

2. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Афоніна І.О. та ін. // Вісн. НТУ ХПІ. -2009. -№ 21. -С. 68—72.
3. Вольфович Ю.М., Бобе С.Л., Шлепаков А.В., Багоцький В.С. // Электрохимия. -1993. -29, № 5. -С. 647—654.
4. Rudzinski W.E., Lozano L., Walke M. // J. Electrochem. Soc. -1990. -137. -P. 3132.
5. Летучий Я.А. // Электрохимия полимеров. -М.: Наука, 1990.
6. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Васильченко А.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1999. -72, вып. 5. -С. 842—848.
7. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Васильченко А.В. // Электрохимия. -1994. -30, вып. 5. -С. 694.

Национальный технический университет ХПИ, Харьков
Харьковский университет им. В.Н. Каразина

Поступила 26.04.2010

УДК 543.053

О.В. Болотін, Ю.В. Толстенко, В.В. Нечипорук, В.І. Ткач

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ОРГАНІЧНИХ КАТІОНІВ ТЕТРАЦИКЛІНОВОГО РЯДУ ТА ГЕТЕРОПОЛІАНІОНІВ СТРУКТУРИ КЕГГІНА З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕМАТИЧНИХ МЕТОДІВ НЕЛІНІЙНОЇ ДИНАМІКИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

Вивчено взаємодію органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду з гетерополіаніонами структури Кеггіна. Для дослідження складу асоціатів, які утворюються, співвідношення реагуючих компонентів, а також для встановлення значень йонних добутків асоціатів використано метод амперометричного титрування з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніона структури Кеггіна. Запропоновано математичну модель електроаналітичних реакцій, що базується на двох змінних — поверхневій концентрації Γ_X адсорбованої речовини X ($X = (\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) та об'ємній концентрації C_0 даної речовини біля поверхні електрода. Методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показано, що при певних умовах виникають множинні стаціонарні стани та періодичні розв'язки, з чим пов'язана невідтворюваність експериментальних результатів.

ВСТУП. Антибіотики використовують не тільки для лікування і профілактики багатьох інфекційних і незаразних хвороб, але і для стимулювання росту і відгодівлі тварин, підвищення їх продуктивності [1—6].

Найбільш поширеними методами ідентифікації і кількісного визначення антибіотиків є хроматографічні методи. Високочутливі мікрометоди рідинної хроматографії дозволяють використовувати для аналізу мінімальні кількості проб [7]. Для виявлення на хроматограмах тетрациклінових антибіотиків застосовують біологічні, а також хімічні та фізичні методи, частіше — люмінесцентні. Використання реєструючого приладу, який записує інтенсивність флуоресценції, дає можливість кількісного визначення усіх компонентів суміші [8, 9]. Фармакопейні методики кількісного визначення антибіотиків тетрациклінового ряду базуються на встановленні їх біологічної активності методом дифузії в агар з тест-мікробом *Ba-*

cillus subtilis з точністю $\pm 5\%$ при $P = 0.95\%$ [10]. Основним недоліком перелічених методів є складність, висока вартість обладнання і реагентів, а також довготривалість аналізу. Тому актуальною є розробка простих, експресних, недорогих та чутливих методів аналізу вмісту тетрациклінових антибіотиків у промисловій продукції. Для вирішення цієї проблеми перспективними є електрохімічні методи аналізу (йонOMETрія та амперометрія), які поєднують такі аналітичні параметри, як чутливість і селективність з експресністю, доступністю та невисокою вартістю обладнання. Перспективним є використання як аналітичних реагентів гетерополіаніонів (ГПА) структури Кеггіна завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям останніх. Дослідження взаємодії ГПА з органічними катіонами (ОК) тетрациклінових антибіотиків дає змогу застосовувати дану реакцію як аналітичну з електрохімічною індикацією точки еквівалентності (амперометричне титрування); а

© О.В. Болотін, Ю.В. Толстенко, В.В. Нечипорук, В.І. Ткач, 2010

малорозчинні продукти цієї реакції з асоціативним характером зв'язку між ГПА і ОК — як електродноактивні речовини (ЕАР) при розробці йоноселективних електродів (ЙСЕ), оборотних до ОК тетрациклінових антибіотиків [11, 12].

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. За хімічною структурою тетрацикліни належать до ряду частково гідрированих похідних нафтацена, що містить декілька функціональних груп. Диметиламіногрупа має основні властивості, тому тетрацикліни утворюють солі з органічними і неорганічними кислотами, також ефективною є аналітична реакція органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду (окситетрациклін, ізоокситетрациклін, метациклін, тетрациклін) з ГПА структури Кеггіна, яка приводить до утворення стійких малорозчинних у воді йонних асоціатів із загальною формулою $(OK)_3ГПА$.

У зв'язку з цим виникає проблема вибору аналітичного реагенту, який може бути використаний у реакції з органічними катіонами тетрациклінових антибіотиків з метою чіткої фіксації точки еквівалентності в процесі амперометричного аналізу. Крім того, важливо вибрати реагент, який би як протийон утворював з органічними катіонами стійкі малорозчинні асоціати, що задовольняли б усім вимогам до електродноактивних речовин (ЕАР) у складі пластифікованих мембран йоноселективних електродів (ЙСЕ), оборотних до органічних катіонів тетрациклінових антибіотиків [13—17], оскільки важливим фактором, який визначає стабільну роботу ЙСЕ, є природа ЕАР, його стійкість і розчинність у воді та мембранних розчинниках-пластифікаторах, що у свою чергу визначає величину мембранного потенціалу ЙСЕ — аналітичного сигналу в йонометрії.

Використання ЙСЕ при визначенні фізіологічно активних амінів присвячена велика кількість наукових робіт [11—18]. Їх аналіз указує на те, що в ЕАР розроблених ЙСЕ, оборотних до катіонних органічних речовин, в якості противіона катіонообміннику застосовуються різні органічні речовини, серед яких можна виділити наступні:

– тетрафенілборат натрію $(C_6H_5)_4BNa$. Безбарвна речовина, добре розчинна у воді, у кислому середовищі при рН 1.0—4.0 розкладається. Утворює з органічними катіонами малорозчинні асоціати складу 1:1;

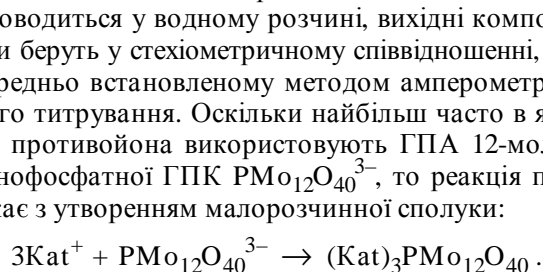
– тринітрофенол (пікринова кислота) $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Речовина погано розчинна у воді, утворює асоціати з органічними катіонами складу 1:1 при дуже великому надлишку пікринової кислоти; йонні асоціати нестійкі, у залежності від надлишку пікринової кислоти може змінюватися склад асоціату;

– дифенілоксіоцтова кислота $(C_6H_5)_2OH-COOH$. Йонні асоціати складу 1:1 утворюються в органічному середовищі. З багатьма азотвміщуючими органічними речовинами, які мають слабку основність, асоціати не утворює;

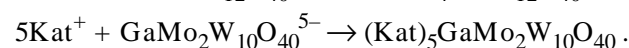
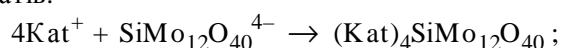
– трис-*n*-(октилоксибензол сульфокислота) (ГОБС). $(C_8H_{17}O)_3C_6H_2CO_3H$ утворює йонні асоціати з органічними катіонами складу 1:1 у нітробензолі.

Нами використані унікальні властивості ГПА структури Кеггіна [11, 12, 19—21], а саме мала розчинність сполук ГПА з органічними катіонами у воді і добра розчинність в органічних розчинниках-пластифікаторах, а також йонообмінні властивості солей ГПА. Це дозволяє застосовувати ГПА в якості противіонів визначуваних азотвміщуючих органічних речовин у ЕАР ЙСЕ.

