розчини керамікоутворюючих катіонів переводять в золі чи гелі, видалають розчинник і піддають суху масу термічній обробці. Як вихідні речовини використовують нітрати, ацетати, форміати, алкоксиди, цитрати та ін. Золь-гель метод забезпечує висо-

ку гомогенність матеріалу на ранніх етапах синтезу при відносно низьких температурах і нетривалих проміжках часу термообробки. Головним недоліком цього методу є застосування вуглецевмісних сполук, при термічному розкладі яких утворюються термостабільні карбонати лужноземельних металів. Одним із методів синтезу керамічних матеріалів є упарювання розчинника [2, 5]. Наприклад, для одержання ітрій-барій купрату суміш гексагідратів нітратів ітрію і купруму з барій карбонатом оброблюється розчином натрій гідроксиду і відмивається водою. До суміші додається еквівалентна кількість мурашиної кислоти. Одержана маса висушується при 85 °С на повітрі і нагрівається у потоці кисню зі швидкістю 20 °С/хв до 920 °С з годинною витримкою при цій температурі і наступним повільним охолодженням до кімнатної температури. За даними рентгенофазового аналізу одержаний матеріал являв собою $YBaCu_3O_{7-z}$ з домішками незначної кількості барій оксиду. Методи сумісного осадження [3, 5, 6, 8, 12, 20, 29] базуються на взаємодії розчину, що містить компоненти майбутнього керамічного матеріалу, з розчином осаджувача. Як вихідні солі для синтезу використовують нітрати чи хлориди, а як осаджувач – оксалатну кислоту чи калій оксалат, калій чи натрій гідроксиди, діамонійетилосалат $(NH_2C_2H_4)_2C_2O_4$ чи ди(триетиламоній) оксалат $(Et_3NH)_2C_2O_4$, амоній карбонат чи суміш амоніаку і амоній карбонату. Так, в роботі [8] автори наводять спосіб одержання купрату бісмуту шляхом осадження із суміші розчинів бісмут і купрум нітратів водним розчином натрій гідроксиду і вказують на суттєву залежність даного процесу від рН. Головним недоліком цього методу є можливість неповного осадження одного з компонентів, що може призвести до зміни хімічного складу, а помітна різниця в добутках розчинності може призвести до одержання неоднорідних матеріалів з невідтворюваними властивостями. Слід також відмітити, що сольові продукти, одержані методами суміс-