

УДК 535.37:546.65:541.183

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛПАРАБЕНА В КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРА Tb(III) - 2,2' -ДИПИРИДИЛ

С.В Бельтюкова, доктор химических наук, профессор, E-mail: onahtan@mail.ru

Е.В. Малинка, кандидат химических наук, доцент

Е.О. Ливенцова, кандидат химических наук, доцент

кафедра пищевой химии

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039

Аннотация. В качестве люминесцентного сенсора для определения метилпарабена предложено использовать комплекс тербий (III)-2,2'-дипиридил. Изучены люминесцентные свойства комплекса иона Tb(III) с 2,2'-дипиридилем и метилпарабеном в твёрдом слое сорбента: спектры поглощения, люминесценции, возбуждения, триплетные уровни лигандов. Установлено, что в комплексе осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида, что обуславливает интенсивную люминесценцию последнего. Выбраны оптимальные условия комплексобразования: оптимальные концентрации растворов – хлорида тербия (III), дипиридила, метилпарабена. Разработана методика прямого люминесцентного определения метилпарабена в средствах для снятия макияжа по сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III).

Ключевые слова: метилпарабен, люминесценция, ион тербия (III), 2,2' –дипиридил.

ВИЗНАЧЕННЯ МЕТИЛПАРАБЕНУ У КОСМЕТИЧНИХ ЗАСОБАХ З ВИКОРИСТАННЯМ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРУ Tb(III) - 2,2' –ДИПИРИДИЛ

С.В Бельтюкова, доктор хімічних наук, професор, E-mail: onahtan@mail.ru

О.В. Малинка, кандидат хімічних наук, доцент

О.О. Лівенцова, кандидат хімічних наук, доцент

Кафедра харчової хімії

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, м. Одеса, Україна, 65039

Анотація. В якості люмінесцентного сенсора для визначення метилпарабена запропоновано використати комплекс тербій (III)-2,2'-дипиридил. Вивчено люмінесцентні властивості комплексу іона Tb(III) з 2,2'-дипиридилем і метилпарабеном в твердому шарі сорбенту: спектри поглинання, люмінесценції, збудження, триплетні рівні лігандів. Встановлено, що в комплексі здійснюється ефективне перенесення енергії збудження від ліганду до іону лантанида, що обумовлює інтенсивну люмінесценцію останнього. Вибрані оптимальні умови комплексоутворення: оптимальні концентрації розчинів хлориду тербій (III), дипиридилу, метилпарабену. Розроблено методику прямого люмінесцентного визначення метилпарабену в засобах для зняття макіяжу по сенсibilізованій люмінесценції іона Tb(III).

Ключові слова: метилпарабен, люмінесценція, іон тербій (III), 2,2'-дипиридил.

Copyright © 2015 by author and the journal "Food Science and Technology".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



DOI: <http://dx.doi.org/10.15673/fst.v10i3.178>

Введение

Огромный ассортимент современных косметических средств, предполагает увеличение сроков их хранения и реализации, что невозможно без применения консервантов и антимикробных веществ. Как правило, в качестве консервантов в косметической промышленности применяются сложные эфиры (метилловый, этиловый, пропиловый и бутиловый) парагидроксibenзойной кислоты (п-ГБК) – парабены. Парабены по консервирующему действию значительно превосходят свободную кислоту, кроме того эфиры не диссоциируют и их антимикробная активность не зависит от кислотности среды. Механизм антимикробного действия эфиров п-ГБК основан на торможении роста ми-

кробов путём воздействия на клеточные мембраны. Эти вещества эффективны при действии на стафилококки и дрожжевые грибы (эффективность возрастает от метилового эфира к бутиловому). Содержание парабенов в готовой продукции обычно составляет 0,5 – 1 % [1-2].

Постановка проблемы. Литературный обзор.

При гигиенической оценке консервантов основным критерием является их воздействие на микроорганизмы. Механизм антимикробной активности связан с торможением важных ферментных систем, причём эти процессы у человека и микроорганизмов во многом схожи. Поэтому вещества, подавляющие активность ферментов и развитие бактерий, могут оказывать вредное влияние и на чело-

веческий организм. Известно, что парабены обладают эстрогенной, а некоторые из них мутагенной активностью. В этой связи аналитический контроль за содержанием парабенов является актуальным. В данной работе представлены результаты по изучению возможности определения метилпарабена (МП) с использованием люминесцентного сенсора Tb(III) – 2,2'-дипиридил (Дип) и оптимизации аналитического сигнала сенсора для сорбционно-люминесцентного определения МП.