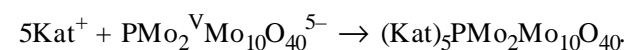
Синтез асоціатів органічних катіонів із ГПА проводиться у водному розчині, вихідні компоненти беруть у стехіометричному співвідношенні, попередньо встановленому методом амперометричного титрування. Оскільки найбільш часто в якості противіона використовують ГПА 12-молібденофосфатної ГПК $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, то реакція протікає з утворенням малорозчинної сполуки:



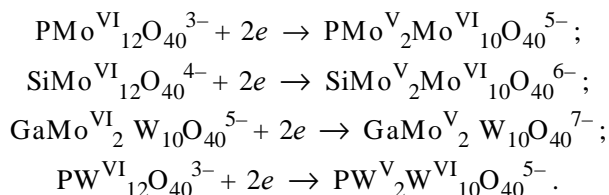
Використовуючи ГПА з іншими центральними атомами Si, Ga, можна змінювати склад асоціатів:



Також можна змінити склад асоціату за рахунок часткового відновлення ГПА:



Вольт-амперометричне вивчення електрохімічної поведінки органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду показало, що при катодній поляризації в інтервалі від +0.5 до -0.5 В вони не є електроактивними, в той час як гетерополіаніони структури Кеггіна на фоні 0.1 М розчину натрію сульфату дають чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену при $E = +0.10 - +0.40$ В та двох атомів вольфраму при $E = -0.10 - 0$ В [10, 11]:



Виходячи з того, що між речовиною, яка визначається, і титрантом проходить реакція з утворенням малорозчинної сполуки, а титрант є електроактивною речовиною, можливе амперометричне титрування антибіотиків тетрациклінового ряду водним розчином ГПК з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніона.

Таким чином, аналітична реакція осадження між ГПА структури Кеггіна з азотистими органічними основами і наявність ефективного аналітичного сигналу — граничного дифузійного струму при електрохімічному відновленні ГПА, дозволяють розробити методики амперометричного титрування та прямого потенціометричного аналізу (йонметрія) з використанням ЙСЕ, чутливого до ОК антибіотиків тетрациклінового ряду для кількісного визначення азотвміщуючих органічних речовин за допомогою аналітичного реагенту — ГПА структури Кеггіна.

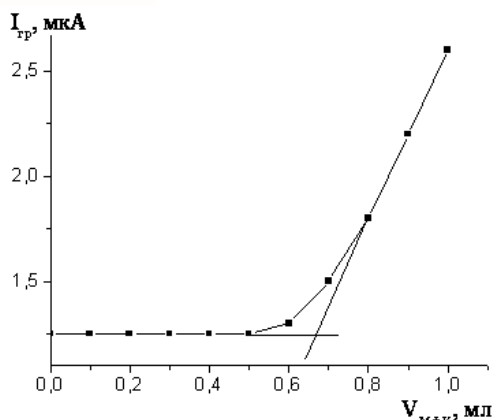
Проведені попередні дослідження реакції взаємодії органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду — окситетрацикліну (ОТС), ізоокситетрацикліну (ІОТС), метацикліну (МТС), тетрацикліну (ТТС) з ГПА структури Кеггіна $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ [13—17] методами УФ-, ІЧ-спектроскопії дозволили зробити висновок, що оптимальним аналітичним реагентом на досліджувані органічні катіони є 12-молібдофосфатна гетерополікислота (МФК), яка утворює з органічними катіонами стійкі малорозчинні у воді йонні асоціати із загальною формулою $(\text{OK})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, що дозволяє використовувати реакцію як аналітичну з електрохімічною індикацією точки еквівалентності в амперометричному титруванні.

Амперометричне титрування ґрунтується на реакціях взаємодії між органічними катіонами визначуваних речовин і ГПА з утворенням малорозчинних сполук з асоціативним характером зв'язку та фіксації точки еквівалентності за струмом електровідновлення двох атомів молібдену або вольфраму. При виконанні титрування на систему накладають напругу, вибрану на основі

вивчених вольт-амперних кривих. Останнім часом в амперометричному титруванні найчастіше використовується графітовий індикаторний електрод. Рекомендується застосовувати не чистий графіт, а просочений воском, клеєм, епоксидною смолою та ін. [11]. На просоченому електроді спостерігається значно менший залишковий струм, поліпшується відтворюваність результатів і при цьому дифузійний струм майже не зменшується. Просочення графітового електрода також значно розширює межу його поляризації в катодній області потенціалу. Графітовий електрод особливо перспективний, оскільки його поверхня може бути легко відновлена шляхом зачищення наждаковим папером, а деякі процеси, зокрема, відновлення розчиненого в електроліті кисню, відбуваються на графітовому електроді при значно більш негативних потенціалах, ніж на платині [11]. Оскільки амперометричне титрування сполучує в собі електрохімічні явища, що відбуваються на електроді, і чисто хімічні, що протікають в об'ємі титрованого розчину, воно є особливо цінним методом дослідження, який дозволяє вивчати склад осадів, що утворюються, їх розчинність, кінетику формування комплексів [11, 12].

