

УДК: 543.544:543.253

О.Ю. Наджафова, Т.С. Рожанчук, В.Н. Зайцев, В.В. Шевченко

**ВОЛЬТ-АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Мо (VI)
С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕСИТАЛЛОВОГО ЭЛЕКТРОДА**

Исследованы вольт-амперометрические (ВА) характеристики углеситаллового электрода (УЭ), модифицированного композитным покрытием на основе диоксида кремния и органических полиэлектролитов (УЭ SiO₂-ПЭ) — полидиметилдиаллиламмоний хлорида (ПДМДА), а также катионоактивного олигоуретансемикарбазида разветвленного строения (ОУТС). Наилучшими токопроводящими и массообменными свойствами обладает композитное покрытие, полученное в присутствии 0.15 моль/л неионогенного ПАВ Tween 20 при объемном соотношении SiO₂ : ПДМДА : ОУТС = 1:1:0.125. Модифицированный электрод активно сорбирует азокраситель люмогаллион (ЛГ). Показана возможность дальнейшего использования УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ для вольт-амперометрического определения Мо (VI) в диапазоне 2—100 мкмоль/л в отсутствие ртути.

Одной из актуальных проблем аналитической химии является разработка чувствительных элементов электрохимических сенсоров для определения микроколичеств металлов. Большинство электрохимических методик определения следов металлов разработано на основе метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) для ртутных электродов, что не удовлетворяет требованию экобезопасности анализа. Использование электродов на основе углеродных материалов, модифицированных неорганическими или органическими веществами, дает возможность избежать использования ртути в анализе. Такие электроды являются перспективными в качестве чувствительных элементов химических сенсоров [1, 2].

Одним из наиболее удобных и перспективных методов модифицирования поверхности электродов является получение тонкой пленки на основе диоксида кремния по золь-гель технологии (SiO₂). Такой подход дает возможность получать материалы с заранее определенными сорбционными свойствами, изменяя условия золь-гель синтеза. Так, например, введение ПАВ различной природы в золь SiO₂ в качестве темплатов позволяет получать материалы с более упорядоченной и развитой структурой пор, большей механической стабильностью [2—4]. Одними из перспективных направлений улучшения сорбционных свойств оксидных покрытий является применение неионогенных ПАВ (НПАВ) неразветвленного строения типа полиоксиэтилированных эфиров алкилфенолов (Triton X), а также разветвленного строения на основе эфиров сорбитана, Tween [3, 5, 6].

Введение на стадии синтеза тонких покрытий из SiO₂ органических полиэлектролитов (ПЭ) анионообменной природы (например, полидиаллилдиметиламмоний хлорида — ПДМДА) дает возможность получать композитные пленочные покрытия с улучшенными токопроводящими, а также ионообменными свойствами [6, 7]. В частности, нами было показано, что пленка на основе SiO₂, содержащая полимерный анионообменник, может быть модифицирована азокрасителем люмогаллионом (ЛГ) и использована для сорбционно-спектрофотометрического определения алюминия [8].

Молибден является биологически активным элементом и входит в состав растительных, животных и бактериальных ферментов [9]. В то же время избыток молибдена может вызывать разнообразные заболевания живых организмов [10]. В литературе описан ряд методик определения молибдена (VI) на ртутном электроде в виде комплексов с азореагентами [11—14]. Показано, что электроактивным компонентом является азогруппа красителя, величина тока восстановления которого пропорциональна концентрации металла в растворе. Одним из перспективных азореагентов является ЛГ, который используется в вольт-амперометрических и спектрофотометрических методиках определения Мо (VI).

Цель данной работы — исследование влияния природы и концентрации НПАВ, модификаторов (ПЭ) кремнийоксидного композитного покрытия, а также условий его нанесения на поверхность углеситаллового электрода (УЭ) на массообменные и вольт-амперометрические характери-

© О.Ю. Наджафова, Т.С. Рожанчук, В.Н. Зайцев, В.В. Шевченко, 2008

стики модифицированного электрода; применение модифицированного композитным покрытием УЭ для вольт-амперометрического определения молибдена в форме его комплекса с ЛГ без использования ртути.

В работе применялись реактивы квалификации ос.ч. и х.ч. и тридистиллят. Для приготовления золь-гель модифицированного электрода использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС) Aldrich, НПАВ Triton X-100 Sigma или Tween 20 Merck, а также 4 %-е водные растворы ПЭ : ПДМДА Aldrich, $M_r = 150.000$ и олигоуретансемикарбазид разветвленного строения с тремя концевыми пиридиновыми хлоридными группами (ОУТС), $M_r = 4060$ [15].

Для вольт-амперометрических измерений применяли аналитический вольтамперметр АВА-2 (НВП Буревестник, Санкт-Петербург, Россия) с линейной разверткой потенциала. Использовали трехэлектродную ячейку, состоящую из рабочего углесталлового электрода (УЭ), хлоридсеребряного электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода.

Золь SiO_2 получали кислотным гидролизом ТЭОС по методике [3, 16] в присутствии НПАВ Triton X-100 или Tween 20. Затем золь смешивали с растворами ПЭ (ПДМДА и ОУТС) в соотношении $\text{SiO}_2 : \text{ПДМДА} : \text{ОУТС} = 1:1:0.125$ и еще перемешивали смесь в течение 40 мин на магнитной мешалке. С помощью микропипетки 1 мкл золя SiO_2 или золя SiO_2 -ПЭ наносили на УЭ, который затем вращали со скоростью 1000 об/с в течение 30 с для получения равномерного тонкого покрытия на поверхности по стандартной процедуре "spin coating". Модифицированные электроды УЭ SiO_2 и УЭ SiO_2 -ПЭ высушивали при комнатной температуре сутки, а перед дальнейшей работой выдерживали в растворе NaCl (0.1 моль/л) в течение 60 мин для вымывания НПАВ и несвязанного ПЭ из пленки SiO_2 [17]. Для модифицирования ЛГ электрод УЭ SiO_2 -ПЭ опускали в $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствор красителя при pH 6.0 на 5–30 мин, промывали водой. Получали модифицированный электрод (УЭ SiO_2 -ПЭ-ЛГ). Для регенерации такой электрод опускали на 30 мин в 0.1 моль/л раствор NaCl и промывали водой.

Поскольку исследуемые ПЭ являются анионообменниками, в качестве модельной системы был выбран феррицианид ион, образующий легко обратимую электрохимическую пару $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, которая является универсальной индикаторной системой для исследования характеристик модифицированных электродов [2, 18]. При

контакте немодифицированного УЭ с $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствором феррицианида на вольтамперограмме наблюдается полностью обратимая катодная волна при $E_{1/2} = 0.30$ В (рис. 1), в дальнейшем аналитический сигнал (АС). Для УЭ SiO_2 и УЭ SiO_2 -ПЭ аналогичная волна наблюдается при более электроотрицательных потенциалах: $E_{1/2} = 0.18$ В и $E_{1/2} = 0.13$ соответственно. При одинаковой концентрации феррицианида в растворе катодная волна для УЭ SiO_2 заметно ниже, чем для УЭ, тогда как для УЭ SiO_2 -ПЭ она в 2 раза выше по сравнению с УЭ (рис. 1).

Для немодифицированного электрода АС не меняется во времени. Для электродов УЭ SiO_2 и УЭ SiO_2 -ПЭ постоянная максимальная величина АС достигается через 30 и 3 мин их контакта с раствором феррицианида соответственно. Наблюдаемые особенности объясняются локальным концентрированием электроактивных анионов из раствора на поверхности УЭ SiO_2 -ПЭ за счет ионообменного взаимодействия с ПЭ.

Таким образом, композитное покрытие, с одной стороны, ухудшает кинетические характеристики УЭ из-за замедления массообмена, а с другой, может повышать его чувствительность за счет концентрирования ионов.

Для минимизации негативного влияния композитного покрытия на кинетические характеристики электрода состав покрытия оптимизировался по зависимости АС от времени контакта модифицированного электрода с раствором феррицианида. Показано, что АС индикаторной системы зависит от объемного соотношения золя SiO_2 и ПЭ в пленке-модификаторе, ОУТС понижает АС, но