Для определения парабенов используют высокоэффективную жидкостную хроматографию со спектрофотометрическим или люминесцентным детектированием [3-6], мицеллярную тонкослойную хроматографию [7], метод капиллярного зонного электрофореза [8], а также сочетание жидкостного микроэкстракционного концентрирования и газохроматографического определения парабенов в форме ацетилпроизводных [9]. Обзор литературы по методам определения парабенов приведен в [10].

Основная часть

Явления усиления или тушения эмиссии лантанидных люминесцентных сенсоров различными аналитами открывают новые возможности высокочувствительного определения соединений, не способных самостоятельно сенсублизировать 4f-люминесценцию.

Цель данного исследования – изучение возможности определения метилпарабена в косметических средствах с использованием люминесцентного сенсора Tb(III)-2,2' -дипиридил.

Задачи исследования: выбор новой аналитической формы на основе сорбатов комплексов ионов лантанидов (III); выбор сорбентов, пригодных для твердофазного люминесцентного определения метилпарабена; изучение оптимальных условий сорбции и спектрально-люминесцентных характеристик (спектров поглощения, люминесценции, возбуждения, триплетных уровней лигандов, квантовых выходов люминесценции, времени жизни возбужденного состояния) растворов и сорбатов комплексов; выбор оптимальных условий комплексообразования; разработка высокочувствительной методики обнаружения и количественного определения метилпарабена в косметических средствах.

Методы исследования. Хлорид Tb(III) готовили растворением его высокочистого оксида (99,98 %) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением ее избытка упариванием. Концентрацию лантанида устанавливали комплексонометрическим титрованием. Раствор метилпарабена готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Раствор 2,2'-дипиридила готовили растворением точной навески в этаноле.

Спектры люминесценции и возбуждения иона тербия (III) регистрировали в области 530–650 нм с помощью спектрометра ИСП-51 с фотоэлект-

рической приставкой ФЕП-1, спектрофлуориметров Cary Eclipse "Varian" (Австралия) (с ксеноновой лампой 150-W), FluoroLog 3-22, "Horiba Jobin Yvon" (Франция) (безозоновая Хе-лампа 450-W), СДЛ-2 (ЛЮМО). Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC Shimadzu (Япония). Значения pH растворов измеряли с помощью pH-метра ОР-211/1 Radelkis (Венгрия) со стеклянным электродом. Необходимые значения pH создавали в растворе с помощью уротропина.

Результаты исследования и их обсуждение. Метилпарабен (МП) – метиловый эфир парагидроксibenзойной кислоты подавляет рост грамположительных, грамотрицательных бактерий и плесневых грибов. МП лучше других эфиров парагидроксibenзойной кислоты растворяется в воде, но менее эффективен в антибактериальных целях. В основном применяется в комбинации с другими консервантами (например, феноксиэтанолом и имидазолидинмочевинной).

В спектрах поглощения бензолкарбонных кислот и их эфиров наблюдаются полосы поглощения, обусловленные π^* -переходами. В спектре поглощения МП имеется коротковолновая полоса с максимумом при 257 нм. Метилпарабен не образует комплексов с ионами лантанидов и люминесценция Tb(III) в присутствии МП в растворе не обнаруживается, что может быть связано с более низкой величиной энергии триплетного уровня метилпарабена ($E_T = 19450 \text{ см}^{-1}$) по сравнению со значением энергии резонансного уровня иона Tb(III) ($E_T = 20500 \text{ см}^{-1}$).

Согласно литературным данным [11] в последние годы широко используются люминесцентные свойства лантанидных люминесцентных сенсоров для определения ряда лигандов неорганической и органической природы, не вступающих во взаимодействие с химическим сенсором, но вызывающих увеличение его интенсивности излучения или тушения люминесценции.

В качестве такого сенсора нами был выбран комплекс Tb(III)-2,2' –дипиридил, в котором наблюдается интенсивная люминесценция иона Tb(III) [12].

Величина энергии триплетного уровня Дип ($E_T = 20550 \text{ см}^{-1}$) близка к значению энергии резонансного уровня иона Tb(III) ($E_T = 20500 \text{ см}^{-1}$) и в этом случае возможен внутримолекулярный перенос энергии с триплетного уровня Дип к излучательному уровню иона тербия, что вызывает снижение безызлучательных потерь энергии возбуждения и интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) иона Tb(III) возрастает. Экспериментально установлено, что $I_{\text{люм}}$ сенсора Tb(III) – Дип значительно возрастает в присутствии МП.

Известно, что энергия возбуждения от лиганда более эффективно передается на ионы лантанидов, которые закреплены на твердой фазе сорбента, что приводит к уменьшению безызлучательной потери энергии

возбуждения и более эффективной трансформации энергии возбуждения в энергию излучения. Это, в свою очередь, приводит к снижению границы определения органических лигандов и позволяет повысить избирательность определения.

В этой связи исследование спектроскопических характеристик комплексного соединения иона Tb(III) с 2,2'-дипиридилем в присутствии метилпарабена было проведено в фазе сорбента, что позволило обосновать получение более эффективных люминесцентных сенсорных систем.

В качестве сорбентов были использованы пенополиуретан, цеолит СаА, фосфат алюминия, различные виды силикагеля, ксерогель. Наибольшее значение $I_{\text{люм}}$ сорбата Tb(III) достигалось при использовании в качестве твердой матрицы силикагеля L 100/160 (рис. 1). Увеличение $I_{\text{люм}}$ закрепленного на твердой матрице комплекса Tb(III) обусловлено возрастанием жесткости молекулы и уменьшением вследствие этого внутримолекулярных потерь энергии возбуждения.

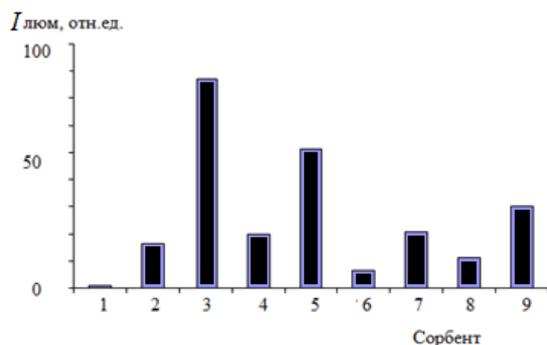


Рис. 1. Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбата комплекса Tb(III) – Дип в присутствии МП от вида сорбента: 1- цеолит СаА; 2 - фосфат алюминия; 3 - силикагель L100/160; 4 - силикагель L100/250; 5 - силикагель L100/400;

6 – ксерогель; 7 – сефадекс G – 50; 8 – сефадекс G – 70; 9 – сефадекс G – 150.

Изучены спектроскопические характеристики сенсора Tb(III)-Дип в присутствии МП на силикагеле L100/160.

В спектре люминесценции комплекса Tb(III)-Дип наблюдаются полосы, соответствующие энергетическим переходам иона Tb(III): $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (487,5 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (585 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 нм). Наибольшей интенсивностью обладает полоса, соответствующая переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ с максимумом люминесценции при $\lambda = 545$ нм. В присутствии МП $I_{\text{люм}}$ этой полосы возрастает в несколько раз (рис. 2).

В спектре возбуждения сорбата комплекса Tb(III)-Дип присутствует широкая полоса люминесценции с максимумом 300 – 320 нм (рис. 3). В присутствии МП характер спектра не изменяется, но интенсивность полосы возрастает.

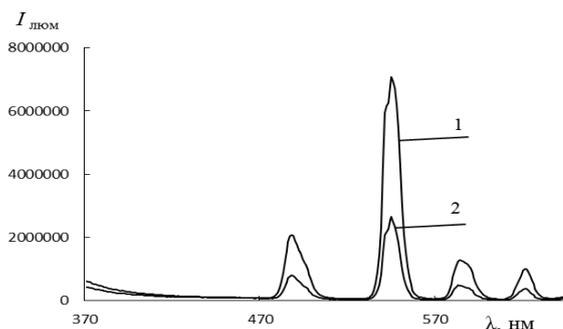


Рис. 2. Спектры люминесценции сорбата комплекса Tb(III) – Дип в присутствии (1) и в отсутствие МП (2)

