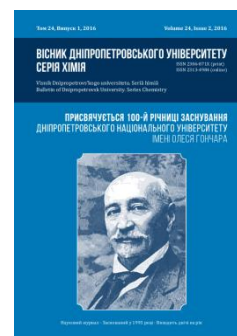




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.068.8:645.5

DIGITAL COLORIMETRIC DETERMINATION OF VITAMIN C USING 18-MOLYBDO-2-PHOSPHATE

Galyna O. Petrushyna*,¹ Andriy B. Vishnikin,² Ludmyla I. Puhach,³
Svitlana O. Khmelovs'ka,² Darya V. Pidgorna²

¹Dnipropetrovsk State University of Agriculture and Economics, 25 Serhiy Yefremov St., Dnipropetrovsk, 49600, Ukraine

²Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine³

³Specialized secondary school № 9 in-depth study of English, 3 Mostova St., Dnipropetrovsk, 49000, Ukraine

Received 31 January 2016; revised 21 February 2016; accepted 23 February 2016; available online 31 December 2016

Abstract

Reduction with ascorbic acid of tetraethylammonium salt of 18-molybdo-2-phosphate heteropoly complex impregnated on the filter or the chromatographic paper was investigated. Digital scan images of colored paper test strips obtained with the office scanner were resolved into R, G, and B colors. It was found that dependence of the coordinates of RGB colors on the ascorbic acid concentration is satisfactorily linearized using the equation $y = y_0 + A \exp(-c/t)$. Rapid and simple colorimetric method for the determination of ascorbic acid based on its reaction with impregnated on the paper 18-MPC was developed. Method was applied to the determination of vitamin C in juices.

Keywords: 18-molybdo-2-phosphate; heteropoly blue; chromaticity; vitamin C; ascorbic acid.

КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВІТАМІНУ С З ВИКОРИСТАННЯМ 18-МОЛІБДОДИФОСФАТУ

Галина О. Петрушина*,¹ Андрій Б. Вишнікін,² Людмила І. Пугач,³
Світлана О. Хмеловська,² Дар'я В. Підгорна²

¹Дніпропетровський державний аграрно-економічний університет,
вул. Сергія Єфремова, 25, Дніпропетровськ, 49600, Україна

²Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ, 49010, Україна

³Спеціалізована середня загальноосвітня школа № 9 з поглибленим вивченням англійської мови,
вул. Мостова, 3, Дніпропетровськ, 49000, Україна

Анотація

Досліджено відновлення аскорбіновою кислотою тетраетиламонійної солі 18-молібдодифосфорного гетрополікомплексу, імпрегнованої на фільтрувальному або хроматографічному папері. Цифрові зображення забарвлених паперових тест-смужок, отримані з використанням побутового сканера, було розкладено на основні кольорові координати R, G, B. З'ясовано, що залежності координат кольорів R, G, B від концентрації аскорбінової кислоти добре лінеаризуються із застосуванням рівняння $y = y_0 + A \exp(-c/t)$. Розроблена експресна та проста у виконанні кольориметрична методика, яка була використана для визначення вітаміну С у соках.

Ключові слова: 18-молібдодифосфат; гетерополісинь; кольориметрія; вітамін С; аскорбінова кислота.

*Corresponding author: tel.: +380567765834; fax: +380567135143; e-mail address: galinka83@gmail.com, petrushyna.h.o@dsau.dp.ua

© 2016 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081614

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА С С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 18-МОЛИБДОДИФОСФАТА

Галина А. Петрушина*,¹ Андрей Б. Вишниккин,² Людмила И. Пугач,³
Светлана А. Хмеловская,² Дарья В. Подгорная²

¹Днепропетровский государственный аграрно-экономический университет,
ул. Сергея Ефремова, 25, Днепропетровск, 49600, Украина

²Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72,
Днепропетровск, 49010, Украина

³Специализированная средняя общеобразовательная школа № 9 с углубленным изучением английского языка,
ул. Мостовая, 3, Днепропетровск, 49000, Украина

Аннотация

Исследовано восстановление аскорбиновой кислотой тетраэтиламмонийной соли 18-молибдодифосфорного гетерополикомплекса, импрегнированной на фильтровальной или хроматографической бумаге. Цифровые изображения окрашенных бумажных тест-полосок, полученные с использованием бытового сканера, были разложены на основные координаты цвета *R*, *G*, *B*. Найдено, что зависимости координат цветов *R*, *G*, *B* от концентрации аскорбиновой кислоты хорошо линеаризуются с применением уравнения $y = y_0 + A \exp(-c/t)$. Разработана экспрессная и простая в исполнении цветометрическая методика, которая была использована для определения витамина С в соках.

Ключевые слова: 18-молибдодифосфат; гетерополисинь; цветометрия; витамин С; аскорбиновая кислота.