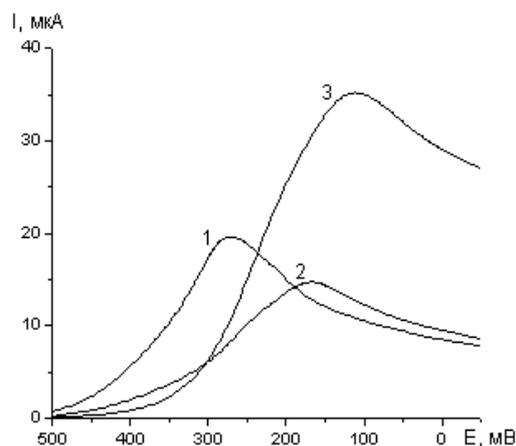


Рис. 1. Вольтамперограммы восстановления $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с $C = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л на УЭ (1), УЭ SiO_2 (2) и УЭ SiO_2 -ПЭ (3) на фоне 0.05 моль/л NaNO_3 , скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

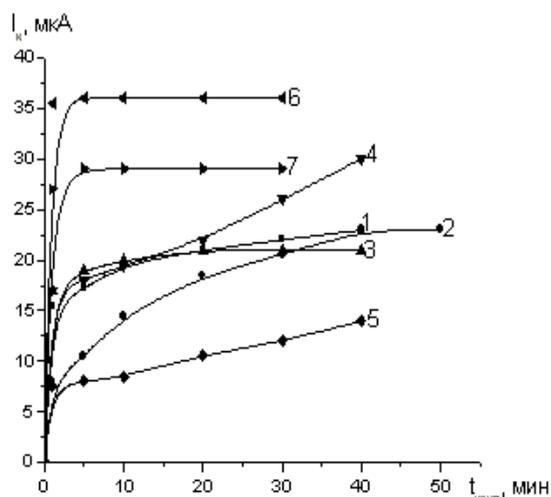


Рис. 2. Зависимость высоты катодного максимума волны Fe (III)/Fe (II) от времени контакта УЭ SiO₂-ПЭ с 2·10⁻³ моль/л K₃[Fe(CN)₆]. Состав покрытия-модификатора, в объемных соотношениях: SiO₂ (1); SiO₂: ПДМДА = 1:0.8 (2), 1:1 (3), 1:1.5 (4); SiO₂: ОУТС = 1:1 (5); SiO₂: ПДМДА : ОУТС = 1:1:0.125 (6), 1:1:0.250 (7). C_{Tween20} в золе 0.15 моль/л; фон 0.05 моль/л NaNO₃.

улучшает механическую стойкость покрытия (рис. 2). Значительно повышают АС модифицированного электрода добавки ПДМДА в золь SiO₂. В дальнейшей работе использовался электрод, модифицированный композитной пленкой на основе SiO₂ и смеси ПЭ, взятых в объемном соотношении SiO₂: ПДМДА : ОУТС = 1:1:0.125.

Исследовано влияние концентрации НПАВ Triton X-100 и Tween 20 в исходном золе SiO₂ на свойства модифицированных электродов. Установлено, что для обоих видов НПАВ при увеличении их концентрации от 0.08 до 0.10 моль/л для Triton X-100 и от 0.05 до 0.15 моль/л для Tween 20 наблюдается увеличение интенсивности АС. При дальнейшем росте концентрации НПАВ отмечено частичное разрушение покрытия на поверхности электрода. Очевидно, данные зависимости связаны с изменениями структуры мицелл ПАВ в золе, что приводит к образованию различных по морфологии и пористости пленочных покрытий [4, 18].

Для композитных покрытий, полученных в присутствии 0.10 моль/л Triton X-100 или 0.15 моль/л Tween 20, величины АС модифицированных электродов УЭ SiO₂-ПЭ идентичны. Однако при использовании покрытий, полученных в присутствии Tween 20, время достижения постоянного значения АС составляет 3 мин, в то время как для Triton X-100 — 30 мин. Это может быть связано с тем, что Tween 20 имеет более разветвленную структуру молекулы, а, следовательно, влияет в

большей степени на пористость пленки после его удаления, что приводит к увеличению скорости проникновения электроактивного вещества к поверхности электрода. В дальнейшем для золь-гель синтеза использовали ПАВ Tween 20 с концентрацией в золе 0.15 моль/л.

На величину АС также влияет толщина пленки-модификатора на электроде, которую можно изменять, задавая время и скорость вращения электрода при нанесении покрытия по процедуре "spin coating". Скорость вращения больше 1500 об/с приводит к образованию тонких и неустойчивых покрытий. При скорости вращения меньше 1000 об/с получаются покрытия с плохими массообменными характеристиками, которые быстро растрескиваются при высыхании. Максимальное значение АС для УЭ SiO₂-ПЭ было получено при вращении электрода со скоростью 1000 об/с в течение 30 с. При вращении электрода с заданной скоростью 10 и 90 с величина АС в обоих случаях была почти в 2 раз меньше.

В дальнейшей работе использовали электрод УЭ SiO₂-ПЭ, модифицированный композитным покрытием, полученным при оптимальных концентрациях Tween 20 и ПЭ в золе SiO₂ и условиях нанесения пленки на электрод.

После погружения УЭ SiO₂-ПЭ в раствор ЛГ на вольтамперограмме модифицированного электрода в фоновом растворе 0.01 моль/л HCl, не содержащем ЛГ, появляется пик при потенциале -0.2 В (рис. 3, кривая 1), в дальнейшем — АС, который соответствует потенциалу восстановления ЛГ в растворе на УЭ, покрытом слоем ртуты, а

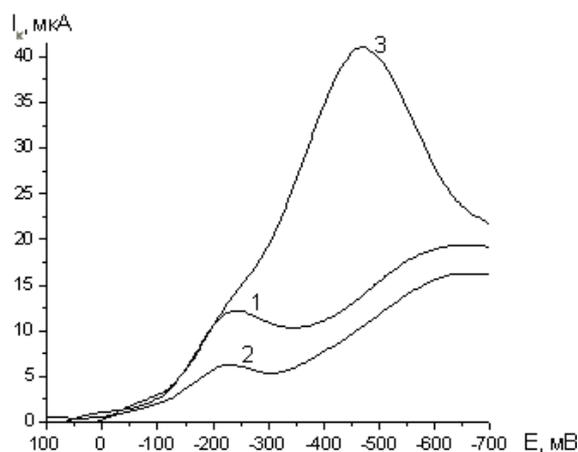


Рис. 3. Вольтамперограммы на УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ до (1) и после (2,3) контакта с раствором Mo (VI). C_{Mo} = 1·10⁻⁶ (2) и 1·10⁻⁵ (3) моль/л, t_{конт} = 10 мин, E_п = -0.2 (1,2), E_п = -0.5 В (3), фон — 0.01 моль/л HCl, скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

также на поверхности ртутного каплюющего электрода (РКЭ) [12]. Постоянная величина катодного тока ЛГ достигается через 5 мин контакта УЭ SiO₂-ПЭ с раствором ЛГ. Для немодифицированного УЭ в аналогичных условиях пика не наблюдалось. Полученные данные свидетельствуют о том, что ЛГ сорбируется поверхностью УЭ SiO₂-ПЭ и является электроактивным. На величину тока восстановления ЛГ на УЭ SiO₂-ПЭ не влияют растворы неорганических электролитов (СГ, NO₃⁻, SO₄²⁻) и ЭДТА, при их содержании в растворе не более 0.01 моль/л, тогда как растворы с концентрацией электролитов 0.1 моль/л снижают интенсивность катодного пика при E_п = -0.2 В. Это указывает на ионообменное закрепление ЛГ на поверхности УЭ SiO₂-ПЭ.

При увеличении pH фонового электролита от 1 до 3 величина тока восстановления ЛГ на поверхности УЭ SiO₂-ПЭ уменьшается, а потенциал полуволны восстановления ЛГ сдвигается в сторону более электроотрицательных величин (рис. 4). Это соответствует данным литературы и свиде-

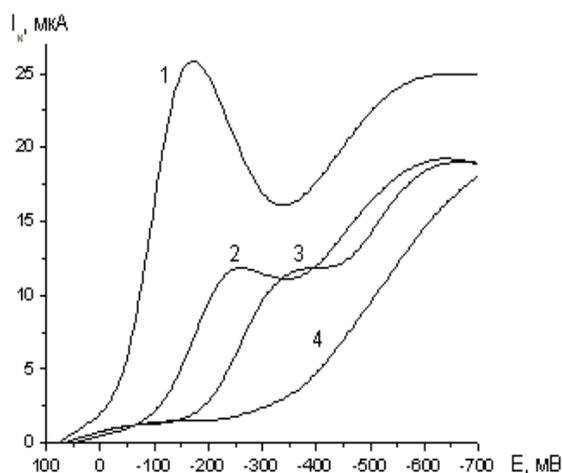


Рис. 4. Вольтамперограммы на УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ при pH 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4) на фоне HCl и 0.05 моль/л NaNO₃.

лствует об участии протонов в восстановлении азогруппы красителя [19, 20]. При pH ≥ 4 аналитический сигнал красителя практически исчезает. Зависимость интенсивности АС от pH описывается уравнением прямой: E_{1/2} = -0.003 - 0.084•pH (r = 0.99).

Катодный ток восстановления ЛГ на УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ линейно зависит от скорости развертки потенциала в диапазоне 10 ч 100 мВ/с: I_к = 3.45 + 0.17•v (r = 0.99). Полученные результаты свидетельствуют о том, что ток контролируется адсорбцией. Это характерно для электродов, модифицированных тонкими пленками [11].

Из полученных данных рассчитано максимальное количество электроактивного вещества, сорбированного на единицу площади поверхности электрода (Γ_∞), по формуле [1]:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{i}{9.4 \cdot 10^5 A n^2 v},$$

где *i* — величина тока, мкА; *A* — площадь поверхности электрода (0.166 см²); *n* — количество электронов, принимающих участие в электрохимическом превращении (принято 2, [19, 20]); *v* — скорость развертки потенциала, мВ/с.

Расчет показал, что максимальное количество электроактивного ЛГ на поверхности УЭ SiO₂-ПЭ составляет (2.7 ± 0.3)•10⁻⁷ моль/см².

При контакте УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ с раствором, содержащим молибден (VI) в диапазоне его концентраций 1•10⁻⁷—5•10⁻⁶ моль/л, пик ЛГ при E_п = -0.2 В уменьшается. С увеличением концентрации Мо (VI) от 2•10⁻⁶ до 1•10⁻⁴ моль/л на вольтамперограмме появляется новый пик при E_п = -0.5 В (рис. 3, кривые 2,3). Аналогичные результаты получены нами при использовании УЭ, покрытого слоем ртути и погруженного в раствор комплекса ЛГ-Мо (VI), а также были описаны ранее на РКЭ [11—14] и соответствуют потенциалу восстановления ЛГ, связанного в комплекс с Мо (VI). Величина потенциала восстановления комплекса на РКЭ сдвинута в более электроположительную область и составляет -0.3 В [12]. На вольтамперограмме УЭ SiO₂-ПЭ, погруженного в раствор Мо (VI) концентрации 1•10⁻⁵ моль/л, изменений не обнаружено. Следовательно, в условиях эксперимента электроактивным является не Мо (VI), а его комплекс с ЛГ.

Оптимальное время контакта УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ с растворами Мо (VI) концентрации 2•10⁻⁶ моль/л, при котором достигается постоянный катодный ток, составляет 10 мин.

Максимальная величина тока восстановления для раствора с содержанием Мо (VI) 1•10⁻⁵ моль/л наблюдается при pH 2, что согласуется с литературными данными об оптимальном pH комплексообразования Мо (VI) с ЛГ [21]. С увеличением pH раствора от 1 до 3 потенциал полуволны УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ, погруженного в раствор Мо (VI), сдвигается в сторону более электроотрицательных значений и описывается уравнением прямой: E_{1/2} = -0.121—0.112•pH (r = 0.96), что свидетельствует об участии протонов в электрохимическом превращении, как и в случае несвязанного в комплекс красителя.

Катодный ток УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ при E_п = -0.5

В, погруженного в раствор Мо (VI) концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, линейно зависит от скорости разветки потенциала в диапазоне 10—500 мВ и описывается уравнением $I_k = 5.63 + 0.18 \cdot v$ ($r = 0.9999$). Это характерно для систем, в которых ток контролируется адсорбцией и подтверждает факт, что электрохимический процесс проходит в тонкой пленке на поверхности электрода. С учетом того, что два электрона принимают участие в процессе восстановления комплекса [19, 20], рассчитанная величина максимального количества электроактивного вещества на единицу поверхности электрода составила $\Gamma_{\infty} = 2.9 \cdot 10^{-7}$ моль/см². Полученные данные близки к рассчитанной величине Γ_{∞} электроактивного ЛГ для УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ и подтверждают образование комплекса состава Мо : ЛГ = 1:1 на поверхности, установленного ранее для растворов исследуемого комплекса спектрофотометрически [21].

Процесс восстановления ЛГ не является обратимым, что подтверждает критерий Томеша [1]. Поэтому нами была исследована возможность регенерации электрода УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ после контакта с раствором Мо (VI) растворами электролитов. Было установлено, что после 20 мин контакта УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ с раствором NaCl концентрации 0.1 моль/л пик ЛГ на вольтамперограмме фона исчезает, после чего электрод можно повторно модифицировать ЛГ и использовать в дальнейшей работе.

Величина тока УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ при $E_{II} = -0.5$ В зависит от концентрации Мо (VI) в растворе. Полученная зависимость линейна в диапазоне концентраций Мо (VI) $2 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Уравнение градуировочного графика имеет вид: $I_k = (0.02 \pm 0.33) + (0.86 \pm 0.01) \cdot C_{Mo} \cdot 10^6$ ($r = 0.99$), предел обнаружения по 3S-критерию $1.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Изучено влияние мешающих веществ на определение в растворе $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л Мо (VI) с использованием УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ. Сороккратные избытки Fe (II), Zn (II), Mn (II), Al (III), а также хлорид-, нитрат-, сульфат-ионы и ЭДТА в количестве 0.01 моль/л не мешают определению Мо (VI) при pH 2 (таблица). Ионы Cu (II) при равных с молибденом количествах мешают определению. Результаты определения Мо (VI) в модельных растворах приведены в таблице. Данные характеризуются удовлетворительной воспроизводимостью. Хотя чувствительность определения Мо (VI) с помощью УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ не превышает чувствительности методик ИВА [12—14], преимуществом предложенной методики является то, что она не требует введения реагентов в раствор, нагрева

Результаты определения добавок Мо (VI) в дистиллированной воде (1) и модельных растворах (2,3) с использованием УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ ($P=0.95$, $n=3$)

Раствор	Мо (VI), 10^{-6} моль/л		S_r
	Введено	Найдено	
1	5.0	5.0 ± 0.3	0.02
2*	2.0	2.0 ± 0.2	0.04
3**	5.0	5.2 ± 0.3	0.02

* Состав модельного раствора: Fe (II), Zn (II), Mn (II), Al (III), $C_M = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л; ** состав модельного раствора — Cu (II), $C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

пробы и использования ртути, что делает определение более простым, экспрессным а также экологически безопасным.

Повышение селективности и чувствительности определения Мо (VI) с помощью разработанного модифицированного электрода является дальнейшей перспективой работы.

Таким образом, нами показана возможность модифицирования углеситаллового электрода композитной пленкой на основе SiO₂ и полимерных анионообменников. Природа и концентрация ПАВ, вводимого в золь SiO₂, играет важную роль в оптимизации условий получения пленочных покрытий. Показано, что наилучшими массообменными свойствами обладает композитное покрытие, полученное в присутствии 0.15 моль/л НПАВ Tween 20 при объемном соотношении SiO₂ : ПДМДА : ОУТС = 1:1:0.125. Разработанная методика определения Мо (VI) с применением УЭ SiO₂-ПЭ-ЛГ позволяет определять металл без использования ртути, характеризуется удовлетворительной воспроизводимостью и правильностью. Возможность регенерации модифицированного электрода и его повторное использование свидетельствует о перспективности данного подхода для разработки чувствительных покрытий электрохимических сенсоров.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вольтамперометричні (ВА) характеристики вуглеситаллового електроду (ВЕ), модифікованого композитним покриттям на основі діоксиду силіцію та органічних поліелектролітів (ВЕ SiO₂-ПЕ) — полідиметилдіаліламоній хлориду (ПДМДА), а також катіоноактивного олігоуретансемикарбазиду розгалуженої структури (ОУТС). Найкращі провідникові і масообмінні властивості має композитне покриття, одержане в присутності 0.15 моль/л нейногенної ПАВ Tween 20 при об'ємному співвідношенні SiO₂ : ПДМДА : ОУТС = 1:1:0.125. Модифікований електрод активно сорбує азобарвник люмогаліон (ЛГ). Показано мож-

ливість подальшого використання BE SiO₂-ПЕ-ЛГ для ВА визначення Мо (VI) в діапазоні 2—100 мкмоль/л без використання ртуту.

SUMMARY. Voltammetric (VA) characteristics of carbon electrode (CE) modified with composite coating based on silica and organic polyelectrolytes (CE SiO₂-PE): poly(dimethyldiallylammonium chloride) (PDMDA) and branched structure cation-active oligourethanesemicarbazide (OUTS) were investigated. The composite coating obtained in the presence of 0.15 mol/l nonionic surfactant Tween 20 with volume ratio SiO₂ : PDMDA : OUTS = 1:1:0.125 possessed the best conducting and mass transfer properties. Modified electrode adsorbs azo-dye lumogallion (LG). It was shown the possibility to apply CE SiO₂-PE-LG for VA determination of Mo (VI) in the range 2—100 μmol/l without mercury.

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. - М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003.
2. Walcarius A. // Chem. Mater. -2001. -13, № 10. -P. 3351—3372.
3. Brinker C.I., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -San Diego: Academ. Press, 1990.
4. Raman N.K., Anderson M.T., Brinker C.J. // Chem. Mater. -1996. -8. -P. 1682—1701.
5. Bearzotti A., Bertolo J.M., Innocenzi P. et al. // J. Europ. Ceramic Soc. -2004. -24. -P. 1969—1972.
6. Lev O., Wu Z., Bharathi S. et al. // Chem. Mater. -1997. -9. -P. 2354—2375.

7. Shi Yi., Seliscar K.J. // Ibid. -1997. -9. -P. 821—829.
8. Nadzhafova O.Yu., Zaporozhets O.A., Rachinska I.V. et al. // Talanta. -2005. -67. -P. 767—772.
9. Неорганическая химия биологических процессов / Пер. с англ. -М. Хьюз. -М.: Мир, 1983.
10. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: в 6 кн. / Под ред. Э.К. Буренкова. -М.: Недра, 1996. -Кн. 5: Экогеохимия редких d-элементов.
11. Wang J. Electroanalytical chemistry. -New-York: John Wiley & Sons, Inc., Publ., 1999.
12. Прохорова Г.В., Иванов В.М., Кочелаева Г.А. // Журн. аналит. химии. -2000. -55, № 7. -С. 745—749.
13. Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Прохорова Г.В. // Там же. -2001. -56, № 8. -С. 860—866.
14. Иванов В.М., Кочелаева Г.А., Прохорова Г.В. // Там же. -2002. -57, № 9. -С. 902—917.
15. Lipatov Yu.S., Shevchenko V.V., Feinerman A.E. // Ukr. Polymer J. -1993. -2, № 2. -P. 85—97.
16. Неймарк И.Е., Мейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. -Киев: Наук. думка, 1973.
17. Shi Yi., Slaterberck A.F., Seliscar C.J. et al. // Anal. Chem. -1997. -69. -P. 3679—3686.
18. Walcarius A., Etienne M., Sayen S. et al. // Electroanalysis. -2003. -15, № 5-6. -P. 414—421.
19. Майрановский С.Г., Страдьнь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. -Л.: Химия, 1975.
20. Xu G., O'Dea J.J., Osteryoung J.G. // Dyes and Pigments. -1996. -30, № 3. -P. 201—223.
21. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 26.01.2007

УДК 543.422.3; 543.645.9

Ж.О. Кормош, І.П. Гунька, Я.Р. Базель

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДИКЛОФЕНАКУ З ВИКОРИСТАННЯМ АСТРАФЛОКСИНУ *

Встановлено оптимальні умови утворення та екстракції йонних асоціатів диклофенаку з поліметиниовим барвником астрафлосиним. Розроблено екстракційно-фотометричну методику визначення диклофенаку, яка апробована на препаратах різних фірм-виробників (похибка становить 0.27—4.04 %, $n = 5$, $p = 0.95$).

Сучасна фармацевтична промисловість вимагає нових ефективних методів контролю якості лікарських препаратів. Особливо потрібними є ме-

тодики аналізу, які дозволяли б проводити експресне визначення речовин без попередніх стадій прободготовки. В той же час чимало методик,

* Робота виконана при частковій фінансовій підтримці міністерств освіти і науки України (грант № М/177-2006) і Словацької Республіки (грант № APVV SK-UA-00806) та Grant Agency VEGA SR (Project № 1/4450/07).