Як індикаторні використовували графітовий електрод, що обертається, і платиновий мікроелектрод. Такий вибір електродів зумовлений тим, що у випадку титрування катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду ГПА структури Кеггіна з великим зарядом ($\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$) на графітовому електроді дуже швидко сорбується осад та знижується чутливість електрода. Тому для титрування катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду ГПА структури Кеггіна з центральними атомами кремнію та галію застосовували платиновий електрод, а титрування ОК антибіотиків тетрациклінового ряду ГПА структури Кеггіна $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ проводили з графітовим електродом, що обертається.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Амперометричне титрування ОК антибіотиків тетрациклінового ряду ГПА структури Кеггіна проводили за наступною методикою. 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М водного розчину ОТС вносили в електрохімічну комірку, доводили рН розчину до 6.0—7.0 ацетатним буферним розчином. У систему вводили два електроди: індикаторний — торцевий графітовий електрод, електрод порівняння — насичений каломельний напівелемент; задавали напругу +0.1, +0.15 В та через 2 хв фіксували величину “нульового”



Крива амперометричного титрування окситетрацикліну гідрохлориду розчином МФК. $C_{\text{МФК}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{отс}} = 10$ мл; $C_{\text{отс}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН 6.0.

струму. Титрували $1 \cdot 10^{-2}$ М водним розчином 12-молібдофосфатної кислоти порціями по 0,1 мл. Величину сили дифузійного струму фіксували через 30 с після додавання титранта. Амперометричне титрування закінчували після різкого збільшення дифузійного струму; об'єм титранта в точці еквівалентності визначали графічно на кривій титрування (рисунок).

Було встановлено, що співвідношення $[\text{ОТС}^+] : [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ складає 3:1 ($n=5, P=0.95$). Це означає, що окситетрациклін у слабкокислому та нейтральному середовищі утворює з ГПА асоціат складу $(\text{ОТС})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Подібні дослідження співвідношення ОК : ГПА були також проведені для інших представників антибіотиків тетрациклінового ряду з ГПА структури Кеггіна: $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$. Важливою константою йонних асоціатів, яка характеризує їх розчинність і поведінку в розчині, є йонний добуток (ЙД). За результатами амперометричного титрування були розраховані умовні йонні добутки отриманих сполук. Результати визначення співвідношення реагуючих компонентів та йонних добутків асоціатів органічних катіонів з ГПА методом амперометричного титрування наведені в таблиці, з якої видно, що значення ЙД асоціатів залежать від співвідношення ОК : ГПА, що

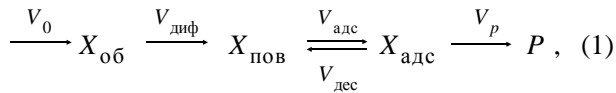
в свою чергу визначається зарядом ГПА та природою центрального атома-комплексоутворювача. Значення ЙД отриманих малорозчинних асоціатів досить низькі, тому вони задовольняють одній з основних вимог до ЕАР (мала розчинність у воді). Низька розчинність ЕАР, які входять до складу мембрани в ЙСЕ, визначає їх достатньо високу чутливість і селективність, а також збільшення часу "життя" мембрани ЙСЕ, бо ця речовина через свою низьку розчинність у воді важче вимивається із фази мембрани. Низька розчинність асоціатів, електростатичний характер зв'язку макройонів, сталі співвідношення компонентів дозволяють зробити висновок про можливість їх використання як електродноактивних речовин для розробки йоноселективних електродів, призначених для визначення органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОАНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ. Перейдемо до дослідження кінетики розглянутих електроаналітичних реакцій. Для математичного аналізу процесів у даній системі зупинимось на простій моделі хімічних та електрохімічних реакцій, що протікають при кількісному визначенні антибіотиків тетрациклі-