Вступ

Вітамін С, або аскорбінова кислота (АК) – один із найважливіших водорозчинних вітамінів, необхідний для зміцнення стінок кровоносних судин, тканин, кісток, зубів, він бере участь у засвоєнні заліза й амінокислот. АК використовують у медицині для лікування та попередження цинги, отруєнь ліками, захворювань печінки, алергічних реакцій та атеросклерозу.

Для спрощення і прискорення його визначення застосовують напівкількісні тест-методику у різних варіантах: паперові тест-смужки, іммобілізовані на зразках пінополіуретану реагенти, сухі реагенти в скляних трубках тощо [1]. Тест-методику визначення АК ґрунтуються на утворенні забарвлених сполук та іммобілізації їх на різних носіях [2; 3]. У відомих тест-методиках для визначення вітаміну С застосовують відновлення АК за допомогою забарвлених комплексів металів із органічними реагентами [4], знебарвлення 2,6-дихлорфеноліндофенолу [5], взаємодію з солями тетразолію [6]. Ці тест-методику характеризуються низькою селективністю та вибірковістю, недостатньою чутливістю, складністю процесу іммобілізації реагентів на носії. Відома методика для візуально-тестового визначення аскорбінової кислоти [7], яка заснована на використанні іммобілізованого на паперові смужки металовмісного гетерополикомплексу структури Кеггіна (12-ГПК) – гуанідиній молібдобісмуту(III)фосфату. Методика експресна, але запропонована сіль гуанідинію з 12-ГПК

малорозчинна у воді, що обмежує її використання для іммобілізації. Крім того, оксикислоти, які у великій кількості наявні в соках та інших напоях, заважають визначенню АК цим реагентом.

Гетерополикомплекс структури Уелса – Доусона 18-молибдодифосфат (18-МДФК) – сильніший окисник, ніж 12-ГПК, тому відновлення його АК відбувається швидко, за кімнатної температури [8; 9]. У разі відновлення 18-МДФК його забарвлення змінюється з жовтого на синє, інтенсивність забарвлення залежить від концентрації відновника. Крім того, присутність в об'єктах аналізу оксикислот і вітамінів не заважає проходженню реакції 18-МДФК із АК. Це обумовлює перспективність його використання як реагенту для тест-визначення концентрації АК.

Останнім часом широко застосовують метод хімічної кольорометрії [10–15], у якому концентрацію речовини зазвичай визначають, виходячи з характеристик кольору зображення. Простішим і доступнішим способом вимірювання забарвлених зразків є отримання кольорометричних характеристик зображення за допомогою комп'ютерних програм і побутових сканерів (або цифрових фотоапаратів).

Метою даного дослідження є з'ясування особливостей процесу відновлення АК 18-молибдодифосфату, імпрегнованого на твердому носії (целюлоза), і розробка селективної, простої у виконанні, достатньо чутливої кольорометричної методики визначення вітаміну С.

Експериментальна частина

Реагенти і розчини. Як реагент використовували амоній 18-молібдодифосфат $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, який синтезували за методикою [16], модифікованою нами [17]. 0.01 М розчин 18-МДФК готували розчиненням 0.7855 г отриманої солі в колбі об'ємом 25 мл. 0.01 М розчин АК (х.ч.) готували розчиненням точної наважки речовини у свіжопрокип'яченій дистильованій воді безпосередньо перед використанням. Враховуючи швидке окиснення АК у результаті контакту з повітрям, свіжий розчин готували кожну годину.

Отримання паперових тест-смужок. Паперові тест-смужки одержували імпрегуванням реагенту на фільтрувальному або хроматографічному папері за методикою [18]. Зберігали тест-смужки в щільно закритій тарі в приміщенні, повітря якого не містить відновників, або запаяними в поліетилен.

Методика отримання зображення забарвленої тест-шкали. Для одержання тест-шкали для визначення АК у розчин з певною концентрацією АК додавали ацетатний буферний розчин із рН 4, занурювали на 10–15 с отримані тест-смужки. На побутовому сканері «EPSON» сканували зображення вологих і висушених на повітрі протягом 60 хв смужок. Під час сканування застосовували роздільну здатність 600 dpi.

Отримання значень координат (яскравості) кольорів R, G і B. Отримані в результаті цифрового сканування зображення забарвлених зразків паперових тест-смужок аналізували за яскравістю кожного з трьох каналів (R, G і B) у графічному редакторі «Adobe Photoshop 9.0». Для з'ясування значень координат каналів R, G і B у графічному редакторі виділяли овальну ділянку на відсканованому зображенні паперових смужок для отримання усередненого значення яскравості, виконували команду «Гістограма» та реєстрували середнє значення яскравості кожного з трьох каналів. Таку процедуру повторювали для кожної паперової смужки. Математичну обробку результатів проводили в редакторі «Origin 5.0».

Визначення аскорбінової кислоти в соках. Соки двічі фільтрували через щільний паперовий фільтр. Відбирали аліквоту соку та додавали 1 мл буферного розчину з рН 4.0, витримували тест-смужку в отриманому розчині 10 с. Через 10 хв сканували вологу

смужку на побутовому сканері. Визначали основні координати кольору за наведеною вище методикою та визначали концентрацію АК за градувальним графіком, отриманим із застосуванням модифікованого рівняння Кубелки – Мунка.

Результати та їх обговорення

Дослідження відновлення АК 18-МДФК, імпрегнованого на фільтрувальному папері. Оскільки амонійна сіль 18-МДФК добре розчинна у воді, його закріплювали на папері з використанням осаджувача – тетраетиламоній броміду (або хлориду). Тому в даному випадку можна говорити про фізичну іммобілізацію – осадження 18-МДФК катіоном тетраетиламонію на целюлозі. У результаті контакту тест-смужки з розчином АК відбувається рідинно-твердофазне відновлення кристалічного 18-МДФК, закріпленого на папері.

Відомо, що 18-МДФК – сильний окисник, який взаємодіє з АК з утворенням двох продуктів відновлення – дво- (18-МДФС-2) і чотириелектронних (18-МДФС-4) синей залежно від співвідношення концентрацій 18-МДФК та АК [8]. При цьому забарвлення 18-МДФК змінюється з інтенсивно-жовтого на синє як у розчині, так і у кристалічному стані, і є достатньо контрастним.

Забарвлені паперові тест-смужки після відновлення АК сканували на побутовому сканері та отримували значення яскравості кожного із трьох каналів за наведеним вище способом. Зі збільшенням концентрації АК, яке супроводжується підвищенням інтенсивності синього забарвлення тест-смужок, відбувається зменшення яскравості кольорового зображення R, G і B каналів (рис. 1). При цьому кращі результати було отримано в результаті сканування вологої тест-шкали за рахунок меншого відбиття світла лампи сканера вологими тест-смужками. Сканування вологих зразків також дозволяє зменшити час аналізу за рахунок того, що не потрібно очікувати, поки шкала повністю висохне.

Як бачимо на рис. 1, залежність координат кожного з кольорів R, G і B від концентрації АК має експонентний характер:

$$Y = Y_0 + A \cdot \exp\left(\frac{-C}{t}\right), \quad (1)$$

де Y – координата кольору, яка змінюється в інтервалі від 0 до 255; C – концентрація АК у

розчині, мг/л; A , Y_0 , t – коефіцієнти регресійного рівняння. Коефіцієнти рівняння обчислено за допомогою редактора «Origin 5.0» (табл. 1).

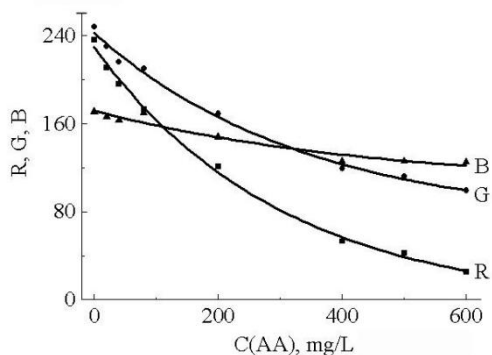


Fig. 1. Dependence of the R , G and B color coordinates of scanned images of test-strips with an impregnated 18-MPC on the ascorbic acid (AA) concentration (filter paper)

Рис. 1. Залежність координат R , G і B кольорів сканованих зображень тест-смужок із імпрегнованим 18-МДФК від концентрації АК (фільтрувальний папір)

Table 1

Coefficients of equation (1) for the R , G and B color coordinates of scanned test-strips on the basis of filter paper

Таблиця 1

Коефіцієнти рівняння (1) для координат кольорів R , G і B сканованих тест-шкал на основі фільтрувального паперу

Basic colors	Coefficients of equation $Y = Y_0 + A \cdot \exp(-C/t)$		
	Y_0	A	t
R	0	236	304
G	69	174	344
B	103	69	461

Як видно з рис. 1 і табл. 1 кожна залежність світлоти координат кольору від концентрації АК має різний нахил. У даному випадку найбільш різко змінюється червона координата (R), оскільки червоний є додатковим кольором до забарвлення відновленого 18-МДФК – синього. Найменш різко змінюється синя координата, яка відповідає забарвленню тест-смужок. Для побудови градувальних залежностей краще використовувати ту координату, яка змінюється найбільш різко (більше значення A , табл. 1), оскільки при цьому будуть меншими значення меж виявлення і визначення.

Отримані експонентні криві лінеаризували за рівнянням

$$\ln\left(\frac{A}{Y - Y_0}\right) = \frac{1}{t} \cdot C \quad (2)$$

Для побудови градувальних графіків розраховували значення лінеаризованих координат кольору R' , G' , B' за формулою: $Y' = \ln(A/(Y - Y_0))$ [19]. Залежності R' , G' і B' від концентрації аскорбінової кислоти (рис. 2) є лінійні й проходять крізь початок координат. Отже, усі три залежності можуть бути застосовані як градувальні графіки. Проте найкраще застосовувати як градувальний графік залежність координати R , оскільки вона має найбільший кут нахилу. Параметри цих рівнянь наведені нижче (табл. 2).

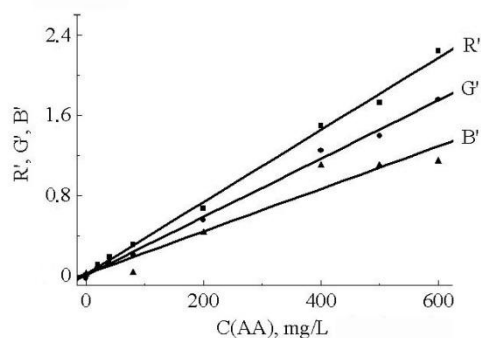


Fig. 2. Dependence of linearized color coordinates R' , G' and B' of scanned images of test-strips with an impregnated 18-MPC on the AA concentration (filter paper)

Рис. 2. Залежність лінеаризованих координат кольорів R' , G' і B' сканованих зображень тест-смужок з імпрегнованим 18-МДФК від концентрації АК (фільтрувальний папір)

Table 2

Parameters of calibration graphs for the determination of AA (filter paper)

Таблиця 2

Параметри градувальних графіків для визначення АК (фільтрувальний папір)

Basic colors	Parameters of equation $Y = A + B \cdot C(\text{AA})$		
	A	$B \cdot 10^3$	R^2
R	0.01	3.6 ± 0.1	0.998
G	0.01	2.9 ± 0.1	0.998
B	0.02	1.6 ± 0.2	0.972

Дослідження відновлення АК кислотою 18-МДФК, імпрегнованою на хроматографічному папері. Тест-смужки із хроматографічного паперу виготовляли як і тест-смужки із фільтрувального паперу. Проте жовте забарвлення хроматографічного паперу з імпрегнованим реагентом менш інтенсивне, ніж із використанням фільтрувального. Це можна пояснити тим, що на фільтрувальному папері було імпрегновано меншу кількість 18-МДФК, ніж на фільтрувальному. Цей факт також підтверджує менший інтервал концентрацій АК, у якому зберігається експонентна залежність першого порядку

(рис. 3). Як і у випадку використання фільтрувального паперу, криві залежності координат кольорів R, G і B описують рівнянням (1).

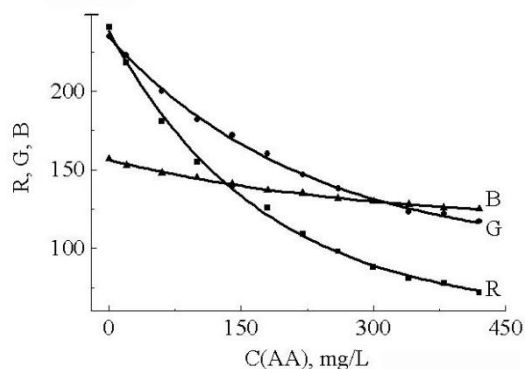


Fig. 3. Dependence of R, G and B color coordinates of scanned images of test-strips with an impregnated 18-MPC on the AA concentration (chromatographic paper)

Рис. 3. Залежність координат кольорів R, G і B сканованих зображень тест-смужок з імпрегнованим 18-МДФК від концентрації АК (хроматографічний папір)

Параметри рівнянь залежності координат кольорів R, G і B тест-смужок з імпрегнованим 18-МДФК на хроматографічному папері від концентрації АК обчислено за допомогою редактора «Origin 5.0» і наведено нижче (табл. 3).

Table 3

Coefficients of equation (1) for the R, G and B color coordinates of scanned test-strips on the basis of chromatographic paper

Таблиця 3

Коефіцієнти рівняння (1) для координат кольорів R, G і B сканованих тест-шкал на основі хроматографічного паперу

Basic colors	Coefficients of equation $Y = Y_0 + A \cdot \exp(-C/t)$		
	Y_0	A	t
R	57	181	173
G	95	140	224
B	115	42	298

Як і на рис. 1, на рис. 3 кожна залежність координат кольорів від концентрації АК має різний нахил: найбільш різко змінюється координата кольору R , найменш різко – кольору B . Отримані експонентні криві переводили у лінійні за рівнянням (2). Обчислені лінеаризовані графіки залежності R', G', B' (рис. 4) від концентрації АК проходять близько до початку координат, що зручно для визначення АК, найбільший кут нахилу має координата кольору R (табл. 4).

Експонентні залежності координат кольору від концентрації АК також

лінеаризували із застосуванням модифікованого рівняння Кубелки – Мунка [20]:

$$\frac{(255 - Y)^2}{2Y} = kC \quad (3)$$

де C – концентрація речовини у розчині, мг/л. Для побудови градувальних графіків (рис. 5) розраховували значення лінеаризованих координат кольорів R', G', B' за формулою $Y'' = (255 - Y)/2Y$.

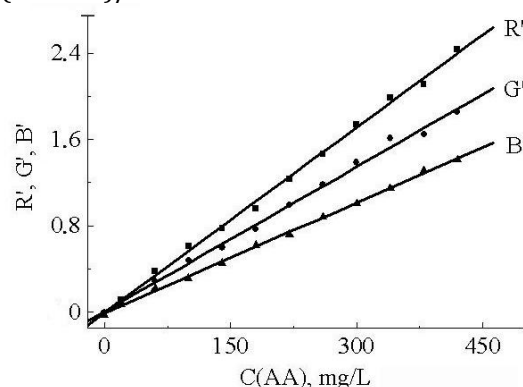


Fig. 4. Dependence of linearized coordinates R', G' and B' colors of scanned images of test-strips with an impregnated 18-MPC on the AA concentration (chromatographic paper)

Рис. 4. Залежність лінеаризованих координат R', G' і B' кольорів сканованих зображень тест-смужок з імпрегнованим 18-МДФК від концентрації АК (хроматографічний папір)

Table 4

Parameters of calibration graphs for the determination of AA (chromatographic paper)

Таблиця 4

Параметри градувальних графіків для визначення АК (хроматографічний папір)

Equation $Y = A + B \cdot C(AA)$		
A	$B \cdot 10^3$	R^2
-0.01	5.7 ± 0.1	0.999
0.01	4.5 ± 0.1	0.998
-0.01	3.4 ± 0.4	0.999

Як бачимо на рис. 5, залежності R'', G'' і B'' кольорів від концентрації АК нелінійні. Лінійність залежності лінеаризованого за модифікованим рівнянням Кубелки – Мунка червоного каналу R'' від концентрації АК було перевірено з використанням t-тесту [21]. Для розрахунку параметрів квадратичного рівняння $y = b_0 + b_1x + b_2x^2$ у графічному редакторі «Origin 5.0» після побудови градувального графіка застосовували команду меню «Analysis» і далі – «Fit Polynomial». Отримали такі параметри квадратичного рівняння:

$$A = (-5,2 \pm 4,8) + (0,34 \pm 0,06) \cdot C(\text{AK}) + (5,7 \pm 1,3) \cdot 10^{-4} \cdot C(\text{AK})^2, R^2 = 0,994 (n = 12).$$

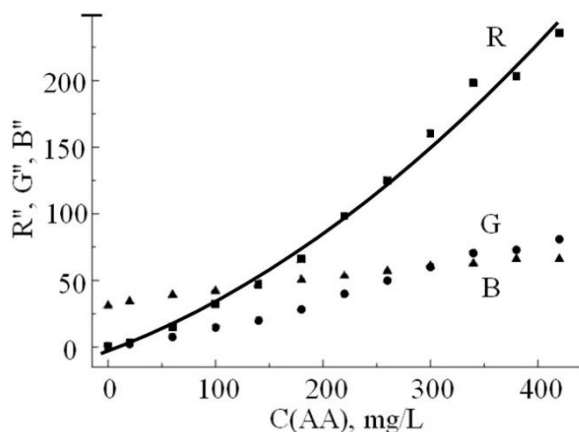


Fig. 5. Dependence of linearized coordinates R'' , G'' and B'' colors of scanned images of test-stripes with a fixed 18-MPC on the AA concentration by using modified Kubelka–Munk equation (chromatographic paper)

Рис. 5. Залежність лінеаризованих з використанням модифікованого рівняння Кубелки – Мунка координат R'' , G'' і B'' кольорів сканованих зображень тест-смужок із імпрегнованим 18-МДФК від концентрації АК (хроматографічний папір)

Значення критерію t обчислювали за формулою

$$|t| = |b_2/S(b_2)|,$$

де $S(b_2)$ – стандартне відхилення параметра b_2 . Отримане значення порівнювали із табличним $t_{табл}$ за $n - 3$ та $P = 95\%$. Якщо $|t| \geq t_{табл}$, то лінійну модель вважають неадекватною. І навпаки, якщо $|t| < t_{табл}$, то

лінійна модель правильна. У даному випадку градувальний графік квадратичний:

$$|t| = |5,7/1,3| = 4,38 > t_{табл}.$$

Кольорометричне визначення АК у соках. Отримані результати дослідження відновлення 18-МДФК, імпрегнованого на хроматографічному папері, і залежність основних координат кольору R , G та B сканованих забарвлених зразків від концентрації АК були використані для розробки кольорометричної методики визначення АК.