Данное увеличение $I_{\text{люм}}$ спектров возбуждения и люминесценции можно объяснить тем, что МП вытесняет молекулы воды из внутренней координационной сферы комплекса Tb-Дип, тем самым уменьшая их воздействие на возбужденные молекулы лантанида и снижая эффект тушения люминесценции. Подтверждением этого являются времена жизни, рассчитанные нами для комплекса Tb(III)-Дип в отсутствие и в присутствии МП, которые составили 0,76 мс и 0,93 мс, соответственно. Кривые затухания люминесценции приведены на рис. 4, возрастание времени жизни люминесценции в присутствии МП свидетельствует об уменьшении безызлучательной дезактивации энергии возбуждения.

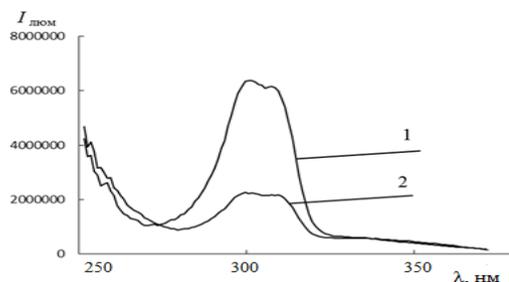


Рис. 3. Спектры возбуждения сорбата комплекса Tb(III) – Дип в присутствии (1) и в отсутствие МП (2)

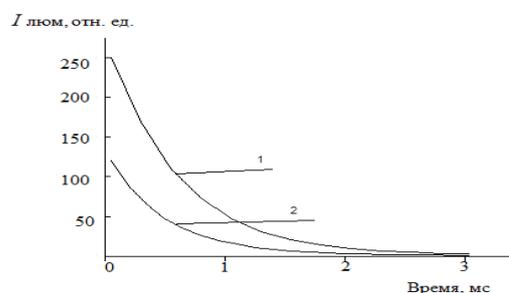


Рис. 4. Кривые затухания люминесценции сорбата комплекса Tb(III)-Дип в присутствии (1) и в отсутствие МП (2)

Установлены оптимальные условия люминесценции сорбата комплекса. Максимум люминесценции сорбата при сорбции из раствора наблюда-

ється при рН 6,5–7,0, которое создавали добавлением раствора уротропина с массовой долей 40 %. Наибольшая $I_{\text{люм}}$ сорбата наблюдается при содержании Tb(III) – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 5), Дип – $1,5 \cdot 10^{-2}$ % (рис. 6), и содержании МП – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 7), соответственно.

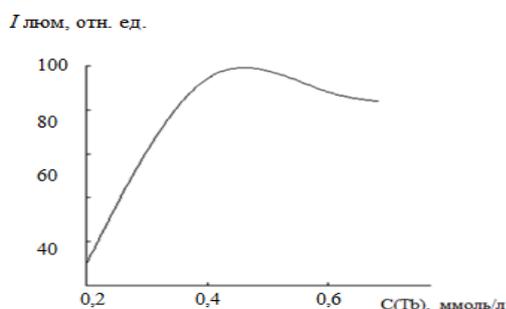


Рис. 5. Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбата комплекса Tb(III)-Дип-МП от концентрации Tb(III)

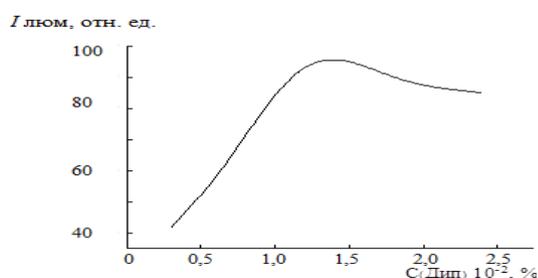


Рис. 6. Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбата комплекса Tb(III)-Дип-МП от концентрации Дип

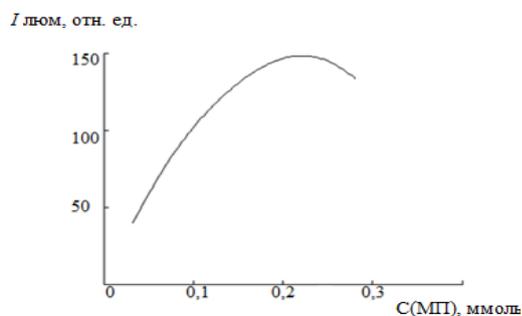


Рис. 7. Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбата комплекса Tb(III)-Дип-МП от концентрации МП

Интенсивность люминесценции сорбата зависит от времени сорбции. Для получения максимальной $I_{\text{люм}}$ сорбата достаточно проводить сорб-

цию в течение 15 мин. При дальнейшем увеличении времени сорбции $I_{\text{люм}}$ несколько уменьшается. Изучение влияния температуры и времени высушивания сорбатов показало, что наибольшая $I_{\text{люм}}$ достигается при высушивании сорбатов в течении 10 мин при температуре 80–100 °С.

Люминесцентный сенсор Tb(III)-Дип-МП использован в качестве новой аналитической формы для определения метилпарабена. На основании проведенных исследований разработана методика определения метилпарабена в косметических средствах для снятия макияжа с помощью твердофазной люминесцентной спектроскопии.

Методика определения: аликвотную часть анализируемой пробы (1 см^3) разбавляли дистиллированной водой до 10 см^3 . В три пробирки помещали по 70 мг силикагеля, добавляли по $0,2 \text{ см}^3$ разбавленного анализируемого раствора, в две из них добавляли стандартный раствор МП в таком количестве, чтобы $I_{\text{люм}}$ пробы возросла в 2 и 3-4 раза соответственно. Затем во все три пробирки добавляли по $0,2 \text{ см}^3$ раствора хлорида тербия $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, $0,2 \text{ см}^3$ раствора Дип с массовой долей 0,3 %, $0,2 \text{ см}^3$ раствора уротропина с массовой долей 40 % и дистиллированную воду до 5 см^3 . Сорбцию проводили при перемешивании в течение 15 мин. Затем сорбент отфильтровывали и высушивали при температуре 90 °С в течение 10 мин. Интенсивность люминесценции сорбата Tb(III) измеряли при $\lambda_{\text{люм}} = 545 \text{ нм}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$). Параллельно готовили раствор контрольной пробы, которая содержит все компоненты, кроме МП. Содержание МП рассчитывали методом добавок.

$$C_x = C_{\text{доб}} I_x / (I_{x+\text{доб}} - I_x), \quad (1)$$

где C_x – концентрация МП в анализируемой пробе; $C_{\text{доб}}$ – концентрация стандартного раствора МП, мкг/см³; I_x – интенсивность люминесценции анализируемой пробы; $I_{x+\text{доб}}$ – интенсивность люминесценции анализируемой пробы с добавкой стандартного раствора МП.

Результаты определения МП в средствах для снятия макияжа приведены в таблице. Точность и воспроизводимость определения проверена методом статистической обработки результатов определения. При $n = 5$ и $P = 0,95$ величина относительного стандартного отклонения (S_r) составляет не более 7 %. Предел обнаружения МП, рассчитанный по 3 δ критерию составил $1,0 \text{ мкг/см}^3$.

Таблица 1 – Результаты определения МП в средствах для снятия макияжа ($n=5$, $P=0,95$)

Объект анализа (средство для снятия макияжа с глаз)	Введено мкг/см ³	Найдено в пробе с добавкой (мкг/см ³)	Найдено в пробе (мкг/см ³)	S_r
«Expert Eyes», Maybelline	5,0	11,0	$6,0 \pm 0,36$	0,06
	10,0	16,5	$6,5 \pm 0,45$	0,07
«Eye Makeup Remover», Ahava	2,0	4,5	$2,5 \pm 0,15$	0,06
	4,0	6,0	$2,0 \pm 0,12$	0,06

Как видно из таблицы, содержание метилпарабена в анализируемых пробах косметических средств составило от $(2,0 \pm 0,12)$ мкг/см³ («Eye Makeup Remover», Ahava) до $(6,5 \pm 0,45)$ мкг/см³ («Expert Eyes», Maybelline), соответственно.

Выводы

Изучены люминесцентные свойства комплекса иона Tb(III) с 2,2'-дипиридилом и метилпарабеном в твёрдом слое сорбента. Проанализированы спектры поглощения, люминесценции, возбуждения, триплетные уровни лигандов. Установлено, что в комплексе осуществляется эффективный пе-

ренос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида, что обуславливает интенсивную люминесценцию последнего. Выбраны оптимальные условия комплексообразования: оптимальные концентрации растворов - хлорида тербия (III), дипиридила, метилпарабена. Показана возможность прямого люминесцентного определения метилпарабена в средствах для снятия макияжа по сенсibilизированной люминесценции иона Tb(III). Предложенная методика является простой, экспрессной, не требующей трудоемкой пробоподготовки, может быть применена в аналитической практике.

Список литературы:

1. Легин, Г.Я. Консервация косметических изделий и эффективные современные консерванты [Текст] / Г.Я. Легин, Н.М. Шехтман, В.М. Андреев // Хим. фарм. журн. – 1983. – Вып. 3. С. 1–36.
2. Росивал Л. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах: перевод с немецкого [Текст] / Л. Росивал, Р. Энгст, А.Соколай – М.: Лёгкая и пищевая пром.-сть, 1982. – 264 с.
3. Milojevic Z. High-performance liquid chromatographic method for the assay of dexamethasone and xylometazoline in nasal drops containing methyl p-hydroxybenzoate / Z. Milojevic, D. Agbaba, S. Eric and etc. // J. Chromatogr. A. – 2002. – Vol. 949(1–2) – P.79–82.
4. Giovannandrea R. Di. Determination of ethyl-p-hydroxybenzoate in sow pancreatic juice by reversed-phase high-performance liquid chromatography / R. Di. Giovannandrea, Diana L., Friori M. and etc. // J. Chromatogr. B. – 2001. – Vol. 751(1) – P. 365–369.
5. Saad B. Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high-performance liquid chromatography / B. Saad, Md. Bari, M. Saleh // J. Chromatography A. – 2005. – V. 1037. – P. 393–397.
6. Borremans M. Validation of HPLC analysis of 2-phenoxyethanol, 1-phenoxypropan-2-ol, methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl 4-hydroxybenzoate (parabens) in cosmetic products, with emphasis on decision limit and detection capability / M. Borremans, P. Roos, J. V. Loco, L. Goeyens // Chromatographia. – Vol. 59 (1). – 2004. – P. 47–53.
7. Логинава Л.П. Контроль содержания п-гидроксibenзойной кислоты и парабенов в косметических средствах методом микрослойной тонкослойной хроматографии / Л.П. Логинава, Д.В. Евдокименко, А.Ю. Куликов, А.Н. Лавренченко // Вісник Харків. нац. ун-ту. – 2006. – № 731, вип. 14(37). – С. 127 – 134.
8. Куракина В.С. Определение парабенов в косметической продукции методом капиллярного зонного электрофореза / В.С. Куракина, О.М. Медведева, С.Г. Дмитриенко, О.А. Шпигун О.А // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 124 – 130.
9. Никифорова А.В. Сочетание жидкостного микроэкстракционного концентрирования и газохроматографического определения парабенов в форме ацетилпроизводных / А.В. Никифорова, В.М. Левчик, М.Ф. Зуй // Укр. хим. журн. – 2015. – № 5-6. – Т. 81. – С. 89–94.
10. Ливенцова Е.О. Парабены: свойства, применение, методы определения // Харчова наука і технологія. – 2015. – т.9, №4. – С. 44 – 50.
11. Александрова Д. И. Люминесцентное определение цитратов бутамина и аргинина с использованием комплексного соединения Еи(III) с хлортетрациклином / Д.И. Александрова, Е.О. Витюкова, А.В. Егорова, Ю.В. Скрипинец // Вестник Одесского национального университета. Химия. – 2007. – Т. 12, №01-02. – С. 162 – 170.
12. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов – К.: Наукова думка, 1989. – 255 С.

DETERMINATION OF METHYLPARABEN IN COSMETIC PRODUCTS USING A LUMINESCENT SENSOR Tb (III) - 2,2' - DIPYRIDYL

S.V. Belyukova, professor, doctor of chemical sciences, E-mail: onahtan@mail.ru

E.V. Malinka, associate professor, candidate of chemical sciences

E.O Liventsova, associate professor, candidate of chemical sciences

Odessa National Academy of Food Technologies, 112 Kanatnaya Str., 65039, Odessa, Ukraine

Abstract. Tb(III)-2,2'dipyridyl complex is offered to be used as a luminescent sensor for methylparaben determination. The luminescent properties of the complex of Tb(III) ion with 2,2'-dipyridil and methylparaben in a solid layer of sorbent were studied: absorption spectra, luminescence, excitation, the triplet levels of the ligands. It is established that the complex is efficient transfer of excitation energy from the ligand to the lanthanide ion, resulting in intense luminescence of the latter. The optimal conditions of complex formation were selected: the optimal concentration of solutions of terbium chloride (III), dipyridyl, methylparaben. The method of direct fluorescent determination of methylparaben in the means for removing makeup on the sensitized luminescence of ion Tb(III) was developed.

The detection limit of methylparaben in means for removing makeup is $2,7 \cdot 10^{-3}$ mg/sm³. This method advantageously differs from existing by absence of toxic reagents, expensive equipment, by short duration of analysis, allows to carry out rapid skirting of different cosmetic products.

Keywords: a methylparaben, luminescence, ion of terbium (III), 2,2'-dipyridyl

References

1. Legin, GYa, Shekhtman NM, Andreev VM. Konservatsiya kosmeticheskikh izdelij i ehffektivnye sovremennye konservanty. *Khim. farm. zhurn.* 1983; (3):1–36.
2. Rosival L, Ehngst R, Sokolaj A. Postoronnie veshhestva i pishhevye dobavki v produktakh: perevod s nemetskogo. Moscow: Lyogkaya i pishhevaya promyshlennost; 1982.
3. Milojevic Z, Agbaba D, Eric S et al. High-performance liquid chromatographic method for the assay of dexamethasone and xylometazoline in nasal drops containing methyl p-hydroxybenzoate. *J. Chromatogr. A.* 2002 Mar; 949 (1-2): 79-82.
4. Giovannandrea RDi, Diana L, Friori M and etc. Determination of ethyl-p-hydroxybenzoate in sow pancreatic juice by reversedphase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B.* 2001 Feb; 751(1): 365- 369.
5. Saad B, Bari Md, Saleh M. Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high- performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* 2005 May; 1037(1-2): 393–397.
6. Borremans M, Roos P, Loco JV, Goeyens L. Validation of HPLC analysis of 2-phenoxyethanol, 1-phenoxypropan-2-ol, methyl, ethyl, propyl, butyl and benzyl 4-hydroxybenzoate (parabens) in cosmetic products, with emphasis on decision limit and detection capability. *Chromatographia.* 2004; 59 (1): 47-53.
7. Loginova LP, Evdokimenko DV, Kulikov AYU, Lavrenchenko AN. Kontrol sodержaniya n-gidroksibenzoynoy kisloty i parabenov v kosmeticheskikh sredstvakh metodom mitsellyarnoy tonkosloynoy hromatografii. *Visnik Harkiv. nats. un-tu.* 2006; 731(14): 127-134.
8. Kurakina VS, Medvedeva OM, Dmitrienko SG, Shpigun OA. Opredelenie parabenov v kosmeticheskoy produktsii metodom kapillyarnogo zonnogo ehlektroforeza. *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya.* 2004; 2(45): 124 -130.
9. Nikiforova AV, Levchik VM, Zuj MF. Sochetanie zhidkostnogo mikroehkstraktsionnogo kontsentrirovaniya i gazokhromatograficheskogo opredeleniya parabenov v forme atsetilproduzvodnykh. *Ukr. khim. zhurn.* 2015; 5-6 (81): 89-94.
10. Liventsova EO. Parabeny : svoystva, primenenie, metody opredeleniya. *Kharchova nauka i tekhnologiya.* 2015; 4 (9): 44 – 50.
11. Aleksandrova DI, Vityukova EO, Egorova AV, Skripinets YuV. Lyuminestsentnoe opredelenie tsitratov butamirata i arginina s ispol'zovaniem kompleksnogo soedineniya Ei(III) s khlortetratsiklinom. *Vestnik Odesskogo natsional'nogo universiteta. KHimiya.* 2007; 1-2 (12): 162 – 170.
12. Poluehktov NS, Kononenko LI, Efryushina NP, Bel'tyukova SV. Spektrofotometricheskie i lyuminestsentnye metody opredeleniya lantanoidov. *Kyiv: Naukova dumka;* 1989.

Отримано в редакцію 23.05.2016

Прийнято до друку 21.07. 2016