Результати визначення співвідношення реагуючих компонентів та значень йонних добутків асоціатів методом амперометричного титрування ($n=5, P=0.95$)

Йонний асоціат	Співвідношення ОК: ГПА	Йонний добуток
$(\text{ОТС})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.03 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.02)$	$(8.53 \pm 0.21) \cdot 10^{-24}$
$(\text{ОТС})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.03 \pm 0.02) : (1.04 \pm 0.01)$	$(3.34 \pm 0.13) \cdot 10^{-25}$
$(\text{ОТС})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(4.02 \pm 0.03) : (1.00 \pm 0.01)$	$(2.85 \pm 0.11) \cdot 10^{-30}$
$(\text{ОТС})_5\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$	$(5.02 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.02)$	$(4.82 \pm 0.15) \cdot 10^{-33}$
$(\text{ІОТС})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.01 \pm 0.01) : (1.03 \pm 0.02)$	$(1.45 \pm 0.17) \cdot 10^{-24}$
$(\text{ІОТС})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.02 \pm 0.02) : (1.04 \pm 0.03)$	$(6.65 \pm 0.51) \cdot 10^{-25}$
$(\text{ІОТС})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(4.02 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.02)$	$(3.45 \pm 0.19) \cdot 10^{-31}$
$(\text{ІОТС})_5\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$	$(5.01 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.02)$	$(4.35 \pm 0.61) \cdot 10^{-34}$
$(\text{ТТС})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.02 \pm 0.01) : (1.02 \pm 0.01)$	$(5.35 \pm 0.56) \cdot 10^{-25}$
$(\text{ТТС})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.02 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.01)$	$(7.85 \pm 0.71) \cdot 10^{-26}$
$(\text{ТТС})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(4.02 \pm 0.01) : (1.01 \pm 0.02)$	$(9.15 \pm 0.16) \cdot 10^{-31}$
$(\text{ТТС})_5\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$	$(5.03 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.03)$	$(5.75 \pm 0.41) \cdot 10^{-34}$
$(\text{МТС})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.03 \pm 0.02) : (1.04 \pm 0.01)$	$(8.35 \pm 0.18) \cdot 10^{-25}$
$(\text{МТС})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.01 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.01)$	$(7.24 \pm 0.61) \cdot 10^{-26}$
$(\text{МТС})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(4.04 \pm 0.03) : (1.02 \pm 0.01)$	$(4.85 \pm 0.15) \cdot 10^{-31}$
$(\text{МТС})_5\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$	$(5.05 \pm 0.02) : (1.00 \pm 0.03)$	$(1.83 \pm 0.31) \cdot 10^{-34}$

нового ряду амперометричним методом. Така модель може бути представлена наступною кінетичною схемою:



де $X_{пов}$ — частинки малорозчинної речовини $(\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, яка надходить до поверхні мікроелектрода за рахунок процесу дифузії ($V_{диф}$) та зворотньо адсорбується на поверхні електрода, утворюючи $X_{адс}$. Зменшення $X_{пов}$ компенсується джерелом зі швидкістю V_0 при додаванні до досліджуваного розчину наступної порції титранта. Речовина $X_{адс}$ зі швидкістю V_p внаслідок поверхневих електрохімічних перетворень утворює кінцевий продукт P — щільний дрібнокристалічний адсорбований шар малорозчинної речовини $(\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Часова еволюція такої системи може бути описана за допомогою двох змінних — поверхневої концентрації Γ_X адсорбованої речовини X та об'ємної концентрації C_0 даної речовини біля поверхні мікроелектрода.

Вважаючи, що адсорбція на мікроелектроді здійснюється згідно з механізмом кінетики Ленгмюра, приймаючи до уваги основний постулат кінетики гетерогенних хімічних реакцій, кінетичне рівняння зміни в часі поверхневої концентрації речовини X запишеться у вигляді:

$$\frac{d\Gamma_X}{dt} = k_{адс}C_0\left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{макс}}\right) - k_{дес}\Gamma_X - k_p\Gamma_X, \quad (2)$$

де $\Gamma_{макс}$ — максимальна поверхнева концентрація адсорбованої речовини; t — час; ступінь вільної поверхні мікроелектрода — $\left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{макс}}\right)$

При допущенні, що товщина дифузійного шару постійна та рівна δ_0 , а розподіл концентрації речовини X у даному шарі є лінійним, враховуючи напрямки потоків речовини X за рахунок процесів дифузії, адсорбції та десорбції (міграційним потоком нехтуємо), можна показати [22], що:

$$\frac{dC_0}{dt} = \frac{2}{\delta_0} \left[\frac{D}{\delta_0} (C_{об} - C_0) - k_{адс}C_0\left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{макс}}\right) - k_{дес}\Gamma_X \right], \quad (3)$$

де C_0 — концентрація речовини X біля поверхні мікроелектрода; $C_{об}$ — концентрація на віддалі δ_0 від електрода.

Після вводу безрозмірних змінних $U = C_0/C_{об}$, $\Theta = \Gamma_X/\Gamma_{макс}$, $\tau = 2Dt/\delta_0^2$ рівняння (2), (3) нелінійної електрохімічної кінетики запишуться у вигляді:

$$\begin{cases} \frac{d\Theta}{d\tau} = \beta^{-1} [k_{адс}f(\Theta)U(1-\Theta) - k_{дес}g(\Theta)\Theta - k_p\Theta] \equiv F_1; \\ \frac{dU}{d\tau} = 1 - U + k_{дес}g(\Theta)\Theta - k_{адс}f(\Theta)U(1-\Theta) \equiv F_2. \end{cases} \quad (4)$$

При цьому $0 \leq U \leq 1$, а константи адсорбції та десорбції в загальному випадку є нелінійними функціями Θ .

Динамічна поведінка системи внаслідок електрохімічного процесу визначається співвідношенням значень швидкостей дифузії, адсорбції та поверхневої електрохімічної реакції.

Якщо $V_{диф} > V_{адс} > V_p$, можна прийняти за основу Ленгмюрівські умови адсорбції, при яких

$$f(\Theta) = \begin{cases} 1 \\ (1-\Theta)^m \end{cases} \quad \text{і} \quad g(\Theta) = 1. \quad (5)$$

Дослідження системи диференціальних рівнянь (4) методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показує, що у випадку (5) в системі (1) завжди встановлюється стаціонарний стан. Тому лінійна залежність аналітичний сигнал (граничний дифузійний струм) — концентрація титранта не порушується і будуть отримуватись відтворювані результати по амперометричному титруванню (рисунок).

Якщо ж $V_{диф} < V_{адс} < V_p$, то при наявності поверхневих електрохімічних перетворень $X_{адс}$ можливе значне відхилення від умов адсорбції Ленгмюра. Детальне дослідження стійкості стаціонарних станів методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показує, що у випадку

$$f(\Theta) = \exp(\alpha_1\Theta) \quad \text{та} \quad g(\Theta) = \exp(-\alpha_2\Theta),$$

де $\alpha_1, \alpha_2 > 0$ для притягуючої адсорбат—адсорбат-взаємодії та $\alpha_1, \alpha_2 < 0$ для відштовхуючої, при умові

$$k_p < \frac{\beta [k_a(1-\Theta_S)\exp(\alpha_1\Theta_S) + 1]}{k_a(1-\Theta_S)\exp(\alpha_1\Theta_S)} \quad (6)$$

і певному значенні α_2 виникають періодичні розв'язки системи нелінійних диференціальних рівнянь (4), а при

$$k_p > \frac{\beta [k_a(1-\Theta_S)\exp(\alpha_1\Theta_S) + 1]}{k_a(1-\Theta_S)\exp(\alpha_1\Theta_S)} \quad (7)$$

— так звані множинні стаціонарні стани. Лінійна залежність між граничним дифузійним струмом та

концентрацію порушується, що приводить до невідтворюваності експериментальних результатів.

ВИСНОВКИ. Теоретичні дослідження методом математичного моделювання електрохімічних процесів, що здійснювалися згідно з моделлю (1), дають можливість з'ясувати вплив на стійкість стаціонарних станів та відтворюваність аналітичного сигналу даної електрохімічної системи, характеру та кінетики процесів, що протікають на поверхні мікроелектрода при амперометричному титруванні органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду аналітичним реагентом-осаджувачем — ГПА структури Кеггіна.

РЕЗЮМЕ. Изучено взаимодействие органических катионов антибиотиков тетрациклинового ряда с гетерополианионами структуры Кеггина. Для исследования состава образующихся ассоциатов, соотношения реагирующих компонентов, а также для установления значенний ионных произведений ассоциатов был использован метод амперометрического титрования с индикацией точки эквивалентности по силе диффузионного тока электровосстановления гетерополианиона структуры Кеггина. Предложена математическая модель электроаналитических реакций, которая базируется на двух переменных — поверхностной концентрации Γ_X адсорбированного вещества X ($X = (\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) и объемной концентрации C_0 данного вещества у поверхности электрода. Методами линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа показано, что при определенных условиях возникают множественные стационарные состояния и периодические решения.

SUMMARY. Interaction between organic cations of tetracycline antibiotics and heteropolyanions of Keggin's structure was investigated. For research of composition of associates which are formed, parities of reacting components, and also for an establishment of values of ionic products of associates have been used a method of amperometric titrations with indication of equivalence point on force of a diffusive current of electroreduction of Keggin's structure heteropolyanion. The mathematical model of electroanalytical responses is offered, which is based on two variable — superficial concentration Γ_X of adsorbed substance X ($X = (\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) and volumetric concentration C_0 of this substance near to the electrode surface. It was shown by methods of the linear theory of stability and the bifurcation analysis that multiple stationary conditions and periodic solutions arise under certain conditions.

Український державний хіміко-технологічний університет,
Дніпропетровськ
Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

1. *Лекарственные препараты.* -Днепропетровск: НПП Морион Лтд, 1997.
2. Білоусов Ю.Б., Гуревич К.Г. // Фармацевт. журн. -2002. -№ 6. -С. 42—45.
3. Чекман І.С. // Сучасні інфекції. -2001. -№ 2. -С. 76—89.
4. Рубенчик Б.Л., Костюковський Я.Л., Меламед Д.Б. Профилактика загрязнения пищевых продуктов канцерогенными веществами. -Киев: Здоров'я, 1983.
5. Габович Р.Д., Припутіна Л.С. Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ. -Киев: Здоров'я, 1987.
6. *Фармацевтическая химия.* -М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005.
7. Шарилунова М.В. Хроматография в фармации и клинической биохимии. -М.: Мир, 1986.
8. Шату В.Д., Сахарова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Применение в лекарственных препаратах. -Рига: Зинатне, 1998.
9. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. -М. Высш. шк., 1992.
10. *Государственная фармакопея СССР.* -М.: Медицина, 1968.
11. Ткач В.І. Гетерополианіони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. -Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетров. держ. ун-ту, 1995.
12. Семеновская Е.И. // Журн. аналит. химии. -1986. -41, № 11. -С. 1925—1933.
13. Товстенко Ю.В., Головей О.П., Ткач В.І. // Вісн. ХНУ. Сер. Хімія. -2005. -Вип. 12(35), № 648. -С. 349—352.
14. Деркач Т.М., Товстенко Ю.В., Ткач В.І. Попадинець В.І. // Вісн. ДНУ. Сер. Хімія. -2007. № 10/2. -С. 12—17.
15. Товстенко Ю.В., Деркач Т.М., Ткач В.І. // Вісн. ЧНУ. -2008. -№ 4. -С. 17—21.
16. Товстенко Ю.В., Деркач Т.М., Ткач В.І. // Методи і об'єкти хімічного аналізу. -2008. -3, № 2. -С. 1—11.
17. Товстенко Ю.В., Деркач Т.М., Ткач В.І. // Тез. доп. міжнарод. конф. "Львівські хімічні читання-2007". -Львів, 2007. -С. 18.
18. Попков В.А. // Фармація. -1985. -№ 4. -С. 72—79.
19. Казанский Л.П., Торченкова Е.А., Спицын В.И. // Успехи химии. -1974. -43, № 7. -С. 1137—1159.
20. Keggin J.F. // Nature. -1933. -132. -P. 351.
21. Cotton F.A., Wing R.M. // Inorg. Chem. -1965. -4, № 6. -P. 867—873.
22. Нечиторук В.В., Ткачук М.М., Берладин И.В. // Электрохимия. -2006. -42, № 1. -С. 52—60.

Надійшла 12.02.2010