Хіміко-аналітичні властивості сульфофталеїнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17х8 та використання їх в аналізі харчових об'єктів

Є.Є. Костенко

Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська 68, 01033 Київ, Україна, e-mail: kee@nuft.edu.ua

Надійшла: 7 грудня 2010 р./ Прийнята до друку: 14 грудня 2010 р.

Установлены условия иммобилизации сульфофталеиновых красителей на поверхности анионита АВ-17х8. Изучено взаимодействие Cu (II), Pb (II), Zn (II), Hg (II), Fe (III), Sn (IV), Zr (IV), Ti (IV) с полученными твердофазными реагентами. Определены: оптимальные условия реакций, количественные характеристики состава и прочности образующихся на поверхности комплексов; показатели эффективности анионообменников с иммобилизованными сульфофталеиновыми красителями. Разработан ряд новых твердофазно-спектрофотометрических методик для определения ионов металлов в пищевых объектах.

E.E. KOSTENKO. THE ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF THE IMMOBILIZATION SULPHOPHTALEIN DYES AT THE SURFACE ANIONITE AB-17x8 AND THEIR USING IN ANALYSIS OF FOOD OBJECTS. The conditions of the immobilization sulphophtalein dyes at the surface anionite AB-17□8 were found. The interaction of Cu (II), Pb (II), Zn (II), Hg (II), Fe (III), Sn (IV), Zr (IV), Ti (IV) with the surface regents was studied. The optimum conditions of the reactions, quantitative characteristics of the composition and the surface compounds stability; the effective dates of the surface anionite with the immobilization sulphophalein dyes have been obtained. A new solid-phase spectrophotometric procedures was developed for determination of the metal iones in the food objects.

Ключові слова: сорбционно-спектрофотометрическое определение ионов металлов, иммобилизованные сульфофталеиновые красители**.**
Key words: the solid-phase spectrophotometric definition of the metal iones, the immobilization sulphophalein dyes.

Нині екологічно чиста харчова продукція виробляється як на харчових підприємствах, так і у великій кількості фермерських господарств. Тому контроль якості цієї продукції повинен проводитись на місцях виробником або районними СЕС.

Через значне зростання собівартості аналізу при застосуванні високочутливих та селективних методів визначення іонів металів (наприклад, ICPMS), які відсутні в лабораторіях харчових підприємств і районних СЕС, більшість лабораторій контролю якості широко використовують прості та надійні фотометричні та атомно-абсорбційні методи. Тому наукове обґрунтування і розробка комбінованого спектрофотометричного забезпечення екологічного контролю харчових продуктів на вміст нормованих речовин на рівні 0,1−0,5 ГДК і нижче є актуальною задачею аналітичної хімії.

Комбінування методу селективного концентрування іонів металів за допомогою сульфофталеїнових барвників (ксиленоловий оранжевий, метилтимоловий синій, пірокатехіновий фіолетовий, еріохромціанін R, хромазурол S) [1-3], іммобілізованих на полімерних іонообмінниках, з їх наступним визначенням у фазі сорбенту методом твердофазної спектрофотомерії дозволяє вирішити проблеми недостатньої чутливості методу фотометричного визначення іонів металів-токсикантів і одержувати концентрат визначуваних елементів безпосередньо у місці пробовідбору. Прозорість зернят дозволяє вимірювати світлопоглинання аналітичної форми безпосередньо у фазі іонообмінника, обминаючи стадію реекстракції або десорбції. Це значно скорочує час проведення експерименту, підвищує ступінь концентрування і зменшує можливість додаткового забруднення аналіту та втрати його.

Аналіз даних літератури свідчить, що для отримання аналітичної форми, зазвичай, використовують сорбційне концентрування іонів металів хелатоутворювальними смолами, чи їх попереднє оброблення значним надлишком органічного реагенту із наступним вилученням продукту реакції у фазу іонообміника за рахунок утворення іонних асоціатів. Такий підхід малопридатний для використання в аналізі харчових

© Є.Є. Костенко

продуктів та об′єктів навколишнього середовища і має суттєві кінетичні обмеження. Тому розробка нових твердофазних аналітичних реагентів (ТФР) на основі іонообмінників, що поєднують в собі властивості селективних сорбентів та хромофорних реагентів, є актуальною.

У літературі є окремі відомості щодо аналітичного застосування згаданих сульфофталеїнових барвників, іммобілізованих на іонообмінниках [4-14], але систематичне дослідження хіміко-аналітичних властивостей таких гетерофазних реагентів не проводилось. Тому метою даної роботи стало дослідження: іммобілізації сульфофталеїнових барвників на АВ-17×8, хіміко-аналітичних характеристик отриманих гетерофазних реагентів і аналітичне застосування їх для твердофазно-спектрофотометричного визначення Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe (III), Hg(II), Cd(II), Sn(IV) Zr(IV), Ti(IV) у харчових об'єктах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Реагенти.

Вихідні 0,1 моль/дм^3 розчини солей Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe (III), Hg(II), Cd(II), Sn(IV) Zr(IV), Ti(IV) готували розчиненням наважок: $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ (х.ч.), Zn^0 і Cd^0 (ос.ч.) у 0,1 і 1,0 моль/см^3 H_2SO_4; $Pb(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$, $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5 H_2O$ (х.ч) у 0,1 моль/см^3 HNO_3 [15]; Sn ^{0} [16], Ti^0 (ос.ч.), $ZrCl_4$ (х.ч) у НС1 (ос.ч.) + H_2O_2, 0,02 і 5,0 моль/дм^3 НС1. Стандартизацію проводили: йодометрично (Cu) [17], комплексонометрично (Pb) [18], (Zn) [19], гравіметрично (Fe) [15], (Zr) [20], перманганатометрично (Fe) [15], меркуриметрично (Hg) [21], броматометрично (Ti) [3].

В роботі використовували ксиленоловий оранжевий (КО), метилтимоловий синій (МТС), пірокатехіновий фіолетовий (ПКФ), хромазурол S (ХАЗ), еріохромціанін R (ЕХЦ), бромпірогаловий червоний (БПЧ) ч.д.а. (Chemapol).

Використовували НС1, HNO_3, NaOH, NaC1 ос.ч (Merk). Водні розчини цитрату калію K_3Cit (0,5 моль/дм^3), аскорбінової кислоти (0,02 моль/дм^3), 0,1 % гідроксиламіну готували з наважок препаратів кваліфікації ч.д.а. Воду очищали, як описано в роботі [22]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Методики експерименту.

В роботі використовували аніонообмінник АВ-17×8 (АВ) з розмірами зерен 0,30 мм, який готували до роботи за рекомендаціями, наведеними у публікаціях [23-29]. Підготовлений АВ-СІ використовували для іммобілізації сульфофталеїнових барвників з водних розчинів. Отримані твердофазні барвники (ТФБ) представляють собою прозорі різнозабарвлені гранули, які при λ = 480-520 нм пропускають до 50 % світла і тривалий час зберігаються під водою в щільно закритій темній склянці.

Стандартизацію аніонообмінників з іммобілізованими сульфофталеїновими барвниками не проводили, оскільки для синтезу їх використовували стандартні іонообмінники і барвники, склад яких визначений ТУ виробника. Крім того, дослідження хіміко-аналітичних властивостей аніонообмінників з іммобілізованими барвниками показали, що для різних партій АВ і барвників кількісні характеристики сорбційних і комплексоутворювальних властивостей іммобілізованих реагентів залишаються незмінними.

Методики вимірювань і обробки результатів.

Сорбцію барвників та іонів металів іонообмінниками з іммобілізованими барвниками вивчали в статичних умовах, контролюючи склад розчину над іонообмінником спектрофотометричним методом (за поглинанням барвника чи комплексу металу з фотометричним реагентом) та методом диференціальної полярографії (за відновленням іонів металу) [19,30-37].

Поглинання світла продуктами, що утворилися у фазі іонообмінника, вимірювали з використанням прийомів твердофазної спектрофотометрії як описано в роботі [6]. Кювету з товщиною поглинаючого шару 0,1 см заповнювали суспензією іонообмінника у дистильованій воді, добиваючись найбільш щільної упаковки зернят сорбенту. Кювету розташовували безпосередньо перед віконцем детектора. Шкалу пропускання встановлювали на відмітку 100%, використовуючи аналогічну кювету з іонообмінником без барвника.

За результатами вивчення кінетики сорбції при різних об‘ємах (25, 50, 100, 300, 500, 800, 1000 см^3) і масі іонообмінника готували серії розчинів зі сталими концентраціями солей металів і pH. За результатами досліджень будували залежності ступеня вилучення (Г%) від pH, часу сорбції та об‘єму розчину.

Константи сорбції сульфофталеїнових барвників (k) обчислювали за рівнянням $k = 1/b \cdot a_{max}$, де b – відрізок, що відсікає пряма, побудована в координатах $[C]/a_i - [C]$, де [C] – рівноважні концентрації відповідних форм барвників, a_i -вміст (моль/г) адсорбованого барвника [38, 39]; a_{max} – максимальна сорбційна ємність (СОЄ) іонообмінників за іммобілізованими барвниками (моль/г). Ступінь вилучення (Г, %) барвників іонообмінниками розраховували за формулою: $Г, \% = (C^0_R - [R^-]) \times 100 / C^0_R$, де C^0_R - загальна концентрація барвника (моль/дм^3), $[R^-]$ – рівноважна концентрація барвника у розчині, моль/дм^3.

Константи сорбції іонів металів обчислено за лінеаризацією ізотерм їх сорбції аналогічно вищевикладеному. Ступінь вилучення (Г, %), коефіцієнт розподілу (D, см^3/г) розраховували за формулами: $Г, \% = (C^0_M - [M^{+z}]) \times 100 / C^0_M$; $D = Г \cdot V / (100 - Г) \cdot m$, де C^0_M - загальна концентрація іонів металу, моль/дм^3 , $[M^{+z}]$ - рівноважна кон-

центрація іонів металу у розчині, моль/дм^3, V – об′єм розчину, дм^3; m – маса сорбенту, г.

Склад, стійкість комплексів металів з барвниками та форму ліганду, що координується до іону металу визначали за методом Бента-Френча [40], використовуючи метод зсуву рівноваги. Для цього готували серії розчинів з C^0_M = const і зростаючою концентрацією іммобілізованого ліганда, а також серії розчинів зі зростаючою концентрацією іонів метала і C^0_R = const та вимірювали оптичну густину твердих фаз, як це описано в роботі [41]. Будували залежності

lg $A_i/(A_{max}–A_i)$ — lg $[H_mR]$ (або lg $[M^{+z}]$) і за tg α знаходили кількість координованих молекул ліганда або іонів металу.

Хімічні форми металів у розчині при заданому значенні pH знаходили за значеннями констант стійкості гідроксокомплексів металів [42].

Константа сорбції металу (k) дорівнює константі рівноваги реакції взаємодії іонів металів з іммобілізованими на АВ сульфофталеїновими барвниками, що відбувається за схемою (1):

$$M + \overline{R} \leftrightarrow \overline{M-R}, \qquad (1)$$

де: M – іони металу в розчині (M^{z+} і його гідроксокомплекси), $\overline{R}$ - іммобілізований на аніонообміннику барвник; $\overline{M-R}$ - металокомплекс у фазі іонообмінника.

Для визначення кількості протонів, що входять з лігандом до складу комплексу, готували серію розчинів, у яких C^0_M була сталою а значення pH змінювались, і використовували іоніт з однією й тією ж концентрацією іммобілізованого реагенту C^0_R. За результатами вимірювання оптичної густини твердої фази будували графік залежності lg $(A – A_R)/(A_{max}–A)^2$ від pH, і за tg α цієї залежності визначали кількість протонів, що відщеплюється від ліганда в наслідок комплексоутворення за реакцією:

$$M(OH)_n^{z-n} + \overline{H_mR} \leftrightarrow \overline{M\,H_{m-x}R} + (x-n)H^+ + n\,H_2O. \qquad (2)$$

Коефіцієнт *n* знаходили за кількістю гідроксогруп у хімічній формі металу, що переважає в розчині при заданому значенні pH, у відповідності з константами стійкості гідроксокомплексів металів [40]. Коєфіцієнт *m*, тобто кількість протонів у переважаючій протолітичній формі іммобілізованого барвника при заданому значенні pH, знаходили за літературними даними про протонування відповідних хелатоутворюючих груп у хелатоутворюючих іонітах [43-45] (до речі, їх константи протонування близькі до констант протонування цих же груп у розчині).

Константа стійкості (β) металокомплексу, що утворюється у фазі іонообмінника, відповідає ЗДМ реакції:

$$M^{z+} + \overline{H_{m-x}R} \leftrightarrow \overline{M\,H_{m-x}R}, \qquad (3)$$

і може бути обчислена за рівнянням (4):

$$\beta = \frac{\overline{[M\,H_{m-x}R]}}{[M^{z+}]\cdot\overline{[H_{m-x}R]}} \qquad (4)$$

де: $[M^{z+}]$ – рівноважна концентрація іонів металу в розчині в оптимальних умовах сорбції (моль/дм^3), обчислена з урахуванням гідролізу за рівнянням $[M^{z+}]= C^0_M/\Phi$, де Ф – функція Фроneуса, $\Phi = 1 + \Sigma\,\beta_i^{OH}\cdot[OH^-]^i$; β_i^{OH} – константа стійкості *i*-того гідроксокомплексу в розчині [40]; $[\overline{M\,H_{m-x}R}]$ – рівноважна концентрація комплексу у фазі іоніту, моль/г, що дорівнює параметру ізотерми $a_i = (C^0_M - [M^{+z}])\cdot V / m_c$; $\overline{[H_{m-x}R]}$ – концентрація відповідної протолітичної форми іммобілізованого барвника в оптимальних умовах сорбції, моль/г, яку обчислювали з урахуванням протолітичних рівноваг ФАУ іммобілізованого барвника за формулою

$$\overline{[H_{m-x}R]} = \frac{(a_{max}-a_i)\beta_{H(m-x)}[H^+]^{m-x}}{\sum_{j=0}^{N}\beta_{Hj}[H^+]^j},$$

де β_{Hj}-константа протонізації ФАУ барвника за j-тим ступенем (у розрахунках використовували значення констант дисоціації ФАУ відповідних сульфофталеїнових барвників, введених до складу полімерних комплексоутворювальних сорбентів [43-45]); a_{max} – максимальна сорбційна ємність (СОЄ) модифікованих сорбентів за іонами металу при вказаній ємності за реагентом (моль/г).

Підстановка вказаних величин у рівняння (4) і логарифмування його призводить до рівняння (5), за яким обчислювали константи стійкості для всіх досліджуваних систем:

$$\lg\beta = \lg k + \lg\Phi - \lg\alpha_{(m-x)}, \qquad (5)$$

де $\alpha_{(m-x)} = \frac{\beta_{H(m-x)}[H^+]^{m-x}}{\sum_{j=0}^{N}\beta_{Hj}[H^+]^j}$.

Апаратура.

Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометрами СФ-46 і SPECORD UV VIS. Пропускання гранул іонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 в кюветі з ℓ = 0,1 см при оптимальній довжині хвилі ($\lambda_{опт}$) відносно іонообмінника. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160 зі скляним електродом. Ультразвукову пробопідготовку проводили у відповідності до рекомендацій, викладених у роботі [46], користуючись установкою УП-1 фірми SELMI (акустична потужність 20 Вт/см^2, частота 43 кГц). Полярографічне і атомно-абсорбційне визначення металів виконували за допомогою полярографа ПУ-01 і атомно-абсорбційного спектрометра С-115-М1.

© Є.Є. Костенко

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження іммобілізації барвників.

Спочатку досліджували умови іммобілізації сульфофталеїнових барвників КО, МТС, ПКФ, ЕХЦ, ХАЗ на поверхні АВ-С1. Встановлено, що наявність сульфогруп у молекулах сульфофталеїнових барвників призводить до сорбції їх аніонних форм на поверхні аніонообмінника за схемою:

$$AB\text{-}Cl + H_mR^- \leftrightarrow AB^+\text{-}H_mR \quad + Cl^- \qquad (6)$$

При цьому функціонально-активні угруповання (ФАУ) барвників залишаються вільними для комплексоутворення [47-49]. Оптимальним виявилось використання АВ у хлоридній формі. Іонообмінники, що отримано з OH^--форми менш стабільні у часі, а їх хіміко-аналітичні властивості, в ряді випадків, не збігаються з властивостями барвників у розчині.

Показано, що сорбція барвників залежить від pH і природи кислоти. Найкращі результати отримані для сульфатнокислотних розчинів. Процес дещо уповільнюється з розчинів хлоридної та нітратної кислот. Встановлено, що сульфофталеїнові барвники практично повністю (на $>$ 98 %) сорбуються на АВ в інтервалі pH 2,5 – 5 (рис. 1).

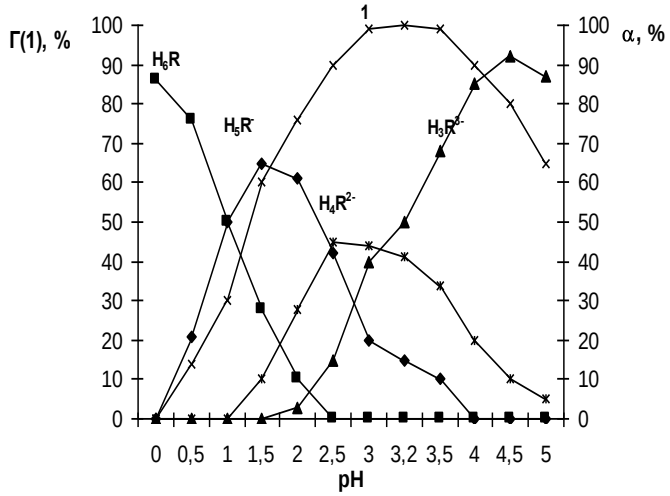

Рис.1. Сорбція КО на АВ (1) та криві розподілу протолітичних форм КО залежно від pH розчину ($C_{ко}$= 4·10^{-5} моль/дм^3, V/m=200 см^3/г, τ = 30 хв., pK_{a1}=1,15; pK_{a2}= 2,58; pK_{a3}=3,23; pK_{a4}= 6,40)

При pH<2,5 утримання барвників на АВ послаблюється. З огляду на це іммобілізацію аналітичних реагентів на АВ проводили в діапазоні 3,0<pH<4,0 з метою досягнення високих ступенів вилучення барвника та його одно- або двохцентрового зв′язування лише за рахунок депротонованих сульфогруп за схемою (6). Дослідження поведінки іонообмінників з іммобілізованими сульфофталеїновими барвниками у органічних розчинниках (етанолі, ацетоні, диметилформаміді, диметилсульфоксиді) показало, що барвники практично не десорбуються ними.

Дані літератури щодо кислотно-основних властивостей окремих хелатоутворювальних іонообмінників з вбудованими фрагментами барвників та модифікованих кремнеземів свідчать про певну схожість умов іонізації функціонально-активних угруповань реагентів у розчині та у твердій фазі (рис. 2). Це дозволяє передбачати хіміко-аналітичні властивості іммобілізованих форм аналітичних реагентів та планувати умови їх застосування для концентрування та визначення іонів металів.

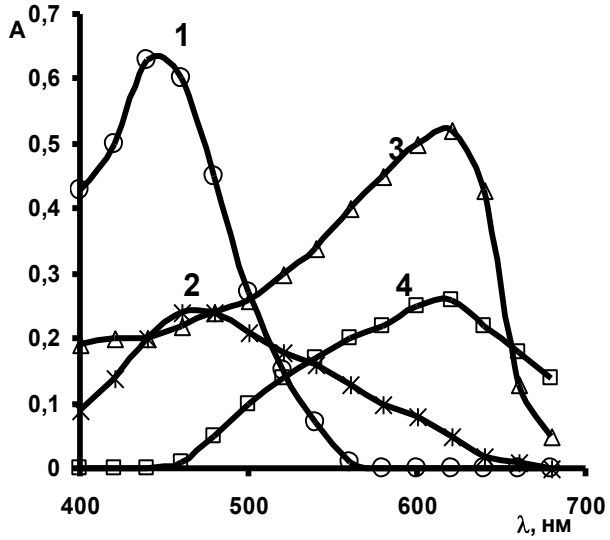

Рис. 2. Спектри світлопоглинання МТС у розчині (1) та у фазі аніонообмінника (2) при pH 2,2 і при pH 7 (криві 3 і 4 відповідно)

Сульфофталеїнові барвники як з органічних, так і з водних розчинів сорбуються АВ-С1 протягом 1-2 годин.

Показано, що короткотривала дія ультразвуку на систему іонообмінник-сульфофталеїновий барвник дозволяє скоротити термін іммобілізації останнього вдвічі [6, 7]. З огляду на дані літератури про дію УЗ на аніоніт можна стверджувати, що прискорення іммобілізації барвників на АВ-С1 під впливом УЗ відбувається за рахунок конформаційних змін в структурі АВ і прискорення масообміну в його порах.

Сорбція барвників іонообмінниками описується ізотермами L – та H – типів (рис. 3, табл. 1), що свідчить про їх високу спорідненість до іонообмінника. Показано, що при іммобілізації сульфофталеїнових барвників не досягається повне зв′язування всіх іонообмінних груп АВ в іонні асоціати, тим не менше, на аніонообміннику сорбція барвників досягає сталої величини.

Постійність значень СОЄ для різних барвників та лінеаризація ізотерм сорбції в координатах Ленгмюра в усьому вивченому інтервалі концентрацій, свідчить про те, що всі центри іммобілізації зв'язані з молекулами барвників за схемою (6).

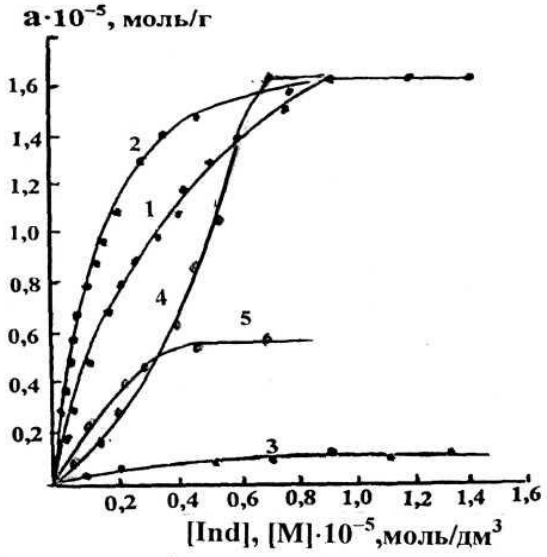

Рис. 3. Ізотерми сорбції ХАЗ на АВ (1), Fe (III) на $\overline{ХАЗ}$ (2), Fe (III) на АВ (3), Sn (IV) на $\overline{ЕХЦ}$ (4), Sn (IV) на АВ (5)

Таблиця 1. Параметри сорбції сульфофталеїнових барвників на АВ-17×8-Cl (Діапазон pH 2,5 – 5; 2,5< $pH_{опт}$< 4,0; P = 0,95, n = 3)

Реагент	Тип ізотерми	$a_{max}\cdot10^{-5}$, моль/г	$k\cdot10^{5}$, $дм^3$/моль
ПКФ	H	1,70±0,10	–
ХАЗ	H	1,67±0,11	–
БПЧ	L	1,58±0,10	3,25
КО	L	1,48±0,12	3,01
МТС	L	1,32±0,14	2,69

Видно, що найбільші значення СОЄ спостерігаються для барвників найменш розгалуженої (ПКФ, ХАЗ) структури, яка дозволяє таким барвникам легко проникати у гідрофобну матрицю АВ до іонообмінних груп. Іммобілізовані барвники десорбуються в розчин дією 2-6 М розчинів сильних кислот і основ. Іонообмінники з іммобілізованими сульфофталеїновими барвниками добре зберігаються під шаром води протягом, принаймні, 6 місяців.

Хіміко-аналітичні властивості твердофазних аналітичних форм на основі сульфофталеїнових барвників

Дослідження взаємодії іонів металів з сульфофталеїновими барвниками, іммобілізованими на аніонообміннику АВ-17×8

Далі досліджували вилучення іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe (III), Hg(II), Cd(II), Sn(IV) Zr(IV), Ti(IV) іонообмінниками з іммобілізованими барвниками.

Металокомплекс барвника у фазі іонообмінника можна одержати двома способами: 1) сорбцією комплексу, утвореного у розчині [14]; 2) взаємодією катіонів металів, що знаходяться у розчині, з барвником, попередньо іммобілізованим на аніоніті. Наші дослідження показали, що сорбція комплексу має кінетичні обмеження можливо через повільну дифузію низькозарядженої та об′ємної комплексної частинки до іонообмінного центру смоли. Тому використовували другий спосіб, який виявився значно ефективнішим.

Дослідження комплексоутворення з іммобілізованими барвниками включало: вивчення залежностей ступеню вилучення від pH, концентрації металу, об‘єму розчину, часу контакту фаз і знаходження оптимальних умов сорбції; побудову ізотерм сорбції; визначення складу та обчислення констант стійкості комплексів, утворених у фазі іоніту; прогнозування селективності сорбційно-спектрофотометричного визначення іонів.

Оптимальні умови вилучення іонів металів з водних розчинів іммобілізованими на АВ сульфофталеїновими барвниками наведено в табл.2.

Вивчення залежностей ступіню вилучення іонів металів від об‘єму розчину і маси сорбенту показало, що у статичних умовах концентрування можливе з V = 50,0 – 500,0 $см^3$ (табл. 2) (при наважці сорбенту $m_c \geq 0,3$ г).

Таблиця 2. Оптимальні умови взаємодії іонів металів з $\overline{H_mR}$ (m_c = 0,3 г, V = 50,0 $см^3$; I = 0,1М)

Система	$pH_{опт}$ у сорбенті	$pH_{опт}$ у розчині	τ, хв.	V_{max},$см^3$
Pb-КО	1-7	5-6	20	500
Pb-ПКФ	1-7	5	20	500
Fe-КО	1-5	1,5	20	500
Fe-ПКФ	5-7	6,0	20	500
Sn-ПКФ	5-7	3-5	20	500
Zr-ХАЗ	3-7	2-5	20	600
Ti-ЕХЦ	1-5	5	20	600

Повнота вилучення іонів металів швидко зростає зі збільшенням pH, досягаючи для деяких металів максимальних значень вже при pH 1 (табл. 2, рис. 4, крива 1). Лише для катіонів, що найбільш схильні до гідролізу, ділянка максимального вилучення металу починалась з більш високих pH.

Подальше збільшення pH для всіх досліджуваних іонів металів призводить до посилення впливу конкурентної реакції утворення $M(OH)_n^{+z-n}$ і тому погіршує вилучення. Показово, що інтервал pH максимального виходу комплексу у фазі іоніту значно ширший, ніж оптимальний діапазон pH комплексоутворення для тих же реагентів у розчині (табл. 2).

Для легкогідролізуючих катіонів досліджено можливість неспецифічної сорбції оксо- та гідроксоаніонів аніонітом, що не містить барвника. За

© Є.Є. Костенко

цих умов спостерігалось часткове вилучення іонів металів: Hg (II) – 13 %; Cd (II) – 16 %; Cu(II) – 8 %; Sn (IV) – 36 %; Ti (IV) – 19 % (рис. 3, криві 3, 5). З порівняння кривих (2) і (3) для Fe (III), (4) і (5) для Sn (IV) видно, що сорбція металу значно посилюється при переході від вихідного аніоніту до аніоніту з іммобілізованим барвником, що відповідає уявленням про комплексоутворення як основну причину сорбції металу на аніоніті з іммобілізованим барвником.

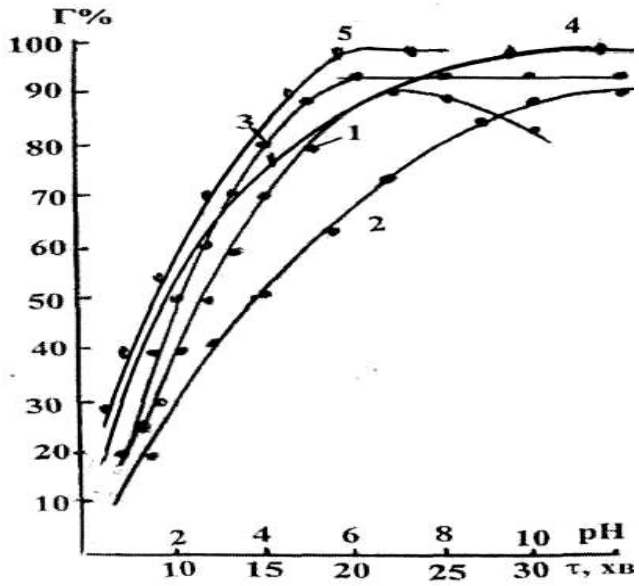

Рис. 4. Залежності сорбції Fe (III) на $\overline{ХАЗ}$ від pH (1)і □ (2,3), Pb (II) на $\overline{МТС}$ від □ (4,5) (**1**-□ = 12 год.; **2** -pH 7; **3** -УЗ 2 с., pH 7; **4**- pH 1, **5-** УЗ 2 с.,m_c=0,3 г, V = 50 см^3, λ=620 нм, □$_{переміш.}$=20 хв.,

Більшість ізотерм сорбції іонів металів на аніонообміннику з іммобілізованим барвником належить до H- і L-типу (рис. 3, табл. 3) [50]. Це свідчить про можливість застосування відповідних іонітів з іммобілізованими барвниками для концентрування іонів металів при їх низькому вмісті у розчині. Вийняток складає сорбція Sn (IV) на АВ з іммобілізованим ЕХЦ; Sn (IV) на КО-АВ; Cd(II) на ПКФ-АВ; Sn (IV) на МТС-АВ, де спостерігаються ізотерми S-типу.

Максимальна ємність іонообмінників з іммобілізованими барвниками за іонами металів у всіх системах близька або практично співпадає з їх ємністю за барвниками (табл. 3). Це свідчить про утворення у фазі сорбенту металокомплексів еквімолярного складу.

Сорбційна рівновага встановлюється при контакті фаз протягом 20 хвилин для більшості систем за вийнятком іонів легкогідролізуючих металів, коли рівновага встановлюється повільніше, протягом 3−12 годин, що створює проблеми при практичному застосуванні іонообмінників з іммобілізованими барвниками. Для подолання цієї проблеми можна застосувати дію ультразвуку (УЗ). Нами показано, що у випадку застосування 2-х секундної дії УЗ у всіх системах термін встановлення сорбційної рівноваги скорочується до 20 хвилин (рис. 4). Ступінь вилучення іонів металів також зростає на 5 – 26%. Наприклад, вилучення іонів Cd (II) на КО-АВ – з 78% до 93%; іонів Zn (II) на КО-АВ – з 76% до 92% [4,6,7]. Це можна пояснити конформаційними змінами в структурі іонообміннників з іммобілізованими барвниками та посиленням масообміну в їх порах. Збільшення ступеня вилучення під впливом УЗ можна пояснити зміною локального оточення центрів зв′язування, при якій більша їх кількість стає доступними для іонів металу, тобто полімерний ланцюг під впливом УЗ набуває конформаційної рухомості.

Враховуючи вищевикладене, можна припустити, що з двох можливих схем сорбції іонів металів на поверхні $\overline{H_mR}$ (специфічна і неспецифічна) переважає перша: за рахунок комплексоутворення з іммобілізованими барвниками.

Порівняння іонообмінників з іммобілізованими барвниками за ефективністю вилучення іонів металів та за максимальною ємністю дозволяє визначити межі їх використання. Встановлено, що ефективність запропонованих іонітів з хромофорними реагентами характеризується високими значеннями коефіцієнтів розподілу особливо після дії УЗ ($D \geq 10^4$, табл. 3, 4) при оптимальних значеннях кислотності середовища.

За цією ознакою досліджувані іони металів поділяються на дві групи: ті, що можна концентрувати та розділяти на модифікованих сорбентах у кислому середовищі (pH 0,5 – 2,5) і у слабко кислому та нейтральному середовищі (pH 3,0 – 7,0) (табл. 5).

Порівняння сорбційних властивостей іонітів з іммобілізованими барвниками за значеннями pH, при яких спостерігається вилучення 50 % іонів металів ($pH_{1/2}$) показало, що вони можуть бути використані як для групового концентрування іонів металів, так і для їх розділення.

Значення $pH_{1/2}$ для вилучення металу у фазу іонообмінника з іммобілізованим барвником зазвичай нижче, ніж pH напівперетворення катіонів металу у комплекс у розчині. Це створює додаткові можливості регулювання селективності визначень за рахунок кислотності при використанні твердофазного реагенту.

Визначення максимальної ємності іонообмінників з іммобілізованими барвниками за іонами металів (табл. 6) дозволило встановити, що для забезпечення ефективного вилучення іонів токсичних металів з розчинів харчових об′єктів або з питної води достатньо, наприклад, 1 кг: $\overline{КО}$, $\overline{ПКФ}$, $\overline{МТС}$, $\overline{ЕХЦ}R$, $\overline{ХАЗ}S$ для концентрування іонів Hg (II) з > 1000,0 Дл води; $\overline{КО}$, $\overline{ПКФ}$, $\overline{МТС}$, $\overline{ЕХЦ}R$, $\overline{ХАЗ}S$ для концентрування іонів Cd (II) з 500,0 Дл води [7], тощо.

Таблиця 3 .Основні параметри сорбції іонів металів на $\overline{H_mR}$ (m_c = 0,3 г)

Система	Тип ізотерм	$a_{max} \cdot 10^{-5}$, моль/г (**M**)	$a_{max} \cdot 10^{-5}$, моль/г (**H_mR**)	Область Генрі $a_{max} \cdot 10^{-5}$, моль/г (**M**)	$k \cdot 10^5$, дм^3/моль	pH	$D \cdot 10^4$, см^3/г
$\overline{Zr-ХАЗ}$	L	1,59	1,67	0 – 1,1	2,56	3 – 9	3,8
$\overline{Ti-ХАЗ}$	H	1,60	1,67	0 – 1,0	–	5 – 9	9,8
$\overline{Sn-ХАЗ}$	H	1,66	1,67	0 – 0,9	–	1 – 9	20
$\overline{Fe-ХАЗ}$	L	1,55	1,67	0 – 1,2	2,30	7,0	1,9
$\overline{Pb-МТС}$	L	1,20	1,32	0 – 0,5	0,94	1 – 7	>30
$\overline{Cu-ХАЗ}$	L	1,40	1,67	0 – 0,7	0,82	6 – 7	1,0
$\overline{Cu-ПКФ}$	L	1,32	1,70	0 – 0,5	0,71	5 – 9	2,6
$\overline{Pb-ДТПМ-БПЧ}$	S	1,32	1,58	0 – 0,5	–	5 – 7	1,9

Таблиця 4. Максимальні значення коефіцієнтів розподілу ($D \cdot 10^4$, см^3/г)при оптимальній кислотності розчину для систем $\overline{M-H_mR}$ (дія УЗ – 2 с.)

M	Реагент	$pH_{опт}$	$D_{max} \cdot 10^4$, см^3/г
Pb (II)	$\overline{КО}$	1,0	16,5
Zn (II)	$\overline{МТС}$	3,0	3,9
Cd (II)	$\overline{КО}$	6,0	1,32
Fe (III)	$\overline{КО}$	1,0	16,5
Sn (IV)	$\overline{ХАЗ}$	1,0	19,8
Zr (IV)	$\overline{КО}$	1,0	16,5

Таблиця 5 .Значення pH розчинів, при яких спостерігається вилучення 50% іонів металів на $\overline{H_mR}$ ($pH_{1/2}$)

M	$\overline{КО}$	$\overline{МТС}$	$\overline{ПКФ}$	$\overline{ЕХЦ}$	$\overline{ХАЗ}$
Cu (II)	0,5	0,25	2,5	0,5	3,0
Pb (II)	0,5	0,5	0,5	5,0	2,0
Zn (II)	3,0	0,5	1,0	–	2,0
Cd (II)	3,0	3,0	4,0	–	2,0
Hg II)	0,5	2,0	1,5	3,5	0,5
Fe (III)	0,5	1,5	4,0	–	2,0
Sn (IV)	0,5	1,5	2,0	0,5	0,5
Zr (IV)	0,3	–	2,0	2,0	1,0
Ti (IV)	–	–	5,0	1,0	0,5

Таблиця 6. Максимальна ємність аніонообмінників з іммобілізованими барвниками за металами, мг/г

$\overline{H_mR}$	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	Fe	Sn	Zr	Ti
$\overline{КО}$	1,0	2,59	1,03	1,64	2,67	0,91	1,64	1,55	-
$\overline{ПКФ}$	1,01	2,50	1,20	1,30	3,32	0,88	1,82	1,37	0,72
$\overline{МТС}$	0,92	2,48	1,12	1,65	3,08	0,79	1,56	-	-
$\overline{ЕХЦ}$	0,93	2,48	1,16	-	3,22	-	1,84	1,37	0,78
$\overline{ХАЗ}$	1,05	2,71	-	1,58	3,12	0,90	1,98	1,37	0,76

© Є.Є. Костенко

РЛК	-	2,73	-	-	-	-	-	1,44	-
ГДК*	1,0	0,03	5,0	0,003	0,001	0,25	-	-	-
ГДК**	0,5-100	0,05-10	3-200	0,01-2,0	0,005-0,6	5,0	200	-	-

* - ГДК у питній воді, мг/дм^3; ** - ГДК у харчових продуктах, мг/кг.

Таблиця 7. Константи стійкості комплексів іонів металів з барвниками у фазі сорбенту та у розчині (дм^3/моль) (P = 0,95, n = 6)

M	Реагент	lgβ(сорбент)	pH	$lg\beta_1$ розчин	pH
Zr(IV)	АРС	34,3±0,6	5,0	39,8±0,1	1,0
Fe(III)	АРС	16,1±0,5	5,0	28,7±0,2	3,0
Pb(II)	АРС	12,2±0,6	5,0	23,1±0,2	5,0
Ti(IV)	КХТС	24,0±0,5	6,0	33,7±0,5	5,0
Zr(IV)	СФАЗ	12,3±0,8	2,0	39,5±0,3	2,0
Hg(II)	СФАЗ	4,3±0,7	1,0	31,9±0,4	3,0
Cu(II)	СПАДНС	11,5±0,5	5,0	20,1±0,3	6,8
Pb(II)	КО	13,2±0,7	5,0	24,6±0,2	5,0
Zn(II)	КО	13,0±0,4	5,0	28,76[56]	6,0
Cu(II)	ПКФ	9,9±0,8	5,0	$lg\beta_{11}$=16,50 [55]	5,0
Zn(II)	МТС	7,2±0,5	3,0	24,3±0,4	6,0
Cd(II)	МТС	18,6±0,6	7,0	27,7±0,5	5,0
Ti(IV)	ЕХЦ	19,1±0,7	5,0	–	–
Cd(II)	ХАЗ	6,9±0,5	5,0	$lg\beta_{11}$=10,80 [55]	6,0
Cu(II)	ХАЗ	8,5±0,4	6,0	$lg\beta_{11}$=9,40 [55]	6,4-6,8

Про утворення комплексів у фазі іоніту свідчать зміни у спектрах світлопоглинання іонообмінників з іммобілізованими барвниками після їх обробки розчинами солей металів. В спектрах поглинання комплексів, утворених у фазі сорбенту максимуми поглинання спостерігаються в тому ж діапазоні довжини хвилі, що і для комплексів, утворених у розчині (рис. 5, криві 2, 4, 5).

Оскільки відомо, що за обраних умов у розчині утворюються комплекси складу
M : H_mR = 1 : 1, можна припустити, що у фазі іоніту утворюються комплекси такої ж стехіометрії. Це припущення підтверджено результатами визначення складу металокомплексів у фазі іоніту за методом зсуву рівноваги та близькістю значень максимальної сорбційної ємності за барвником та катіоном металу.

Завдяки тому, що функціонально-активні угруповання іммобілізованих барвників не беруть участь у закріпленні на матриці, в ряді гетерофазних систем досягається висока контрастність реакцій. Наприклад, для реакцій іонів Pb(II), Hg(II) з $\overline{EXL}$ $\Delta\lambda$=220 нм, для іонів Cu(II) з $\overline{MTC}$ $\Delta\lambda$=130 нм, для іонів Fe(III) з $\overline{MTC}$ $\Delta\lambda$=130 нм, для іонів Pb(II), Zn(II), Ti(IV) з $\overline{XA3}$ і $\Delta\lambda$=100 нм. Встановлено, що у більшості випадків контрастнішими є реакції за участю твердофазних реагентів з менш розгалуженою структурою.

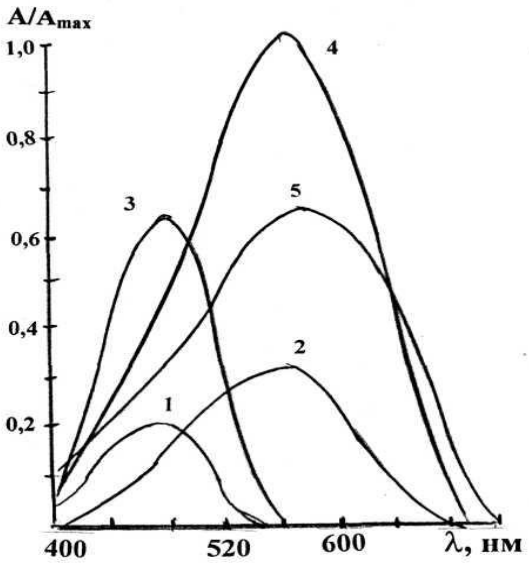

Рис. 5. Спектри світлопоглинання $\overline{MTC}$ (1,3), $\overline{Pb-MTC}$ (2,4) і Pb-МТС (5) (pH 1; **1,2**- = 12 год., **3,4**-УЗ 2 сек., = 20 хв., m_c=0,3 г, V = 50 см^3, ℓ = 0,1 см, к.пр.-АВ; **5** - C_{Pb}=2·10^{-5} моль/дм^3,C_{MTC}= 4·10^{-5} моль/дм^3, ℓ = 0,1 см, к.пр.-H_2O)

Для оцінки відносної стійкості поверхневих комплексів нами в ряді робіт використовувались підходи, що не передбачали математичного врахування констант гідролізу металів та іонізації ФАУ іммобілізованих барвників [4-14, 51-53].

Оскільки отримані результати виявились заниженими, стійкість металокомплексів у досліджуваних системах визначали за рівнянням (5). Окремі результати наведені у табл. 7.

За стійкістю металокомплексів з іммобілізованими на АВ реагентами впорядковано іони металів наступним чином: $\overline{M-KO}$: Zr(IV) > Fe(III) > Pb(II) ≥ Zn(II)> Hg(II) > Cu(II) ≈ Cd(II); $\overline{M-ПКФ}$: Ti(IV)> Zr(IV) > Pb(II) > Hg(II) > Zn(II) ≥ Fe (III) > Cu(II) > Cd(II); $\overline{M-MTC}$: Fe(III) > Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn (II)>Hg(II); $\overline{M-EXЦ}$: Ti(IV) > Cu (II) > Zr(IV) > Hg(II) > Pb (II); $\overline{M-XA3}$: Ti(IV)> Hg (II) > Zr(IV) > Fe(III) > Zn(II) > Cu(II) ≥ Pb(II) ≥ Cd(II).

У всіх системах спостерігається зменшення стійкості комплексів з одним і тим же барвником у послідовності M(IV)>M(III)>M(II), що узгоджується з літературними даними для розчинів [3, 54, 55].

Аналіз констант стійкості комплексів з різними барвниками у розчині та у фазі аніонообмінника показав, що іони Fe(III), Pb(II), Hg(II), Cu(II), Zn(II) утворюють більш стійкі комплекси з барвниками менш розгалуженої структури. Наприклад, за стійкістю комплексів, що утворює Fe(III) при різних значеннях pH, іммобілізовані барвники можна розташувати у наступний ряд: $\overline{XA3S}$ (pH 7,0)> $\overline{ПКФ}$(pH 5,0)> $\overline{MTC}$ (pH 3,0)> $\overline{KO}$ (pH 1,0). На перших місцях знаходяться барвники з менш розгалуженою структурою ($\overline{ПКФ}$, $\overline{XA3S}$) і стеричні перешкоди менші, ніж при утворенні комплексів Fe (III) з $\overline{MTC}$[7].

Аналогічна залежність спостерігається для іонів M(II) у кислому і слабкокислому середовищі, коли гідроліз відсутній, наприклад, для комплексів Pb(II) при pH 1,0: барвники можна розташувати у наступний ряд: $\overline{ПКФ}>\overline{KO}>\overline{MTC}$. Аналогічно для комплексів, які утворюють іони Cu(II) при pH 5,0: $\overline{ПКФ}>\overline{KO}$.

Отримані залежності дають можливість прогнозувати як хіміко-аналітичні властивості пропонованих твердофазних реагентів, так і кількісне вилучення іонів металів іонообмінниками з іммобілізованими барвниками (p[M]≥6) при сталій іонній силі.

Показово, що утворенню найменш стійких комплексів у фазі іонообмінника відповідають ізотерми сорбції S-типу.

За величинами констант стійкості були обчислені коефіцієнти селективності гетерофазних реакцій (табл. 8), які дозволили прогнозувати селективність обміну твердофазних реагентів. Ці дані у поєднанні з результатами вивчення оптимальних умов взаємодії іонів металів з іммобілізованими сульфофталеїновими барвниками дозволили планувати створення нових твердофазних реагентів з наперед заданими властивостями і нових методик визначення іонів досліджуваних металів. Так, за даними табл. 8, селективне визначення Ti(IV) в присутності інших іонів металів забезпечують всі досліджувані іонообмінники. З іншого боку, сполуки Ti (IV) і Zr (IV) заважають визначенню інших іонів металів з іммобілізованими барвниками. Проте у харчових об'єктах їх немає. Визначенню іонів Zr (IV) заважають тільки іони Ti(IV). Іммобілізований на АВ ХАЗ може бути застосований для визначення іонів Hg (II) у харчових об'єктах тощо.

Таблиця 8. Коефіцієнти селективності

M	$\overline{XA3}$ β_{Hg}/β_M	$\overline{KO}$ β_{Pb}/β_M	$\overline{ПКФ}$ β_{Pb}/β_M	$\overline{MTC}$ β_{Fe}/β_M	$\overline{EXЦ}$ β_{Zr}/β_M
Pb(II)	200	–	–	$1\cdot10^4$	$1{,}6\cdot10^{13}$
Cu(II)	150	2000	4100	$1{,}6\cdot10^4$	$1{,}2\cdot10^{13}$
Hg(II)	–	50	50	500	$8\cdot10^{10}$
Zn(II)	80	4000	200	$9{,}8\cdot10^4$	$6\cdot10^{12}$
Cd(II)	200	2000	$6\cdot10^6$	$2{,}3\cdot10^6$	$1{,}6\cdot10^{13}$
Fe(III)	<1	2	<1	–	10
Zr(IV)	<1	0,11	<1	0,12	–
Ti(IV)	<1	<1	<1	<1	<1

Таблиця 9. Основні параметри сорбції іонів Pb (II) на $\overline{БПЧ}$ (n = 5, P = 0,95, m_c = 0,3 г, a_{max} БПЧ ≅ $1{,}58\cdot10^{-5}$моль/г,

M	pH	a_{max}, 10^{-5} моль/г	Г, %	D,10^4 см^3/г	V,см^3
Pb(II)	5-7	1,25	87,7	1,12	50-300
Pb(II), ДТПМ	5-7	1,32	99,8	1,90	50-300

© Є.Є. Костенко

Дослідження взаємодії іонів Плюмбуму з дітіопірилметаном і бромпірогаловим червоним у фазі аніонообмінника АВ-17×8

Раніше було показано, що утворення різнолігандних металокомплексів з металохромними індикаторами та похідними піразолону у розчинах сприяє підвищенню чутливості і селективності визначення металів. З метою поліпшення аналітичних властивостей твердофазних реагентів на основі аніонообмінника досліджено взаємодію Pb (II) з дітіопірилметаном (ДТПМ) та БПЧ, що іммобілізований на АВ. Вибір органічних реагентів, які використані у різнолігандних системах, зумовлений тим, що різнолігандні системи іонів Pb (II) з бромпірогаловим червоним і органічними основами характеризуються високими хіміко-аналітичними характеристиками [18].

Метал-індикаторним методом встановлено, що в розчині іони Pb (II) утворюють з ДТПМ безбарвний комплекс складу $Pb(ДТПМ)^{2+}$[56], який в присутності БПЧ утворює змішанолігандний комплекс складу 1 : 1 : 1. Комплекс Pb (II) з ДТПМ не сорбуються аніонообмінником. При використанні АВ з іммобілізованим БПЧ сорбція Pb (II) в присутності ДТПМ призводить до зміни спектру поглинання продукту у фазі іонообмінника порівняно з продуктом, одержаним за відсутності ДТПМ. Це дозволяє припустити, що у фазі іонообмінника утворюються різнолігандний комплекс за участю ДТПМ.

Сорбційна рівновага встановлюється протягом 3 годин. Причому більше 60,0% іонів Pb (II) вилучається протягом перших 20 хвилин. Значення $\lg \beta = 9,5 \pm 0,5$ при I = 0,1 М. Основні параметри сорбції представлені в табл. 9.

Аналітичне застосування іммобілізованих сульфофталеїнових барвників для аналізу харчових продуктів

На основі отриманих даних про іммобілізацію сульфофталеїнових барвників на аніонообміннику та про взаємодію іонів металів чи їх комплексів з іммобілізованими барвниками розроблено методики твердофазного спектрофотометричного (ТФС) визначення іонів металів у харчових об′єктах; запропонована схема встановлення мікроелементного складу харчових продуктів, зокрема, харчових грибів. Методика твердофазного спектрофотометричного визначення іонів Pb (II) за допомогою $\overline{KO}$ застосована при встановленні здатності основних компонентів молока (казеїна і лактози) зв′язувати іони даного токсичного металу. Оцінка метрологічних характеристик розроблених методик виконана на різних об′єктах аналізу із застосуванням методу добавок, стандартних зразків та порівнянням з іншими методами аналізу. Відносне стандартне відхилення розроблених методик ТФС-визначення не перевищує 0,10, що свідчить про задовільну відтворюваність результатів. З табл. 10-13 видно, що розроблені методики перевищують більшість стандартних та кращі аналогічні, відомі з літератури, за чутливістю та селективністю.

Високі коефіцієнти розподілу ($D \geq 10^4$ $см^3/г$) іонів металів сприяють зниженню межі визначення при застосуванні іммобілізованого барвника порівняно з реакцією в розчині. За значенням C_{min} пропоновані методики сорбційно-спектрофотометричного визначення іонів металів поступаються тільки методам атомно-абсорбційного (ААС) визначення іонів Cd(II) і Hg(II) і полярографічного визначення іонів Cd(II) [57, 58]. Проте, C_{min} пропонованих методик достатнє для визначення іонів Cd(II) і Hg(II) у харчових продуктах на рівні ГДК. У випадку визначення іонів Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III) розроблені методики мають переваги порівняно зі стандартними методиками визначення іонів металів у харчових продуктах [57], оскільки дають можливість визначати ці іони на рівні ≤0,1–0,5 ГДК [59]. Зростання селективності визначень з барвниками, іммобілізованими на аніонообміннику, пояснюється зміною мікрооточення досліджених барвників при іммобілізації.

Експресність запропонованих методик забезпечується впливом ультразвуку на аналізований зразок під час його пробопідготовки, а також на систему розчин зразка – іонообмінник з іммобілізованим барвником під час встановлення сорбційної рівноваги.

Іонообмінники з іммобілізованими барвниками та методики твердофазного спектрофотометричного визначення за їх участю екологічно безпечні, оскільки не потребують використання токсичних органічних реагентів; прості у виконанні та економічно вигідні через низьку собівартість використовуваних матеріалів і реагентів.

ВИСНОВКИ

З метою здійснення систематичного контролю якості об'єктів харчових технологій та довкілля в аналітичних лабораторіях підприємств, районних СЕС і фермерських господарств запропоновано використання в якості гетерофазних реагентів іонообмінника АВ-17×8 з іммобілізованими сульфофталеїновими барвниками для твердофазного спектрофотометричного визначення мікрокількостей Cu (II), Pb (II), Zn (II), Hg (II), Cd (II), Fe (III), Sn (IV), Zr (IV), Ti (IV) безпосередньо у фазі сорбента на рівні 0,1-0,5 ГДК. Запропонований підхід не передбачає використання складного коштовного обладнання і токсичних реагентів. Відсутність стадії десорбції аналіту дозволяє досягати високих коефіцієнтів розподілу і концентрування ($D = 1 .10^5$ $дм^3/г$ і K = 30,0).

Таблиця 10 . Метрологічні характеристики розроблених твердофазно-спектрофотометричних методик (C_{min} розраховано для максимального коефіцієнту розподілу; аналітичний відгук ΔA)

Аналіт	Твердофазний реагент	$\lambda_{опт}$, нм	Діапазон лінійності ГГ, мкг/см^3	C_{min}, мкг/см^3
Zr(IV)	$\overline{КО}$	600	0,05 – 1,82	0,0046
Pb(II)	$\overline{КО}$	560	0,20 – 10,0	0,021
Sn(IV)	$\overline{КО}$	540	0,12 – 6,0	0,02
Pb(II)	$\overline{ПКФ}$	640	0,20 – 12,0	0,021
Zn(II)	$\overline{ПКФ}$	660	0,065 – 5,2	0,01
Hg(II)	$\overline{ПКФ}$	660	0,20 – 16,0	0,02
Cu(II)	$\overline{МТС}$	580	0,20 – 1,0	0,03
Pb(II)	$\overline{МТС}$	620	0,20 – 4,0	0,02
Zn(II)	$\overline{МТС}$	500	0,065 – 5,2	0,01
Cd(II)	$\overline{МТС}$	640	0,20 – 1,6	0,04
Cu(II)	$\overline{ЕХЦ}$	600	0,13 – 5,0	0,013
Sn(IV)	$\overline{ЕХЦ}$	570	0,24 – 10,0	0,04
Zr(IV)	$\overline{ЕХЦ}$	560	0,09 – 9,1	0,009
Pb(II)	$\overline{ХАЗ}$	600	0,20 – 4,0	0,02
Fe(III)	$\overline{ХАЗ}$	620	0,06 – 4,5	0,007
Hg(II)	$\overline{ХАЗ}$	580	0,20 – 20,0	0,02
Zr(IV)	$\overline{ХАЗ}$	500	0,18 – 1,8	0,015
Sn(IV)	$\overline{ХАЗ}$	600	0,12 – 7,0	0,01

Таблиця 11. Порівняльна характеристика розробленої та відомих сорбційно-спектроскопічних методик визначення Pb(II) (□-термін встановлення гетерогенної рівноваги)

Сорбент	Іммобілізований реагент	C_{min}, мкг/дм^3	Метод детектування	V/m	□, хв	$C_{Pb/Cu}$	$C_{Pb/Zn}$	$C_{Pb/Cd}$	$C_{Pb/Hg}$	$C_{Pb/Fe}$	$C_{Pb/Sn}$	Література
АВ-17-8	КО	20	ТФС	500/0,3	20	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3	500	> 10^3	[9]
ПАН-волокно з слабкоосновним аніонообмінником	КО	10	СДВ	100/0,01	10	4	4	–	–	–	4	[60]
полісульфамідна мембрана	Гексаоксоцикло-азохром	160	СДВ	200/1	120	–	–	–	–	–	–	[61]
РІП М IV	Гексаоксоцикло-азохром	50	СДВ	200/1	120	70	200	–	6000	150	500	[61]
Непоруватий кремнезем	Fe-КО	2	СДВ	100/0,1	10	100	100	100	100	20	–	[62]

© Є.Є. Костенко

Таблиця 12. Хіміко-аналітичні характеристики твердофазних реагентів, запропонованих для аналізу харчових об′єктів(Методики: (А)-нова, (Б)-стандартна, (Ф)-фотометрична, (П)-полярографічна, (ААС)-атомно-абсорбційна з УЗ пробопідготовкою, (ПК)-порівняльна колориметрична у вигляді тетрайодмеркуриата купруму

Аналіт	Твердофазний реагент	$pH_{опт}$	C_{min} (А), мкг/дм^3	C_{min} (Б) [57,58], мкг/дм^3 (мкг/кг)	ГДК, мкг/кг (мкг/ дм^3) [59]	Визначенню не заважають іони
Zn(II)	$\overline{МТС}$	3,0-9,0	10	200 (П) 20 (ААС)	$3{,}0\cdot10^3$	1:50-Fe(III); 1:500-Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II),Co(II), Ni(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV); 1:1000-лзм,F^-, Cl^-, NO_3^-, Ac^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$
Cd(II)	$\overline{МТС}$	7,0	40	20 (П) 4 (ААС)	100	1:10-Fe(III), Hg(II); 1:500-Pb(II); 1:1000-Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV), лзм,SO_4^{2-}, Cl^-,NO_2^-, Ac^-, NO_3^- ,F^-, CO_3^{2-}
Hg(II)	$\overline{ХАЗ}$	1,0	20	800 (ПК) 0,1 (ААС)	20	1:10-Sn(IV); 1:1000-Cd(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Zr(IV), Ti(IV), лзм, Ac^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, F^-, CO_3^{2-}
Fe(III)	$\overline{ХАЗ}$	7,0	7	200 (Ф) 100 (ААС)	5000	1:10-Cu(II),Zn(II), Ti(IV), Sn(IV);1:50-Cd(II);1:1000-Pb(II),Zr(IV), Hg(II), лзм, Cl^-, SO_4^{2-},CO_3^{2-}, NO_3^-,ClO_4^-
Sn(IV)	$\overline{ХАЗ}$	1,0-9,0	10	200 (Ф)	$200\cdot10^3$	1:10-Hg(II); 1:1000-Fe(III); Cd(II), Cu(II),Pb(II), Zn(II), Ti(IV), лзм, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-,CO_3^{2-}, Ac^-, $S_2O_3^{2-}$
Zr(IV)	$\overline{КО}$	1,0	0,46	—	—	1:10-Fe(III); 1:500-Pb(II), Hg(II); 1:1000-Sn(IV), лзм, Cu(II), Zn(II), Cd(II), NO_3^-, Cl^-,CO_3^{2-}, SCN^-, SO_4^{2-}, Ac^-, Asc^-,Тіосечовина

Таблиця. 13. Результати аналізу харчових об'єктів за новими (А) і стандартними (Б) методиками (n=3, P=0,95)

Аналіт (X)	Реагент	Методи (А)/(Б)	Об'єкт аналізу; m (V) зразка	Внесено, мкг	Знайдено, мкг (А)	S_r	Знайдено, мкг (Б)	S_r
Sn (IV)	$\overline{КО}$	(А)ТФС (Б) Ф	Модельна суміш, 100 см^3	 24 24 24	мкг/см^3 22 ± 2 25 ± 2 24,5 ± 0,6	 0,04 0,03 0,01	мкг/см^3 24 ± 5 26 ± 2 26 ± 2	 0,08 0,03 0,02
Pb (II)	$\overline{КО}$	(А)ТФС (Б) П.	Молоко “Білосвіт”, 1 дм^3 Молоко “Яготинське”, 1 дм^3 Молоко “Кагма”, 1 дм^3 Молоко “Слав′яночка”, 1 дм^3	– 40 – 40 – 40 – 40	31 ± 2 71 ± 2 38 ± 2 80 ± 3 41 ± 3 81 ± 2 36 ± 3 78 ± 3	0,03 0,01 0,02 0,01 0,03 0,01 0,03 0,01	31 ± 3 71 ± 3 40 ± 3 81 ± 2 41 ± 2 81 ± 2 36 ± 3 77 ± 3	0,03 0,01 0,03 0,01 0,02 0,01 0,03 0,01
Pb (II)	$\overline{ПКФ}$	(А)ТФС (Б) П.	Молоко “Білосвіт”, 1 дм^3 Молоко “Яготинське”, 1 дм^3 Молоко “Кагма”, 1 дм^3 Молоко “Слав′яночка” 1 дм^3	– 40 – 40 – 40 – 40	31 ± 2 71 ± 3 38 ± 2 80 ± 3 41 ± 3 81 ± 2 36 ± 3 78 ± 3	0,03 0,01 0,02 0,01 0,03 0,01 0,03 0,01	31 ± 3 70 ± 3 40 ± 3 81 ± 2 41 ± 2 81 ± 2 36 ± 3 77 ± 3	0,04 0,01 0,03 0,01 0,02 0,01 0,03 0,01
Pb(II)	$\overline{ПКФ}$	ТФС/П	Печериця, 25 г	– 0,05	0,050 ± 0,003 0,100 ± 0,004	0,03 0,03	0,060 ± 0,004 0,110 ± 0,005	0,03 0,05
Zn (II)	$\overline{ПКФ}$	(А)ТФС (Б)П	Майонез “Провансаль №1”, 10 г	– 10	7,3 ± 0,4 18,1 ± 0,7	0,02 0,02	7,7 ± 0,5 17,8 ± 0,8	0,03 0,02
Hg (II)	$\overline{ПКФ}$	(А)ТФС (Б)ААС	Майонез “Провансаль №1”, 10 г	– 10	Сліди 12,2 ± 0,4	– 0,01	0,004 ± 0,001 10,4 ± 0,3	0,10 0,01

Cu (II)	$\overline{МТС}$	(А)ТФС (Б)П	Майонез з часником, 35 г	– 0,3 0,6	0,33 ± 0,04 0,58 ± 0,03 0,91 ± 0,05	0,05 0,02 0,02	0,29 ± 0,03 0,62 ± 0,06 0,90 ± 0,04	0,05 0,04 0,04
Pb (II)	$\overline{МТС}$	(А)ТФС (Б)П	Мінеральна вода "Трускавецька", 1,5 дм^3	– 1 1,5	1,3 ± 0,2 2,3 ± 0,2 2,8 ± 0,3	0,07 0,03 0,04	1,3 ± 0,1 2,3 ± 0,2 2,8 ± 0,2	0,04 0,04 0,02
Zn (II)	$\overline{МТС}$	(А)ТФС (Б)П	Мінеральна вода "Лужанська", 1,5 дм^3	– 10 20	19 ± 3 29 ± 3 38 ± 2	0,07 0,04 0,02	19 ± 2 29 ± 2 39 ± 3	0,05 0,03 0,03
Cd (II)	$\overline{МТС}$	(А)ТФС (Б)П	Штучна суміш, 100 см^3 Яловичі нирки, 10 г	– 0,1 0,2 – 10 20	0,21 ± 0,05 0,28 ± 0,02 0,42 ± 0,03 9,9 ± 1,5 21 ± 2 32 ± 3	0,09 0,03 0,03 0,06 0,04 0,03	0,20 ± 0,01 0,33 ± 0,02 0,39 ± 0,03 9,8 ± 1,1 21 ± 2 32 ± 3	0,02 0,02 0,03 0,15 0,04 0,04
Cu (II)	$\overline{ЕХЦ}$	(А)ТФС (Б)П	Мінеральна вода "Моршинська", 1 дм^3	– 10	12,2 ± 0,4 24,5 ± 0,8	0,01 0,01	12,4 ± 0,3 24,8 ± 0,4	0,02 0,02
Sn (IV)	$\overline{ЕХЦ}$	(А)ТФС (Б) Ф	Сардінела в маслі консервована,10 г	– 10	7,6 ± 0,5 17,5 ± 0,5	0,03 0,01	7,6 ± 0,5 17,5 ± 0,5	0,02 0,01
Pb (II)	$\overline{ХАЗ}$	(А)ТФС (Б)П	Питна вода, 1 дм^3	– 5 50	5,0 ± 0,3 11 ± 1 55 ± 6	0,02 0,04 0,07	5,0 ± 0,6 10 ± 1 55 ± 8	0,05 0,05 0,06
Fe (III)	$\overline{ХАЗ}$	(А)ТФС (Б) Ф	Полісолодовий екстракт, 0,1 г	– 30 50	30 ± 3 59 ± 3 83 ± 4	0,04 0,02 0,02	33 ± 3 66 ± 3 77 ± 3	0,02 0,01 0,01
Hg (II)	$\overline{ХАЗ}$	(А)ТФС (Б)ААС	Майонез "Провансаль", 10 г	– 10	Сліди 10,8 ± 0,3	– 0,01	0,004 ± 0,001 10,2 ± 0,4	0,10 0,02
Hg(II)	$\overline{ХАЗ}$	ТФС/П	Печериця, 25 г	– 0,05	Не знайдено 0,052 ± 0,002	0,03 0,03	Не знайдено 0,050 ± 0,003	0,03 0,05
Sn (IV)	$\overline{ХАЗ}$	(А)ТФС (Б)П	М'ясо яловиче, консервоване 10 г	– 10	8,5 ± 0,4 18,1 ± 0,8	0,02 0,02	8,1 ± 0,5 18,4 ± 0,6	0,02 0,01

ЛІТЕРАТУРА

1. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический аналіз. – М.: Химия, 1968. – 387 с.
2. *Марченко З*. Фотометрическое определение элементов: Пер. с польск. -М.: Мир, 1971. - 501 с.
3. *Умланд Ф.*, *Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. – М.: Мир, 1975. – 499 с.
4. *Костенко Є.Є.* Визначення Cd (II) за допомогою метилтимолового синього методом твердофазної спектрофотометрії // Укр. хім. журн.- 2007. – Т. 73, № 10. - С. 113 – 117.
5. *Костенко Е.Е.* Твердофазное спектрофотометрическое определение Cu (II) с применением метилтимолового синего // Заводская лаборатория. – 2008. – Т. 74 , № 1. – С. 9 – 13.
6. *Костенко Є.Є.* Визначення Fe (III) з хромазуролом S // Укр. хім. журн. – 2009. – Т. 75, № 3-4. – С.107 - 112
7. *Костенко Є.Є.* Хіміко-аналітичні властивості іммобілізованих на АВ-17-8 барвників та використання їх в аналізі // Тр. Сесії наукової ради з проблем аналітичної хімії. – Крим, Новий Світ, 2009. – С. 28.
8. *Костенко Е.Е*. Твердофазное спектрофотометрическое опредение свинца с хромазуролом S // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 4. – С. 1 – 6.
9. *Костенко Є.Є.* Твердофазне спектрофотометричне визначення плюмбуму з використанням ксиленолового оранжевого // Вісник Харківського нац. ун-ту. Серія: Хімія. – 2007. - Вип. 15 (38), № 770. – С. 104 – 108.
10. *Костенко Е.Е.* Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием метилтимолового синего // Современные наукоемкие технологии. – 2007. - № 12. – С. 13 – 19.
11. *Костенко Є.Є.* Взаємодія Zn (II) з іммобілізованим на аніонообміннику АВ-17×8 ксиленоловим оранжевим // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2007. – Вып. 3/4 (27). – С. – 63 – 65.
12. *Костенко Е.Е.* Определение Zn (II) с помощью метилтимолового синего методом твердофазной спектрофотометрии // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, № 10. – С. 45 – 48.
13. *Костенко Є.Є.* Комплексоутворення Zr (IV) з твердофазним ксиленоловим оранжевим // Вісник Київського нац. ун-ту. Серія: Хімія. – 2008 – Т. , № , С.

© Є.Є. Костенко

14. *Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А.* Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии. - 1995. - