

УДК 54.062:632.95.1

Микола БЛАЖЕЄВСЬКИЙ

КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН З ВИКОРИСТАННЯМ РЕАКЦІЙ ПЕРГІДРОЛІЗУ ТА ПЕРОКСИКИСЛОТНОГО ОКИСНЕННЯ

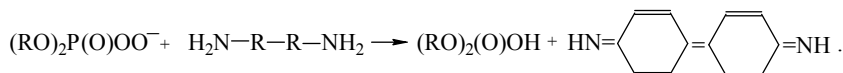
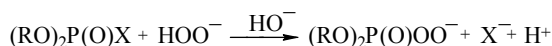
*Національний фармацевтичний університет,
вул. Блюхера, 4, Харків, Україна, 61168*

Розглянуто кінетичні методи визначення токсичних речовин з використанням реакцій пергідролізу та пероксикислотного окиснення.

Ключові слова: пергідроліз, пероксикислотне окиснення, кінетичні методи аналізу

Відома обмежена кількість методик визначення токсичних фосфорорганічних сполук за їхньою власною каталітичною дією [1–9]. Найчастіше для визначення галогенопохідних фосфонових кислот, у тім числі отруйних речовин і фосфоромісних пестицидів та інсектицидів, використовують гідропероксидну реакцію Schönemann. Утворення відповідних солей пероксикислот (пероксифосфонатів або пероксифосфатів) у реакціях нуклеофільного заміщення за позитивно поляризованим атомом фосфору (V) естерів під час взаємодії з гідропероксид-іоном (реакції пергідролізу), а відтак окиснення ними уведених ароматичних амінів з утворенням забарвлених азосполук покладено в основу кінетичного методу визначення високотоксичних фосфорорганічних отрут нервово-паралітичної дії [10].

У працях [1, 7] запропоновано такий механізм каталітичної дії фосфорорганічних сполук:



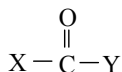
У [5] вивчено вплив великого загалу фосфорорганічних речовин (О,О,О-Трифенілфосфат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) P (O), О,О-Дибутілфосфат ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) $_2\text{P}$ (O)H, Дифенілфосфінова кислота (C_6H_5) $_2\text{P}$ (O)OH, О,О-Диетилфосфінова кислота (C_2H_5) $_2\text{P}$ (O)OH, Метафос (CH_3O) $_2\text{P}$ (S)OC $_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -n, Бромфос (CH_3O) $_2\text{P}$ (S)OC $_6\text{H}_2\text{Cl}$ -2,5-Br-4, Йодофос (CH_3O) $_2\text{P}$ (S)OC $_6\text{H}_2\text{Cl}$ -2,5-I-4, Тролен (CH_3O) $_2\text{P}$ (S)OC $_6\text{H}_2\text{Cl}_5$, Карбофос (CH_3O) $_2\text{P}$ (S)SC(CH $_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) $_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$, Фозалон) на швидкість окиснення о-діанідину гідроген пероксидом у лужному водно-ацетоновому середовищі. З'ясовано оптимальні умови перебігу індикаторної реакції. Опрацьовано методику кі-

нетичного визначення метафосу в природній воді та її крапельний варіант, який допомагає визначати метафос на рівні 5 і 20 його ГДК відповідно.

Аналіз літературних даних засвідчив, що в галузі аналітичної хімії токсичних сполук, ліків, наркотиків тощо реакції пергідролізу, в яких утворюються високо-реакційні пероксидні похідні кислот, поки що використовуються недостатньо активно, що, ймовірно, пояснюється відсутністю теоретичного узагальнення стосовно хімізму процесів, які відбуваються, а також достатньо зручних аналітичних методик визначення пероксикислот у присутності досить значного надлишку гідроген пероксиду. Це, зокрема, стосується реакцій пергідролізу, які здійснюються за атомом Карбону (IV) естерів, ангідридів, галогенангідридів, амідів, пероксидів діацилів та інших ацилюючих сполук.

Визначені класи сполук, для яких характерні реакції нуклеофільного заміщення за позитивно поляризованим атомом Карбону (IV) під час взаємодії з гідроген пероксидом в лужному середовищі, та зроблене теоретичне узагальнення щодо можливості застосування реакцій пергідролізу для кількісного визначення широкого кола лікарських та біологічно активних сполук кінетичним методом аналізу. Розглянуто хімізм реакцій пергідролізу та розкладання пероксикислот під дією гідроген пероксиду у слабко лужному середовищі, а відтак механізм окиснення ними ароматичних амінів (реакції, які використовуються як індикаторні на пероксикислоти). Розроблено високочутливі кінетичні (у спектрофотометричному варіанті з *n*-анізином, *n*-фенетидином та 3,3',5,5'-тетраметилбензидином), а також хемілюмінесцентні методики (з люмінолом) кількісного визначення органічних пероксикислот у присутності гідроген пероксиду [11].

Загальна формула сполук, яка задовольняє зазначені вимоги, має вигляд:



X = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, HO(O)C(CH₂)_n, тощо;

Y = F, Cl, Br, CN, SCN, OSCN, OCN, OC₆H₄N⁺(CH₃)₃, OC₆H₄n-NO₂,

O(CH₂)₂S(O)CH₃, O(CH₂)₂S(O₂)CH₃, O(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃, OR,

OO(O)C(CH₂)_nC(O)OH, O(O)CR, OC₆H₄S(O)CH₃, OC₆H₄S(O₂)CH₃ тощо.

Відомий індол-надборатний флуориметричний метод, який повідомили ще у 1957 р. [6], донедавна широко використовували в практиці аналізу токсичних фосфоровмісних сполук. Для швидкого та чутливого визначення фосфор- та карбоновмісних естерів запропоновано прямий кінетичний метод, який ґрунтується на реакції Schönemann [12]. Принцип методу полягає у тому, що естери утворюють в лужному середовищі з гідроген пероксидом проміжні продукти, які легко окиснюють нефлуоресціюючі субстрати – *індол* або *гомованілінову кислоту* у відповідні сильнофлуоресціюючі продукти. При визначенні Et₂P(O)Cl і Me₂P(S)Cl до 0,5 мл розчину індолу в ацетоні (10 мг/мл) добавляли 0,5 мл води, 1 мл 0,2 М буферного розчину з pH 8,5 і 1 мл розчину надборату (NaBO₂·H₂O₂·3H₂O, 10 мг/мл, приливали 2 мл розчину випробуваної речовини в ацетоні. Вимірювали швидкість наростання

флуоресценції $\Delta I_{fl/xs}$ і вміст визначуваної речовини знаходили за градувальним графіком. При визначенні бензоїлброміду, бензоїлхлориду і фталевого ангїдриду за допомогою індолу реєстрували швидкість затухання флуоресценції. В іншому методі, визначаючи бензоїлбромід і бензоїлхлорид за допомогою гомованілінової кислоти до 2 мл водного розчину гомованілінової кислоти (1 мг/мл), додавали 1 мл розчину надборату і 2 мл ацетонового розчину визначуваної речовини. Реєстрували швидкість наростання флуоресценції. Інтервал визначуваних концентрацій бензоїлброміду, бензоїлхлориду і фталевого ангїдриду 0,02 – 100 мкг/мл. Вивчили вплив концентрацій реагентів, рН середовища і природи розчинника. Реакції заважають сильні окисники, надкислоти, альдегіди, деякі естери, хлорангїдриди, арилсульфохлориди, солі Cu(II), Fe(III) і Mn(II).

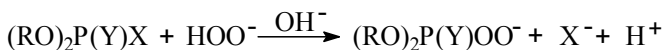
Показано, що мікрограмові кількості солей Be (0,01–0,3 мкг/мл) і Bi (1–70 мкг/мл), а також алдрину (5–100 мкг/мл) і гептахлору (50–700 мкг/мл) інгібують фермент фосфатазу в кислотній формі, а відтак реакції гідролітичного розкладання субстрату умбеліферонфосфата. Вони супроводжуються яскравою флуоресценцією. Ступінь пригнічення фосфатази інгібітором, а відтак зменшення інтенсивності флуоресценції розчинів, які містять фермент і субстрат, пропорційний концентрації інгібітора. На цій підставі опрацювали флуоресцентно-кінетичний метод визначення алдрину і гептахлору. Аналогічно можна визначати метилпарафенон за його дією на флуоресцентну реакцію розкладання субстрату умбеліферонфосфату, який є в основній формі. З'ясовано, що реакцію каталітичного розкладання 4-метилумбеліфероннаоата під дією кислотної форми фосфатази можна використати для визначення хлоридів у присутності PO_4^{3-} , оскільки вони не виявляють каталітичної активності в реакції ферментного розкладання субстрату 4-метилумбеліфероннаоата [13].

Принципову можливість застосування реакції Schönemann для експресного визначення токсичних фосфоровмісних речовин методом хемілюмінесценції вперше продемонстрували у 1957 р. [8]. Результати детального вивчення механізму впливу нервових отрут [2] та інших речовин – промоторів або інгібіторів – на реакцію хемілюмінесцентного окиснення люмінолу гідроген пероксидом (промотування реакції хлоридом натрію [3] і маскування заважаючого впливу каталітичних домішок йонів перехідних металів етилендіамінотетраацетатом натрію) використали для опрацювання хемілюмінесцентних методик експресного визначення нанограмових кількостей інсектициду О,О-диметил(1-гідроксі-2,2,2-трихлоретил)фосфонату (*dipterex*) [3] та високотоксичних алкілфосфатів так званих нервових газів – зоману (1,2,2-триметилпропілметилфторфосфонат), зарину (ізопропілметилфторфосфонат), табуну (диметиламіноетилціанофосфат), DFP (діізопропілфторфосфат) та Vx (О-етил-S-(N,N-діізопропіламіноетил)метилтіофосфонату) [4, 9, 15]. Межа виявлення DFP, зарину і зоману 0,5 нг; табуну 1 нг; Vx 10 нг. При визначенні від 10 до 100 нг зоману, DFP і табуну стандартне відхилення було 2,8 нг, 2,0 нг і 2,7 нг відповідно ($n = 24$). 20 мкг Na^+ , K^+ , Ca^+ , Al^{3+} , Pb^{2+} , NH_4^+ , F^- , Cl^- , ClO_3^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $CH_3CO_2^-$, CrO_4^{2-} , UO_2^{2+} не впливали, а Mg^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , PO_4^{3-} , MnO_4^- практично не чинили впливу на хемілюмінесценцію індикаторної системи. Заважаючий вплив йонів перехідних металів таких як Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} усували за допомогою ЕДТА ($2 \cdot 10^{-4}$ М).

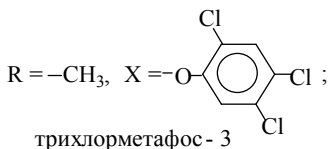
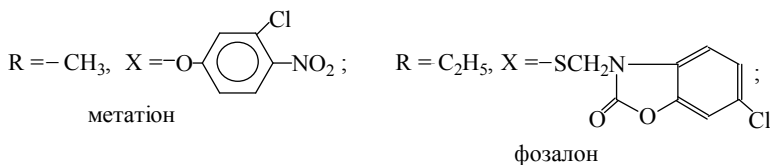
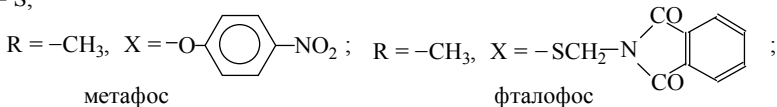
Вивчено вплив фосфоровмісних отрут – відомих інсектицидів метафосу, метилнітрофосу, трихлорметафосу-3, дихлофосу, фозалону та фталофосу на хемілюмі-

несценцію в реакції окиснення люмінолу гідроген пероксидом в лужному середовищі (реакція Schönemann у хемілюмінесцентному варіанті). Визначено оптимальні умови перебігу індикаторної реакції в присутності отрутохімікатів: $\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,025\%$, $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ M}$, $c(\text{H}_2\text{L}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ моль/л. Опрацьовано методики хемілюмінесцентного визначення метатіону, метафосу, трихлорметафосу-3 та дихлофосу у водних розчинах в інтервалі 0,5–10, 0,5–10, 1,0–25 та 50–1000 нг/мл відповідно, а також метатіону в препараті “Вофатокс”. $S_r \leq 0,07$ [15].

Хімізм процесу пергідролізу, який призводить до виникнення в системі нового окисника – відповідної пероксикислоти $(\text{RO})_2\text{P}(\text{Y})\text{OO}^-$ та ймовірна схема перетворень, які призводять до виникнення хемілюмінесценції люмінолу в присутності надлишку гідроген пероксиду, показано на рис. 1, 2.



Y = S;



Y = O; R = -CH₃, X = -OCH=CCl₂; дихлофос

R = -CH₃, X = -CH(OH)CCl₃; хлорофос

Рис. 1. Схема процесу пергідролізу фосфоровмісних інсектицидів.

Механізм перетворень люмінолу, які призводять до виникнення хемілюмінесценції, передбачає на першій стадії утворення аніона люмінолу (HL⁻), а відтак окиснення його пероксикислотою (на схемі позначено O) до діазохінону з наступним утворенням через трансулярний пероксид люмінолу до емітера хемілюмінесценції – діаніона амінофталавної кислоти. Ця схема сьогодні вважається найвірогіднішою [16].

Варто зазначити, що активація системи – виникнення первинних реакційно-здатних проміжних частинок (АФК або радикалів люмінолу тощо) – може відбуватися під час одно- або двоелектронного окиснення люмінолу та гідроген пероксиду. Отже, навіть схема, яка охоплює лише первинні стадії активації реакції, вельми складна. Якщо врахувати, що окисник (продукт реакції активації – відповідна пероксикислота) може конкурентно реагувати з люмінолом і з гідроген перокси-

дом, а проміжні активні частинки можуть реагувати між собою та з вихідними реагентами, стає зрозумілим, наскільки складною може бути детальна схема виникнення хемілюмінесценції.

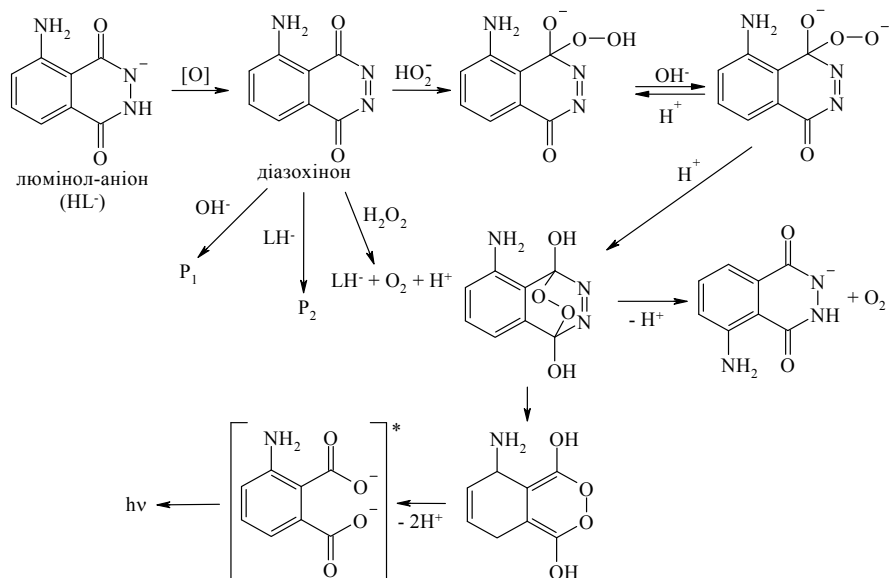


Рис. 2. Схема виникнення хемілюмінесценції люмінолу у присутності гідроген пероксиду.

Описані дві методикі кінетичного визначення у спектрофотометричному варіанті *дифосгену*, які ґрунтуються на реакції спряженого окиснення орто-діанізидину або індолу надборатом у його присутності. До суміші 3 мл 0,25% розчину натрію надборнокислого з 1 мл 12% розчину орто-діанізидину в ацетоні додають 3 мл розчину проби в ізобутанолі з дифосгеном, який містить від 2 до 10 мкг дифосгену до 1 мл. Через 5 хв фотометрують при 450 нм.

Згідно з іншою методикою до суміші 3 мл 0,25% розчину натрію надборнокислого з 2 мл ацетонового розчину 2,5 мг до 1 мл індолу додають 2 мл розчину дифосгену в ізобутанолі, який містить від 40 до 120 мкг дифосгену до 1 мл. Через 10 хв додають 15 крапель аніліну і фотометрують при 630 нм. Описаний передбачуваний механізм реакції [17].

Під час дезінфекції води за допомогою хлору утворюється цілий спектр летких і нелетких галоформних сполук, які володіють мутагенними та канцерогенними властивостями. Найбільше значення серед тригалогенометанів (ТГМ) мають бромформ, дибромхлорметан, бромдихлорметан і хлороформ. Із них найчастіше у питній воді трапляється *хлороформ*, який належить за класифікацією МАІРК до канцерогенних речовин групи 2Б. Токсикологічне значення цієї групи ТГМ зумовлене також тим, що вони є маркерами присутності інших побічних продуктів хлорування, які не менш небезпечні для здоров'я людини. Сьогодні у світовій науці та гігієнічній практиці однозначно не визначено той показник серед речовин цієї групи, за яким краще судити про якість питної води [18].

Запропонована чутлива методика спектрофотометричного визначення *хлороформу* на рівні $\text{млн}^{-1}(10^{-6}-10^{-5} \text{ моль/л})$, яку використали для аналізу зразків довкілля та біопроб. До аналізованого розчину, який містить $0,1 - 1,0 \text{ млн}^{-1}$ хлороформу в мірній колбі, додають 1 мл піридину і 2 мл 5 моль/л розчину пероксиду натрію. Розчин витримують на водяному огрівнику при 70°C приблизно 3 хв. Потім додають 2 мл льодової ацетатної кислоти, 2 мл 1% розчину пара-аніноацетофенолу і 1 мл 10 моль/л хлористоводневої кислоти і залишають на 10 хв. Вимірюють оптичну густину при 520 нм. Градувальна залежність лінійна від $0,1$ до 10 млн^{-1} у 10 мл розчину. МПК дорівнює $95,6 \cdot 10^3$. $s_r = 0,034$. Методика вибіркова [19].

Описана методика спектрофлуориметричного визначення протиракових лікарських речовин *циклофосфаміду* та *іфосфаміду* (ізомер циклофосфаміду) у лікарських препаратах. Методика ґрунтується на окисненні їх пероксидом натрію з утворенням пероксифосфату, який здатний окиснювати індол до сильно флуоресціюючого індоксилу. Лінійність градувального графіка виконується в концентраційному інтервалі $5 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ мг/мл}$ циклофосфаміду або іфосфаміду. Якщо аналізують порошки, то пробу розчиняють у воді, а розчин розбавляють до певного об'єму. До аліквоти одержаного розчину ($5 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ мг}$ циклофосфаміду або іфосфаміду) додають $0,5 \text{ мл}$ 1% розчину індолу в ацетоні і 5 мл $0,5\%$ водного розчину пероксиду натрію, перемішують, розбавляють водою до об'єму 100 мл , витримують 1 год, вимірюють інтенсивність флуоресценції одержаного розчину при довжинах хвиль збудження і емісії 330 і 445 нм відповідно і в одержаний результат уводять поправку на холосту пробу. Відсоткова міра правильності становить $99,9 \pm 2,17\%$ [20].

Просту та експресну методику прямого проточно-інжекційного хемілюмінесцентного визначення пестициду дихлофосу засновано на використанні хемілюмінесцентної реакції люмінолу з гідроген пероксидом у присутності пестициду дихлофосу та катіонної ПАР броміду цетилтриметиламонію при рН 13. Градувальний графік лінійний в інтервалі $0,02 - 3,1 \text{ мкг/мл}$ дихлофосу. C_{\min} дорівнює 8 нг/мл . При визначенні $0,35 \text{ мкг/мл}$ дихлофосу s_r становить $0,034$ ($n = 10$) [21].

Розроблено просту та швидко у виконанні методику хемілюмінесцентного визначення метилпаратіону у варіанті проточно-інжекційного визначення. Методика ґрунтується на реакції метилпаратіону з люмінолом і гідроген пероксидом у лужному середовищі (рН $11,5 - 12,0$), у середовищі водорозчинних макромолекул ПЕГ-400. За оптимальних умов інтенсивність ХЛ лінійна в інтервалі концентрацій $5,0 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$. C_{\min} становить 20 нг/мл . Міра правильності дорівнює $82 - 93\%$. s_r становить $0,04$ ($n = 11$). [22].

Запропонована проста проточно-інжекційна хемілюмінесцентна методика визначення монокротофосу, заснована на прямій реакції пестициду з люмінолом і гідроген пероксидом у лужному середовищі в присутності натрію хлориду, який підсилює ХЛ. Інтенсивність ХЛ лінійна в діапазоні концентрацій $(2,0 - 100) \cdot 10^{-8} \text{ г/мл}$. Методику успішно використали для визначення монокротофосу у воді. [23].

Розроблена методика визначення динітрилу *o*-хлорбензиліденмалонової кислоти, яка ґрунтується на реакції гідролізу в нейтральному середовищі з утворенням динітрилу малонової кислоти, а відтак хемілюмінесцентному визначенні його за люміноловою реакцією. Вимірювання хемілюмінесценції проводили на хемілюмінометрі з самописцем. Пробу залишають для гідролізу на 5 год у водному розчині. Після цього склад суміші не змінюється декілька діб. У кварцову кювету люменометра вносять $0,1 \text{ мл}$ $0,1 \text{ М}$ розчину надборату і 2 мл $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ розчину люмінолу

й одразу рееструють люмінесценцію (фонове світіння); вона спочатку зменшується, а через 4 хв стає постійною. Тоді до суміші додають 0,02 мл розчину гідролізату, а відтак через 2 хв рееструють значення приросту інтенсивності хемілюмінесценції. $C_{II} = 0,2$ нг [24].

Запропонований кінетичний метод визначення діалкілфосфітів $(RO)_2POH$ (ДАФ; $R = Me, Et, Bu, \text{ізо-} Bu, \text{ізо-} Pr$), заснований на їхній здатності прискорювати реакцію окиснення *o*-фенілендіаміну гідроген пероксидом у боратному буферному розчині з утворенням забарвленого 2,3-діамінофеназину. Вивчені реакції окиснення *o*- і *n*-фенілендіаміну гідроген пероксидом у присутності каталітичних кількостей алкіл(арил)фосфітів і амідохлорфосфітів: $(MeO)_2POH$, $(EtO)_2POH$, $(\text{ізо-}PrO)_2POH$, $(BuO)_2POH$, $(\text{ізо-}BuO)_2POH$, $(PhO)_3P$, $(EtN)_2PCl$ та $EtNP(Cl)OEt$ [25]. Найдетальніше досліджено реакції окиснення *o*- і *n*-фенілендіаміну гідроген пероксидом у присутності каталітичних кількостей диетилфосфіту $(EtO)_2POH$ (ДЕФ). Показано, що ДЕФ не впливає на швидкість окиснення *n*-фенілендіаміну гідроген пероксидом. Натомість утворення забарвленого продукту простежується в реакції окиснення *o*-фенілендіаміну гідроген пероксидом у присутності ДЕФ. Швидкість реакції була пропорційна концентрації ДЕФ. Як основний продукт окиснення *o*-фенілендіаміну гідроген пероксидом ідентифіковано 2,3-діамінофеназин ($\lambda_{\text{макс}} 435$ нм). Найбільша різниця у швидкостях реакції окиснення *o*-фенілендіаміну гідроген пероксидом в присутності й у відсутності ДЕФ спостерігали в боратному буферному розчині при рН 10,3–10,5 за оптимальних концентрацій $2 \cdot 10^{-3}$ М *o*-фенілендіаміну і 0,155 М H_2O_2 . Усі інші похідні фосфористої кислоти виявляли, прискорюючи дію на реакцію окиснення *o*-фенілендіаміну, особливо диметилфосфіт. Найменша кількість, яка виявляла каталітичний ефект, становила $1 \cdot 10^{-3}$ М. Прискорюючи дію ДАФ на реакцію *o*-фенілендіаміну, а також наявність пропорційної залежності оптичної густини розчину продукту реакції від концентрації ДАФ, покладено в основу кінетичного методу їхнього кількісного визначення. ДАФ визначали за методикою: до кварцового змішувача у кожний відросток послідовно вносили H_2O_2 (1 мл), досліджуваний розчин (не більше 1 мл), розчин *o*-фенілендіаміну (1 мл) та боратну буферну суміш до загального об'єму рідини в змішувачі 10 мл. Паралельно проводять контрольний дослід. Для вимірювання швидкості реакції вибрали метод фіксованого часу – вимірювали оптичну густину у кюветі з товщиною 1 см при 435 нм через 20 хв після змішування реагентів. Градувальні графіки, побудовані в координатах середнє значення оптичної густини розчину ($n = 3-4$) – концентрація ДАФ, в інтервалі $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ М – лінійні. Рівняння графіків, обчислені за допомогою методу найменших квадратів, для $(MeO)_2POH$, $(EtO)_2POH$, $(\text{ізо-}PrO)_2POH$, $(BuO)_2POH$, $(\text{ізо-}BuO)_2POH$ мають такий вигляд: відповідно $y = 0,280x + 0,07$; $y = 0,097x + 0,06$; $y = 0,021x + 0,10$; $y = 0,054x + 0,12$; $y = 0,037x + 0,11$; де y – оптична густина; x – концентрація діалкілфосфіту (мМ). Причиною такої відносно низької чутливості є частковий гідроліз ДАФ, який легко відбувається в лужному середовищі. Підтвердженням цього є той факт, що в результаті попередньої витримки ДАФ в боратному буферному розчині з рН 10,5 зі збільшенням часу витримки (до 10 хв) їхній вплив послаблюється [26]. В боратному буферному розчині з рН 9, ацетатному та фосфатному буферних розчинах з рН 10,5, а також в розчині гідроксиду натрію з рН 9 гідроліз ДМФ не простежувався. В буферних розчинах з рН 10,5 і 11 за 1 хв ДМФ гідролізується на 40% і 90% відповідно. З'ясовано, що при рН 11 диметилфосфіт гідролізувався за 1 хв, однак прискорення індикаторної реакції спос-

терігали впродовж 20 хв. Це можна пояснити тим, що в боратному буфері в присутності гідроген пероксиду, поряд з гідролізом ДАФ, відбувається його швидке окиснення, можливо утвореним $(RO)_2POO^-$ до 2,3-діамінофеназину. Сумарний вплив його на індикаторну реакцію визначається співвідношенням швидкостей двох процесів. У присутності H_2O_2 вплив ДМФ на швидкість індикаторної реакції зростала, що узгоджувалося з передбаченням про участь продуктів окиснення ДМФ в утворенні 2,3-діамінофеназину. Варто зазначити, що спостережуване зменшення швидкості індикаторної реакції витримування ДМФ в боратному буферному розчині в присутності гідроген пероксиду означає, що проміжний продукт окиснення ДМФ у розчині не нагромаджується. Використавши як буфер насичений розчин карбонату натрію в іншій індикаторній реакції окиснення *o*-діанізидину, була досягнута вища чутливість визначення ДМФ – $1 \cdot 10^{-4}$ М порівняно з методикою, в якій використовують індикаторну реакцію окиснення *o*-фенилендіаміну в середовищі боратного буфера [26].

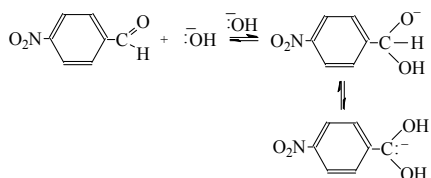
Узбецькі вчені запропонували умови, розробили методики та показали можливість проведення диференційно-кінетичного визначення без попереднього розділення хімічно споріднених чотирьох фосфоровмісних пестицидів (сайфос, хлорофос, фосфамід та дихлофос) у суміші за ефектом прискорення реакції окиснення ними *o*-діанізидину гідроген пероксидом (C_{\min} 0,05 мкг у пробі). Відносна помилка визначення 18–21%. Порівняння оптимальних умов визначення індивідуальних фосфоровмісних сполук виявило, що прискорення індикаторної реакції забезпечується різними концентраціями гідроген пероксиду у реакційній суміші. Швидкість реакції знаходили за тангенсом кута нахилу кінетичної кривої в координатах $A_{360} - \tau$ (хв). Оптимальні умови визначення сайфосу, хлорофосу, ДДВФ і фосфаміду відповідно такі: $(c(o\text{-діанізидин}) = 4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $(c(H_2O_2)$, моль/л, рН, $y=a+b \cdot x$): $1,57 \cdot 10^{-2}$, 11,3–11,7; $y = 8,2+5,88x$; $1,3 \cdot 10^{-2}$, 11,6–11,8; $y = 7,12+7,31x$; $1,12 \cdot 10^{-2}$, 11,4–11,9; $y = 5,68+5,64x$; $0,91 \cdot 10^{-2}$, 11,5–11,8; $y = 4,64+4,10x$. Аналіз виконували за допомогою попередньо побудованих градувальних графіків [27]. Показана можливість диференційно-кінетичного визначення мікрограмових кількостей інсектицидів антіо та ДДВФ в одній пробі [28].

Розглянуто кінетичне визначення бутифосу за його каталітичною дією на реакцію окиснення бензидину й *o*-діанізидину гідроген пероксидом. Фосфорорганічну сполуку – бутифос використовують для дефоліації бавовника. Як стандартні використовували ацетонові розчини бутифосу виготовлені ваговим методом, титр яких визначали стандартним методом. Швидкість характеризували за тангенсом кута нахилу кінетичної кривої. Швидкість реакції залежала від порядку змішування реагентів та рН середовища. Найбільше значення швидкості простежували при змішуванні в один відріток змішувача розчинів бутифосу та гідроген пероксиду та при рН 11,7–12,2. Пропорційну залежність швидкості реакції від концентрації бутифосу поклали в основу кінетичних методик його визначення. Оптимальними умовами були: $(c(o\text{-діанізидин})=1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $(c(H_2O_2)=0,08\text{--}0,14$ моль/л, рН=12. Показана можливість кінетичного визначення бутифосу з чутливістю 0,01 мкг/мл за реакцією з *o*-діанізидином, 0,03 мкг/мл за реакцією з бензидином, а також 0,009 мкг/мл за реакцією з *o*-толїдином. Одержані менші значення енергій активації для каталітичних реакцій порівнянно з такими значеннями некаталітичних реакцій підтверджує каталітичний вплив бутифосу в досліджуваних реакціях. Дзвоноподібний характер залежності швидкості індикаторної реакції від концентрації

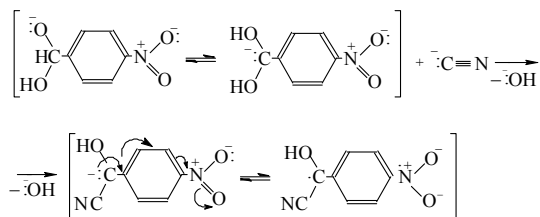
гідроген пероксиду може бути підставою очевидності існування проміжного комплексу бутифосу з гідроген пероксидом, який можливо розкладається з утворенням реакційноздатних активних форм кисню [29].

Виконання індикаторної реакції окиснення *o*-діанізидину гідроген пероксидом у присутності каталітичних кількостей метафосу та фозалону на поверхні кремнезему пластин для тонкошарової хроматографії допомогло зменшити абсолютні межі виявлення ефektorів на 1–2 порядки порівняно з їхніми визначенням за реакцією у розчині, C_{\min} 0,6 – 0,7 мкг. Репродуктивність визначення на поверхні й у розчині близькі, s_r для 2 мкг метафосу та фозалону – 0,18 і 0,1 відповідно. Як свідчать малочисельні літературні дані, кінетичний метод доволі рідко застосовують для кількісного визначення фосфоромісних пестицидних препаратів та їхніх токсичних продуктів трансформації в навколишньому середовищі. Як видно, опрацьовані методики не вимагають особливих умов виконання експерименту та складного апаратурного оснащення, малотривалі, здебільшого достатньо чутливі та точні [30–33].

Швидке виникнення інтенсивної хемілюмінесценції лужного розчину хемілюмінесцентного індикатора люмінолу у присутності ціанід-іонів, *n*-нітробензальдегіду (*n*-НБА) і геміну покладено в основу високочутливого каталітичного хемілюмінесцентного методу індикації ціаністоводневої кислоти у повітрі або ціанід-іонів у водному розчині з нижньою межею визначення $1 \cdot 10^{-7}$ мг/мл. Реакцію проводять в середовищі 0,01 моль/л водно-етанольного розчину гідроксиду калію. У такому середовищі *n*-НБА депротонований. Ця форма *n*-НБА здатна до прототропної ізомеризації з утворенням карбаніона:



На першій стадії взаємодії *n*-НБА з ціанід-іонами у лужному середовищі з високою швидкістю утворюється *n*-нітробензціангідрин (*n*-НБЦГ). Надалі в аніонній формі *n*-НБЦГ електронна густина перерозподіляється з утворенням бірадикала – аніон-радикала нітрогрупи *n*-НБЦГ і нейтрального радикала на ціангідринній групі *n*-НБЦГ:



Хемілюмінесценція виникає завдяки відновленню розчиненого кисню повітря (вміст молекулярного кисню у водному розчині становить $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л) аніон-радикалами *n*-НБЦГ з утворенням надоксид-радикала (супероксид-радика-

ла) $O-O^-$, який вступає в пряму взаємодію з хемілюмінесцентним індикатором люмінолом, внаслідок чого виникає світіння.

Каталітичні властивості *n*-НБЦГ визначають здатністю до зворотного одноелектронного перенесення. Радикал-аніонна форма нітрогрупи бірадикала *n*-НБЦГ легко реагує з активованим геміном молекулярним киснем, а відтак передає електрон, генеруючи в системі надоксид-радикал ($\cdot O-O^-$), який зумовлює хемілюмінесцентне перетворення люмінолу. Окиснена форма *n*-НБЦГ з радикальним центром на атомі карбону ціангідридної групи одноелектронно окиснює гідровану форму *n*-НБА. Нейтральний радикал *n*-НБЦГ відновлюється у вихідну бірадикальну аніонну форму (схема на рис. 3), відтак знову включається у каталітичний цикл [34].

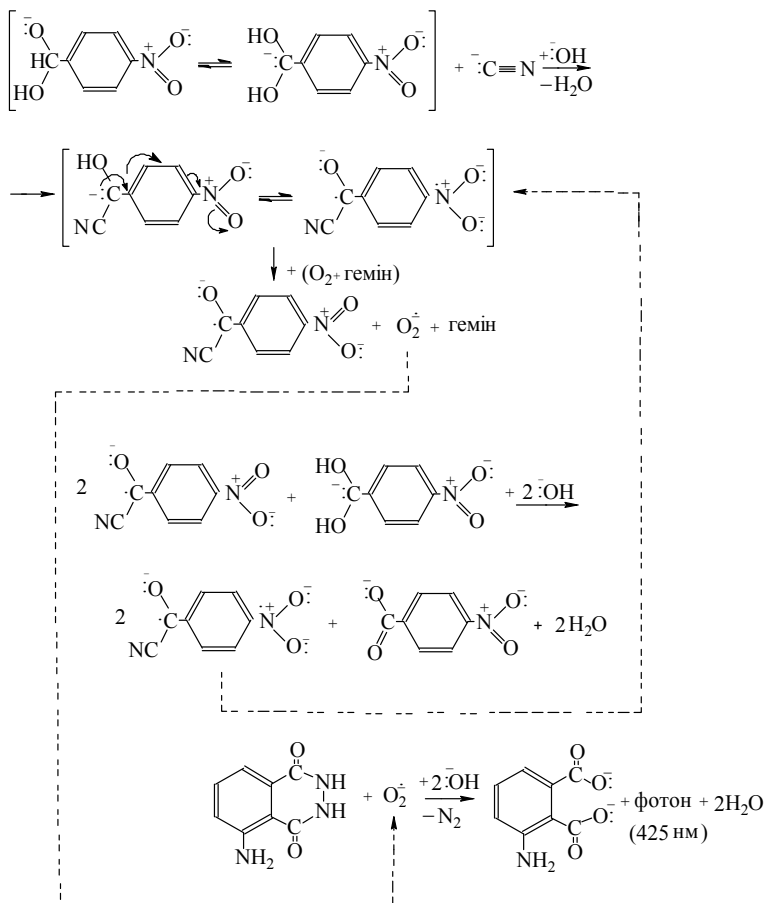


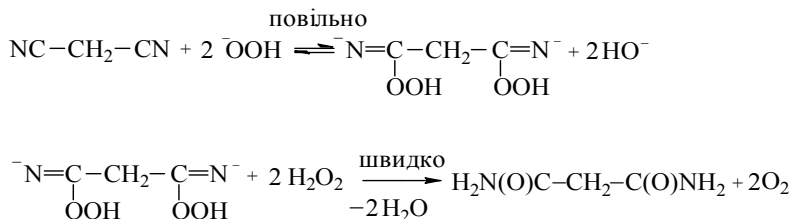
Рис. 3. Послідовність реакцій у автокаталітичній системі *n*-НБА–СN–O₂–гемін–люмінол.

Синильна (ціаністоводнева) кислота після поглинання лужним розчином (рН ≥ 11), її солі, а також сполуки, які здатні в результаті перетворень утворювати

ціанід-іони, можна селективно визначити цим способом, оскільки ні один із відомих аніонів не заважає аналізу. Визначенню ціанід-іонів можуть заважати окисники: гіпохлорити, фериціаніди, тектраоксид осмію. Заважаючий вплив катіонів металів, які утворюють міцні комплекси з ціанід-іонами, усувають уведенням у люміноловий реактив етилендіамінотетраацету натрію (ЕДТА). Заважають визначенню динітрил маленової кислоти (див. визначення *CS*), нітрометан та інші карбаніони з акцепторними замісниками (субституентами).

Розроблена методика індикації *динітрилу о-хлорбензиліденмаленової кислоти* (*CS*), яка ґрунтується на реакції гідролізу його в нейтральному середовищі з утворенням динітрилу маленової кислоти, а відтак хемілюмінесцентному визначенні його за люміноловою реакцією. Вимірювання хемілюмінесценції проводили на хемілюмінометрі з самописцем. Пробу залишають для гідролізу на 5 год у водному розчині. Після цього склад суміші не змінюється декілька діб. У кварцову кювету люмінометра вносять 0,1 мл 0,1 моль/л розчину надборату натрію і 2 мл $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину хемілюмінесцентного індикатора люмінолу й одразу рееструють інтенсивність свічення (фонове світіння); вона спочатку зменшується, а через 4 хв стає сталою. Тоді до суміші додають 0,02 мл розчину гідролізату, а відтак через 2 хв рееструють значення приросту інтенсивності хемілюмінесценції порівняно до її фонового значення $C_n = 0,2$ нг [24].

Взаємодія динітрилу маленової кислоти з гідроген пероксидом у лужному середовищі відбувається через проміжне утворення дипероксикарбімінової кислоти:



Цю реакцію відкрив у 1884 р. Радзішевський [35]. Новоутворена диперокси кислота – дуже нестійка сполука. Перебуваючи в лужному середовищі у вигляді діаніона, вона одразу реагує з надлишком гідроген пероксиду. Відомо, що під час реакції Радзішевського вивільняється значна кількість енергії, зокрема у вигляді хемілюмінесценції. Світіння, ймовірно, зумовлене тим, що під час гетеролітичного розкладання гідроген пероксиду і пероксикислот кисень вивільнюється у „синглетному” стані ($\text{O}=\text{O}$). Світіння з’являється під час переходу кисню з синглетного у триплетний ($\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$) стан.

Однак реєстрація таких надто слабких за інтенсивністю світінь вимагає використання світлоприймачів, які працюють в одноелектронному режимі (тобто спеціальної високочутливої фотометричної техніки), а отже, зменшує можливості практичного використання цієї реакції у хімічному аналізі. Застосування в цій реакції додатково хемілюмінесцентного індикатора люмінолу дозволяє здійснити визначення *CS* методом хемілюмінесценції за допомогою типового стандартного обладнання, наприклад, за допомогою приладу АСП-1 або будь-якого іншого сучасного хемілюмінесцентного сенсора, виконаного на фотодіоді, або класичним фотografічним методом.

Відомо, що солі акридинію – хемілюмінесцентний індикатор люцигенін – динітрат 10,10'-диметил-9,9'-діакридинію (*Lc*), а також запропонований українськими вченими новий хемілюмінесцентний індикатор – 9-ціано-10-метилакридинію нітрат (ЦМА) вступають у високоєфективні реакції з H_2O_2 , даючи збуджений N-метилакридон (див. схему на рис. 4). У цих реакціях утворюється проміжна сполука одного типу, а саме дуже лабільний заміщений 1,2-діоксетан. Вилученню світла передує узгоджене розщеплення декількох спряжених подвійних зв'язків цього ключового інтермедіата, а відтак відбувається утворення збуджених молекул N-метилакридону – емітера хемілюмінесценції (див. схему на рис. 4.) [36, 37].

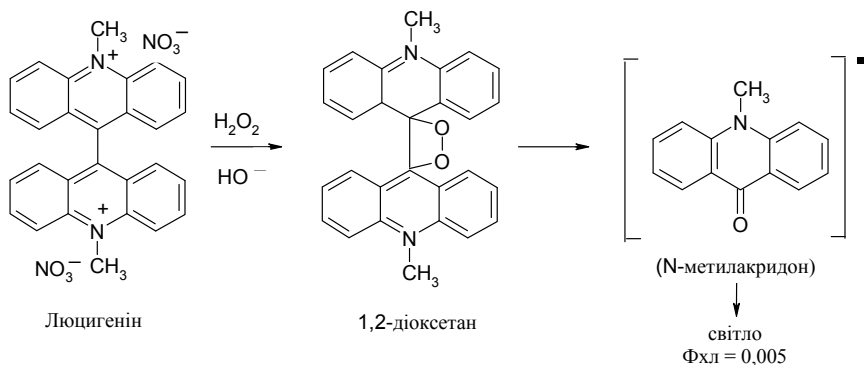


Схема процесу хемілюмінесцентного окиснення люцигеніну

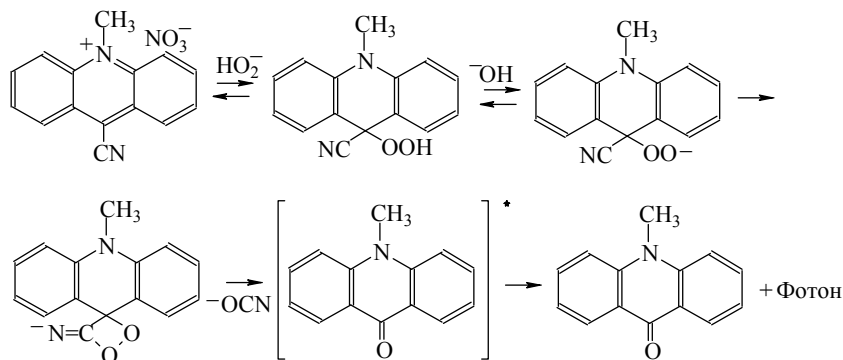


Рис. 4. Схема хемілюмінесцентного окиснення нітрату 9-Ціано-10-метилакридинію.

В основу високочутливого хемілюмінесцентного методу визначення гідразину у водопровідній воді покладено схему, згідно з якою спочатку одержували дією надлишку ЦМА відповідний продукт нуклеофільного приєднання, потім впродовж витримування випробуваної суміші при рН 10,3 усували його надлишок (темнове перетворення ЦМА в інертний N-метилакридон), після вивільнення ЦМА з продукту приєднання за оптимальних умов проводили індикаторну реакцію його хемілюмінесцентного перетворення з надлишком гідроген пероксиду. Лінійний харак-

тер градуувального графіка витримується в інтервалі концентрацій від 1 до 150 мкг/л. Аналітичним параметром була світлосума Σ_{60} за 1 хв [38].

У [39] показано можливість кількісного визначення несиметричного диметилгідразину (гептилу) у водопровідній воді за цією схемою. До суміші надлишку ЦМА і визначуваного НДМГ (стадія одержання відповідного продукту приєднання) у боратному буфері з рН 10,5 після витримки впродовж 3 хв (стадія руйнування надлишку реагента шляхом темного перетворення ЦМА в інертний N-метил-акридон), а відтак підкислення сульфатною кислотою до рН 2 (стадія регенерації еквівалентної кількості реагента до НДМГ) додавали сильно лужний розчин (рН 9–12) гідроген пероксиду та вимірювали фотоелектричним методом за допомогою електронного суматора значення сумарного світіння за 1 хв (Σ_{60}), яку використовували для обчислення параметрів градуувального графіка. Схему перетворень, які призводять до виникнення хемілюмінесценції зображено на рис. 5. Наявність можливих сторонніх речовин не заважала його визначенню: вміст домішок у модельних розчинах вдвічі перевищував їхній нормований вміст у цих водах. Розроблений метод визначення НДМГ у воді за реакцією з ЦМА сьогодні є найчутливіший. До недоліків опрацьованого методу належить складність, зумовлена необхідністю зміни рН у ході аналізу з сильно кислого до сильно лужного, а також використання додатково як реагента розчину гідроген пероксиду. Крім того, для реєстрації сигналу необхідний електронний інтегратор.

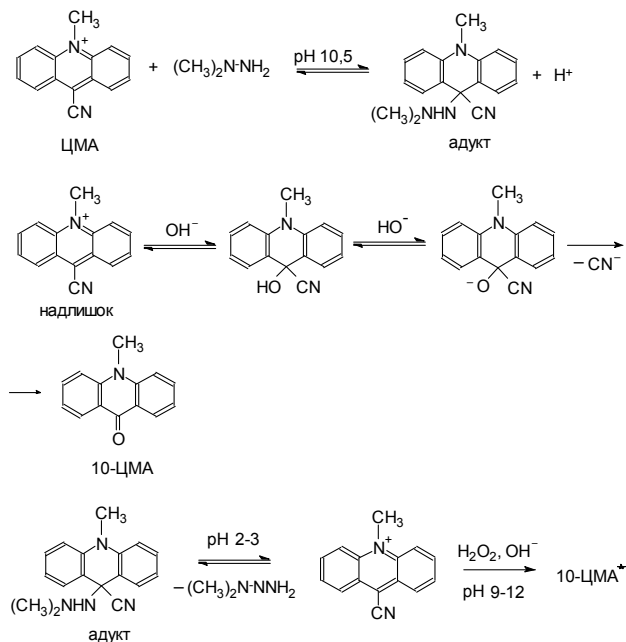


Рис. 5. Схема перетворень ЦМА під час хемілюмінесцентного визначення гептилу.

Хемілюмінесцентне визначення несиметричного диметилгідрозину можна виконувати за іншою схемою, в якій використано безпосередню взаємодію активних форм кисню (утворених у системі в результаті відновлення вільного кисню аналітом-нуклеофілом) з ЦМА. Для практичного використання хемілюмінесцентного методу визначення НДМГ у польових умовах у пробах повітря або води Блажеєвський М.Є. і Миронюк П.Л. запропонували модифіковану тест-методику, яка передбачає пряме додавання 9-ціано-10-метилакридинію нітрату до попередньо одержаної суміші проби НДМГ з лугом [40]. Схема хімічних перетворень, які призводять до виникнення хемілюмінесценції, показана на рис. 6.

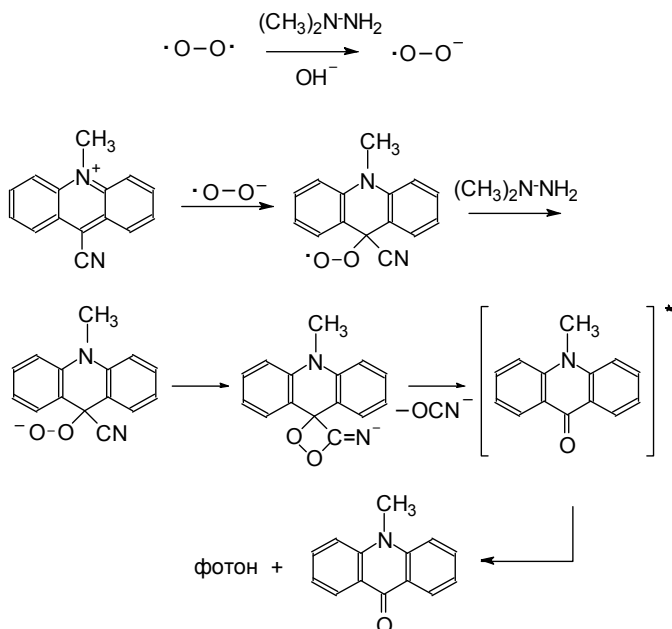


Рис. 6. Хімізм хемілюмінесцентного перетворення ЦМА під час визначення гептилу за новою аналітичною схемою.

У цьому випадку визначення виконують за максимальним значенням інтенсивності світіння, яке виникає під час взаємодії, утворених у попередній реакції відновлення вільного кисню несиметричним диметилгідрозиним у сильно лужному розчині впродовж 1 хв надоксид-радикалів $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$ з ЦМА. Запропонована методика значно простіша та зручніша за попередню, однак за чутливістю визначення поступається їй: C_n становить 0,02 мг/л. Перевагою, що вигідно відрізняє її від інших хемілюмінесцентних методик, є швидкість здійснення індикації НДМГ в порогових концентраціях. Хемілюмінесцентне визначення НДМГ за допомогою ЦМА за чутливістю переважає відому методику хемілюмінесцентного визначення гідрозину та його заміщених похідних на основі люцигеніну з $C_n = 20$ нг/мл, яка теж придатна для визначення НДМГ [41].

Нагадаємо, що ГДК НДМГ у повітрі становить 1,2 мг/м³. У деяких країнах (США, Канада) прийнято рішення посилити вимоги до порогових концентрацій

гідразинів, встановивши на них значення ГДК у повітрі, яке дорівнює $0,025 \text{ мг/м}^3$ [42]. У Російській федерації НДМГ належить до речовин 1-го класу небезпеки і його вміст нормується на достатньо низькому рівні концентрацій: ГДК у воді господарсько-побутового призначення становить $0,02 \text{ мг/л}$, а ОБУВ у ґрунтах – $0,1 \text{ мг/кг}$. Крім того, для визначення НДМГ у повітрі цілком придатний прилад АСП-1, який повинен бути укомплектований двома розчинами – лугом і розчином ЦМА. Запропоновані методики апробовані та запроваджені для практичного використання під час моніторингу повітря і/або води та ґрунту на вміст ракетного палива “гептилу” [40].

Недавно запропонували новий спосіб виявлення естерів, який ґрунтується на реакції пергідролізу [43]. Запропоновано методики, показано можливість виявлення та кількісного визначення інкапситувантів й інших високотоксичних сполук, які мають значення у військовій справі, за реакцією Шенемана [44–52].

Отже, як свідчать дані літератури, реакції пергідролізу, а відтак пероксикислотного окиснення широко застосовують у кінетичних методах визначення токсичних речовин.

ЛІТЕРАТУРА

1. Франке З., Франц П., Варнке В. Химия отравляющих веществ / Пер. с англ. Под ред. акад. И.Я. Кнунянца. – М.: Химия, 1973.
2. Matković J., Weber K. O Luminescenciji luminola. XIII. Mehanizam djelovanja nervnih otrova na kemiluminescenciju // Arh. hig. rada. – 1964. – № 15. – S. 141–149.
3. Weber K., Matković J. O Luminescenciji luminola. XIV. Utjecaj halogenida na kemiluminescenciju luminola // Arh. hig. rada. – 1964. – № 15. – S. 151–162.
4. Fritsche U. Chemiluminescence method for the determination of nanogram amounts of highly toxic alkylphosphates // Anal. Chim. Acta. – 1980. – Vol. 118. – P. 179–183.
5. Сивкова И.Ю., Золотова Г.А., Долманова И.Ф. Определение микроколичеств фосфорорганических соединений каталитическим методом // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т. 45, № 1. – С. 137–143.
6. Gehauf B., Goldenson J. Detection and estimation of nerve gases by fluorescence reaction // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29, № 2. – P. 276–278.
7. Gehauf B., Epstein J., Wilson G.B., Witten B., Sass S., Bauer V.E., Rueggeberg W.H.C. Reaction for colorimetric estimation of some phosphorus compound // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29, № 2. – P. 278–281.
8. Goldenson J. Detection of nerve gases by chemiluminescence // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29, № 6. – P. 877–879.
9. Fritsche U. Verfahren zur Analyse von Thio-Derivaten Toxischer Alkylphosphate. / Пат. ФРГ, G 01 N 31/22, № 2847991, заявл. 14.02.78, опубл. 08.01.81.
10. Schönemann, R. „New reaction for detection of metalloid labile halogen linkage”, tr. By Wheeler, C., Office of publication board, U.S. Dep. of commerce, PB 119887, August, 1944.
11. Блажесвський М.Є. Реакції пергідролізу та їх застосування в кінетичних методах визначення лікарських та біологічно активних речовин // Досягнення та перспективи розвитку фармацевтичної галузі України: Матер. VI Національного з’їзду фармацевтів України (28–30 вересня 2005 р., м. Харків). – Харків.: Вид-во НФаУ, 2005. – С. 132–133.
12. Guilbault G. G., Lubrano G.J. A fluorimetric kinetic method for the determination of organophosphorus and organocarbonyl compounds // Analyt. chimica acta. – 1968. – Vol. 43, № 2. – P. 253–261.

13. *Guilbault G. G., Sadar M.H., Zimmer M.* Analytical application of the phosphatase enzyme system determination of bismuth, beryllium and pesticides // *Analyt. chimica acta.* – 1969. – Vol. 44, № 2. – P. 361–367.
14. *Smith S.J.* Detection methods for highly toxic organophosphonates // *Talanta.* – 1983. – Vol. 30, № 10. – P. 725–739.
15. *Блажеєвський М.С.* Хемілюмінесцентне визначення деяких фосфоровмісних пестицидів за реакцією Schönemann // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2004. – № 1. С. 12–16.
16. *Eriksen T.E., Lind J., Merényi G.* Chemiluminescence of 5-Aminophthalazine-1,4-dione in the Presence of Hydrogen Peroxide // *J/Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* – 1981. Vol. 77. – P. 2137–2148.
17. Новые методы определения дифосгена. *Malatesta, Cogliati, Migliaccio.* Nuovi metodi di dosaggio del “difosgene” // *Ricerca Scient.* – 1958. – Vol. 28, № 8. – P. 1683–1686.
18. Международные и национальные стандарты качества питьевой воды в Украине. Токсикологические аспекты. *Сообщ. 1. Тригалометаны. Сова С.В., Карякина Н.А., Сюз С.В., Шилина В.Ф.* // *Соврем. пробл. токсикол.* – 2001. – №3. – С. 64–66.
19. *Pillai S.Aiik, Rostogi Rachana, Gupta V.K.* A sensitive colorimetric method for determination of chloroform // *Indian J. Chem. Technol.* – 1999. – Vol. 6, № 5. – P. 294–296.
20. *Mahamed Z.H., Amer S.M., El-Kousasy A.M., Amer M.M.* Spectrofluorimetric method for the determination of ceclphosphamide and ifosphamide // *Anal. Lett.* – 1995. – Vol. 28, № 4. – P. 635–647.
21. *Wang Haixia, Yang Fengzhen, Zhang Xinrong.* Development of a luminal-based chemiluminescence flow-injection method for the determination of dichlorvos pesticide // *Talanta.* – 2001. Vol. 54, № 6. – P. 165–1193.
22. *Rao Zhiming, Wang Jianning, Li Longdi, Zhang Xinrong.* Определение метилпаратиона, используя хемилюминесцентный метод с люминолом в варианте проточно-инжекционного анализа // *Fenxi huaxue=Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 29, № 4. – P. 373–377.
23. *Du Jianxiu, Liu Xiaoyu, Lu Jiuru.* Determination of monocrotophos pesticide by flow-injection chemiluminescence method using luminol-hydrogen peroxide system // *Anal. Lett.* – 2003. – Vol. 36, № 5. – P. 1029–1038.
24. *Fritsche U.* Luminometrische Bestimmung as Reizstoffs CS // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* – 1980. – Vol. 302, № 2. – S. 119–120.
25. *Горшкова Т.А., Юсуф Амаду Ба, Володина М.А., Кашин А.Н.* Кинетический метод определения некоторых производных фосфористой кислоты с использованием реакции окисления о-фенилендиамина пероксидом водорода // *Журн. аналит. химии.* – 1986. – № 11. – С. 2095–2097.
26. *Горшкова Т.А., Куплетская Н.Б., Брусова О.Г., Кашин А.Н.* Гидролиз диалкилфосфитов в условиях кинетического метода их определения // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* – 1989. – Т. 30, № 5. – С. 496–498.
27. *Шапенова Г.Х., Талипов Ш.Т., Орлик И.А.* Дифференциально-кинетический метод раздельного определения некоторых фосфорорганических пестицидов / *Узб. хим. журн.* – 1978. – № 4. – С. 8–13.
28. *Джиянбаева Р.Х., Турабов Н., Исакова С.* Дифференциальный кинетический метод определения антио и ДДВФ при совместном присутствии // *Сб. науч. тр. Ташкент. ун-та.* – 1979. – № 525. – С. 23–27.
29. *Шейнина Р.И., Джиянбаева Р.Х., Халимова У.Х., Талипов Ш.Т., Ибрагимов Ч.И.* Определение микрограммовых количеств фосфорорганического соединения бутифоса кинетическим методом // *Химия в сельском хозяйстве.* – 1972. – С. 1643–1647.
30. *Долманова И.Ф., Шеховцова Т.Н., Беклемишев М.К.* Сорбционно-каталитические тест-методы // *Журн. аналит. химии.* – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1043–1051.

31. *Капанадзе А.Л., Беклемишев М.К., Долманова И.Ф.* // Анал. объектов окруж. среды: Тез. докл. 3 Всерос. конф. "Эко-АНАЛИТИКА-98" с межд. участием, Краснодар, 20–25 сент., 1998. – Краснодар, 1998. – С. 207.
32. *Капанадзе А.Л., Беклемишев М.К., Долманова И.Ф.* Определение фосфорсодержащих пестицидов каталитическим методом на пластинках для тонкослойной хроматографии // Журн. аналит. химии. – 1999. – 54. № 11. – С. 1182–1187.
33. *Шеховцова Т.Н., Долманова И.Ф., М.К. Беклемишев* Концентрирование и разделение компонентов в сорбционно-каталитическом методе анализа // Журн. аналит. химии. – 2003. – 58. – № 7. – С. 702–703.
34. *Гаврилов А.В., Дружинин А.А., Захаров К.И., Ишутин В.А., Немков С.А., Пушкин И.А.* Хемилюминесцентное определение цианид-ионов // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60. № 11. – С. 1157–1163.
35. *Зильберман Е.Н.* Реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972. – 447 с.
36. *Пацай І.О.* Хемілюмінесцентні реакції нітрату 9-ціано-10-метилакридинію з нуклеофільними реагентами та застосування їх в аналізі: Автореф. дис... канд.хім. наук. – Київ, 2003. – 19 с.
37. *Wroblewska A., Huta O.M., Patsay I.O., Petryshyn R.S., Blazejowski J.* Addition of nucleophiles to the 9-cyano-10-methylacridinium cation utilization in their chemiluminescent assay//Anal. Chim. Acta. – 2004. – 507, № 2. – P. 229–236.
38. *Гута А.М., Пацай І.О., Мидяний С.В.* Хемилюминесцентное определение гидразина в водах с помощью нитрата 9-циано-10-метилакридиния // Химия и технология воды. – 1999. – Т. 21, №4. – С. 378–382.
39. *Блажесєвський М.Є., Миронюк П.Л.* Кількісне визначення несиметричного диметилгідразину у водах методом хемілюмінесценції // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції "Динаміка наукових досліджень'2004". – Т. 34 Екологія. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2004. – С. 13–15.
40. *Дядченко В.А., Блажесєвський М.Є. Новіков, Баталов А.І., Петрухін С.Ю., Льяшенко Т.О.* Бойові токсичні речовини /Навчальний посібник. Вид. 2-е, доп. та перероб. – Харків: ФВП «НТУ ХП», 2007. – 512 с.
41. *Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А.* Хемилюминесцентные реакции в системе люцигенин-восстановитель-О₂-катализатор и их применение для определения микроколичеств гидразина и его производных, боргидридов, полигидросилоксанов // Тез. докл. III Всесоюзн. со-вещ. по хемилюминесценции. – Рига, 1990. – С.51.
42. American Conference of Governmental Industrial Hygienists "Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices" – Cincinnati: Kemper Woods Center, 1994. – 120 p.
43. *Болотов В.В., Клименко Л.Ю., Блажесєвський М.Є.* Хімічний реактив і спосіб визначення речовин, що містить естерну групу. Патент № 778879, Україна. Заяв. № А 2005 05766 від. 13.06.2005. Бюл. № 1. – 15.01.2007.
44. *Блажесєвський М.Є., Бондаренко Н.Ю.* Новий метод аналітичного визначення інкапсантив за реакцією пероксикислотного окиснення //Стан і розвиток сухопутних військ на сучасному етапі. Проблеми розвитку озброєння та військової техніки. Науково-практична конференція, Харків, 23–24 листопада 2005 р. – Харків, 2006. – С. 94–97.
45. *Блажесєвський М.Є., Бондаренко Н.Ю.* Кінетичний метод визначення зопіклону за реакцією пероксикислотного окиснення// Науково-технічний прогрес і оптимізація технологічних процесів створення лікарських препаратів: Матеріали 1-ї Міжнародної науково-практичної конференції (6–7 квітня 2006р. м. Тернопіль). – Тернопіль: Укрмедкнига, 2006. – С. 81–83.
46. Методика кількісного визначення зопіклону в таблетках кінетичним методом за індикаторною реакцією спряженого окиснення *n*-фенетидину гідроген пероксидом// Інформ. лист. К.:Укрмедпатентінформ МОЗ України – № 218 – 2005. – 3 с.

47. Блажеєвський М.С. Разработка чувствительного автономного детектора агентов химического и биологического оружия / Сесія наукової ради з проблеми «Аналітична хімія» НАН України //Програма та тези доповідей, Харків, 2007. – С. 71.
48. Дядченко В.А., Блажеєвський М.С., Сахаров Г.В. та ін. Технічні засоби індикації отруйних речовин.: Навчальний посібник. Вид. 2-е. – Харків: ХІТВ, 2006. – 280с.
49. Блажеєвський М.С., Баталов А.І., Петров С.І. та ін. Технічні засоби індикації отруйних речовин.: Навчальний посібник. – Харків: ХІТВ, 2003. – 160 с.
50. Дядченко В.В., Блажеєвський М.С., Новіков О.І. та ін. Бойові токсичні речовини.: Навчальний посібник. Вид. 2-е, доп. та перероб. – Харків: ФВП НТУ «ХПІ», 2007. – 512 с.
51. Дядченко В.В., Блажеєвський М.С., Новіков О.І. та ін. Військові технічні засоби хімічного аналізу. Кн. 1.: Навчальний посібник. Вид. 2-е, доп. та перероб. – Харків: ХІТВ, 2007. – 264 с.
52. Дядченко В.В., Блажеєвський М.С., Новіков О.І. та ін. Військові технічні засоби хімічного аналізу. Військові технічні засоби хімічного аналізу. Кн. 2.: Навчальний посібник. Вид. 2-е, доп. та перероб. –Харків: ХІТВ, 2007. – 272 с.

SUMMARY

Mykola BLAZHEEVSKIY

KINETIC METHODS OF TOXIC SUBSTANCE DETERMINATION BY THE PERHYDROLYSIS AND PEROXY ACID OXIDATION REACTIONS

*National University of Pharmacy, 61168, Blucher Street, 4, Kharkiv, Ukraine,
e-mail: Blazejowski@ukr.net*

The kinetic methods of determination of toxic substance by the perhydrolysis and peroxy acid oxidation reactions were considered.

Key words: perhydrolysis, peroxyacid oxidation, kinetic methods of analysis.

Надійшла 20.06.2008
Після доопрацювання 17.10.2008
Прийнята до друку 21.11.2008