Межу виявлення розраховано за формулою $3s/tg\alpha$ [22], де s – стандартне відхилення аналітичного сигналу, $tg\alpha$ – тангенс кута нахилу градувальної залежності (лінеаризованої за рівнянням (2)), що склала 10 мг/л. Межа кількісного визначення, обчислена за формулою $10s/tg\alpha$ [22], дорівнює 30 мг/л.

Методику було апробовано в ході аналізу реальних об'єктів – соків (табл. 5). Правильність отриманих результатів перевірено йодометричним титруванням [23]. Оскільки АК швидко окиснюється розчинним киснем повітря, її визначення необхідно проводити відразу після приготування аналіту і стандартних розчинів АК.

Table 5

The results of the determination of AA in juices by colorimetric method (mg/100 mL $\pm \Delta$ for $n = 5$ and $P = 95\%$)

Таблиця 5

Результати аналізу соків на вміст АК за кольорометричною методикою (мг/100 мл $\pm \Delta$ для $n = 5$ та $P = 95\%$)

Sample	Found by proposed method, $X_{aver} \pm \Delta$	$S_r, \%$	Found by standard method [23], $X_{aver} \pm \Delta$	$S_r, \%$
Nectar banana-apple-strawberry «Karapuz Junior»	8.4 \pm 0.4	2.5	8.3 \pm 0.4	2.8
Multivitamin juice «Seniorik»	11.9 \pm 0.1	0.5	11.7 \pm 0.7	3.4
Apple juice «Gerber, Nestle»	40 \pm 1	1.0	41 \pm 1	2.0

Як бачимо, відповідно до результатів аналізу складна матриця соків не мала суттєвого впливу на визначення АК. Розроблена кольорометрична методика визначення АК із використанням як реагенту 18-МДФК відзначається простотою виконання, достатньою селективністю, чутливістю та експресністю (табл. 5).

Висновки

Таким чином, проведено дослідження відновлення АК 18-МДФК, імпрегнованого на фільтрувальному та хроматографічному папері. Отримані залежності координат

основних кольорів R , G , B сканованих зображень паперових тест-смужок від концентрації АК мають експонентний характер і добре лінеаризуються з застосуванням рівняння $y = y_0 + A \exp(-c/t)$. У разі застосування модифікованого рівняння Кубелки – Мунка залежності лінеаризованих координат кольору від концентрації АК нелінійні. На основі отриманих результатів дослідження розроблено експресну, просту у виконанні та достатньо чутливу кольорометричну методику визначення вітаміну С, яку апробовано для його визначення у соках.

Бібліографічні посилання

- [1] Золотов Ю. А. Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – М.: Эдиториал УРСС, 2002. – 304 с.
- [2] Zaporozhets, O. A. Determination of Ascorbic Acid by Molecular Spectroscopic Techniques / O. A. Zaporozhets, E. A. Krushinskaya, // J. Anal. Chem. – 2002. – Vol. 57, N 4. – P. 286–297. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014938011955>
- [3] Arya S. P. Photometric Methods for the Determination of Vitamin C / S. P. Arya, M. Mahajan, P. Jain // Anal. Sci. – 1998. – Vol. 14, N 5. – P. 889–895. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.2116/analsci.14.889>
- [4] Пат. 140675 США, МПК G 01 N 33/52, G 01 N 33/82. Method, composition and test strip for colorimetric determination of ascorbic acid / Ikeda Y. O., Yao K. I. (Японія); заявник та патентовласник Shionogi & Co. Ltd. (Японія) – № 4303409; заявл. 15.04.1980; опубл. 1.12.1981. – 6 с.
- [5] Пат. 709257 США, МПК G 01 N 33/48. Test kit for determining the level of ascorbic acid in a patient's body / Ordman A. B.; (США); заявник та патентовласник Weiss H. M. (США) – № 5783150; заявл. 10.09.1996; опубл. 21.07.1998. – 9 с.
- [6] Пат. 920034 США, МПК G 01 N 21/06, G 01 N 31/14, G 01 N 33/16. Composition and method for the determination of ascorbic acid / Deneke U., Michal G., Beauchamp K. (Германія); заявник та патентовласник Voehringer Mannheim GmbH. (Германія). – № 4152116; заявл. 28.06.1978; опубл. 01.05.1979. – 6 с.
- [7] Пат. 37588 Україна, МПК G 01 N 33/50. Спосіб одержання тест-смужок для візуально-тестового визначення аскорбінової кислоти / Вишнікін А. Б., Свиначенко Т. Є.; заявник та патентовласник Дніпропетровський національний університет (Україна). – № у 2008 00296; заявл. 08.01.08; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 23. – 6 с.
- [8] Петрушина Г. А. Спектрофотометрическое определение аскорбиновой кислоты с помощью $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ / Г. А. Петрушина, Л. П. Цыганок, А. Б. Вишник // Укр. хим. журн. – 2010. – Т. 76, N 3–4. – С. 116–122.
- [9] Determination of ascorbic acid with Wells-Dawson type molybdophosphate in sequential injection system / A. B. Vishnikin [et al.] // Anal. Lett. – 2011. – Vol. 44, N 1–3. – P. 514–527. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2010.500789>
- [10] Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) / А. Н. Чеботарев [и др.] // Методы и объекты хим. анализа. – 2014. – Т. 9, N 1. – С. 4–11.
- [11] Рудакова Л. В. Определение парацетамола и салицилата натрия с применением ТСХ, фотометрии и цифровой цветометрии / Л. В. Рудакова, О. Б. Рудаков // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер: Хим. Биол. Фарм. – 2015. – N 2. – С. 35–41. Режим доступа : <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2015/02/2015-02-06.pdf>
- [12] Горда Р. Кольорометричне визначення Pd(II), Rh(III) та Ru(IV) на поверхні силікагелю, модифікованого тіосечовинними групами / Р. Горда, А. Трохимчук, О. Легенчук // Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Т. Шевченка. Сер. Хім. – 2014. – Т. 50, N 1. – С. 41–43. Режим доступа : http://visnyk.chem.univ.kiev.ua/archiv/2014/50/2014_1_11.pdf
- [13] Раздельное сорбционно-спектроскопическое определение Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) в их смеси с использованием реагентной индикаторной бумаги / Е. А. Решетняк [и др.] // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер. Хім. – 2013. – Т. 22(45), N 1985. – С. 210–219. Режим доступа : <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2013/25.pdf>
- [14] Худякова С. Н. Визуально-тестовое и цветометрическое определение золота(III) с использованием индикаторной бумаги / С. Н. Худякова, Е. Л. Колесникова, Ю. А. Холодильщикова // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім. – 2016. – Т. 24, N 1. – С. 36–47. Режим доступа : <http://dx.doi.org/10.15421/081606>
- [15] Худякова С. М. Індикаторний порошок та індикаторна трубка на основі метилсилікатної кислоти з іммобілізованими похідними димеркаптотіопіроу для кольорометричного і тест-визначення паладію(II) / С. М. Худякова, Ф. О. Чмиленко // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім. – 2015. – Т. 23, N 1. – С. 30–39. Режим доступа : <http://dx.doi.org/10.15421/081505>
- [16] Sadakane M. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts / M. Sadakane, E. Steckhan // Chem. Rev. – 1998. – Vol. 98, N 1. – P. 219–238. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1021/cr960403a>
- [17] Петрушина Г. А. Спектрофотометрическое определение п-аминофенола в присутствии парацетамола с использованием 18-молибдодифосфата / Г. А. Петрушина, Л. П. Цыганок, А. Б. Вишник // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім. – 2011. – Т. 19, N 3/1. – С. 160–164. Режим доступа : http://www.nbu.gov.ua/old_jrn/Natural/Vdpu/Chim/2011_17/vdnu1602011.pdf
- [18] Пат. 55028 Україна, МПК G 01 N 33/02, G 01 N 33/15, G 01 N 33/52. Спосіб експресного тест-визначення аскорбінової кислоти/ Петрушина Г. О., Цыганок Л. П.; заявник і патентовласник Дніпропетровський національний університет ім. Олеса Гончара. –

№ и 2009 10494; заявл. 16.10.09; опубл. 10.12.2010, Бюл. № 23. – 6 с.

- [19] Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий / С. Г. Дмитриенко [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Хим. – 2004. – Т. 45, N 2. – С. 131–138. Режим доступа : <http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/042/131.pdf>
- [20] Селиванова Т. В. Ионные ассоциаты $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ с трифенилметановыми красителями в сорбционно-цветометрическом и визуально-тестовом определении кремния / Т. В. Селиванова, А. Б. Вишникин, Л. П. Цыганок // Методы и объекты хим. анализа. – 2009. – Т. 4, N 1. – С. 18–22.
- [21] Validation of a fluorimetric assay for 4-aminophenol in paracetamol formulations / B. Dejaegher [et al]// Talanta. – 2008. – Vol. 75, N 1–2. – P. 258–265. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.029>
- [22] Кристиан Г. Аналитическая химия: [в 2 т.] / Г. Кристиан; пер. с англ. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – Т. 1. – 623 с.
- [23] European Pharmacopoeia (6th ed.). European Directorate for the Quality of Medicines (EDQM). Strasbourg Cedex, France, 2007. – 3308 p.
- Dawson type molybdophosphate in sequential injection system. *Anal. Lett.*, 44(1–3), 514–527. doi: 10.1080/00032719.2010.500789
- [10] Chebotaryov, A. N., Snigur, D. V., Bevziuk, E. V., & Efimova, I. S. (2014). [The Trends Analysis of Chemical Chromaticity Method Evolution (Review)]. *Metody Ob'ekty Khim. Anal. – Methods Objects Chem. Anal.*, 9(1), 4–11 (in Russian).
- [11] Rudakova, L. V., & Rudakov, O. B. (2015). [Determination of paracetamol and sodium salicylate using TLC, photometry and digital colorimetry]. *Vestn. Voronezh. Gos. Univ.: Khim. Biol. Farm. – Proceedings of Voronezh State Univ.: Chem. Biol. & Pharm.*, (2), 35–41 (in Russian). Retrieved from <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2015/02/2015-02-06.pdf>
- [12] Gorda, R., Trokhymchuk, A., & Legenchuk, O. (2014). [Colorimetric Determination of Pd(II), Rh(III), Ru(IV) on the Surface of Silica Gel Chemically Modified with Thiourea Groups]. *Visn. Kyjiv Nats. Univ. im. T. Shevchenka: Khim. – T. Shevchenko Nat. Univ. of Kyiv Chem. Bull.*, 50(1), 41–43 (in Ukrainian). Retrieved from http://visnyk.chem.univ.kiev.ua/arhiv/2014/50/2014_1_11.pdf
- [13] Reshetnyak, E. A., Shevchenko, V. M., Pastushkina, I. O., Zagrzewski, P. M., Bondarenko, Ya. A., Vlasova, I. V., & Ostrovskaya, V. M. (2013). [Separate sorption-spectroscopic determination of Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) in their mixture using the reagent indicator paper]. *Visn. Khark. Nats. Univ. im. V. N. Karazina. Khim. – V. N. Karazin Kharkiv Nat. Univ. Bull.: Chem.*, 22(1985), 210–219 (in Russian). Retrieved from <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2013/25.pdf>
- [14] Khudyakova, S. N., Kolesnikova, E. L., & Kholodelshchikova, J. A. (2016). [Visual Test and Colorimetric Determination of Gold(III) with the Use of Indicator Paper]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, 24(1), 36–47 (in Russian). doi: 10.15421/081606
- [15] Khudyakova, S. N., & Chmilenko, F. A. (2015). [Indicator Powder and Indicator Test-Tube on the Basis of Methylsilicic Acid Immobilized with Dimercaptothiopyrone Derivatives as Test System for the Colorimetric and Visual-Test Determination of Palladium(II)]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, 23(1), 30–39 (in Ukrainian). doi: 10.15421/081505
- [16] Sadakane, M., & Steckhan, E. (1998). Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chem. Rev.*, 98(1), 219–238. doi: 10.1021/cr960403a
- [17] Petrushina, G. A., Tsiganok, L. P., & Vishnikin, A. B. (2011). [Spectrophotometric determination of p-aminophenol in the presence of paracetamol by using 18-molybdodiphosphate]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, 19(3/1), 160–164

References

- (in Russian). Retrieved from http://www.nbu.gov.ua/old_jrn/Natural/Vdpu/Chim/2011_17/vdnu1602011.pdf
- [18] Petrushyna, G. O., & Tsiganok, L. P. (2010). *Ukraine Patent No. 55028*. Dnipropetrovsk, Ukraine. Oles Honchar Dnipropetrovsk National University.
- [19] Dmitrienko, S. G., Apyari, V. V., Sviridova, O. A., Badakova, S. A., & Zolotov, Yu. A. (2004). [On the new Approach to the Theory of Preferential Wetting of Heterogeneous Solid Surfaces]. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 45(2), 131–138 (in Russian). Retrieved from <http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/042/131.pdf>
- [20] Selivanova, T. V., Vishnikin, A. B., & Tsiganok, L. P. (2009). [Ionic Associates $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ with Triphenylmethane Dyes in the Sorption-Colorimetric and Visual Test-Determination of Silicon]. *Metody Ob'ekty Khim. Anal. – Methods Objects Chem. Anal.*, 4(1), 18–22 (in Russian).
- [21] Dejaegher, B., Bloomfield, M. S., Smeyers-Verbeke, J., & Vander Heyden, Y. (2008). Validation of a fluorimetric assay for 4-aminophenol in paracetamol formulations. *Talanta*, 75(1–2), 258–265. doi: [10.1016/j.talanta.2007.11.029](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.029)
- [22] Kristian, G. (2009). [*Analytical Chemistry* (Vol. 1)]. Moscow, Russian Federation: Binom (in Russian).
- [23] European Pharmacopeia (6th ed.) (2007). European Directorate for the Quality of Medicines (EDQM). Council of Europe, Strasbourg Cedex, France.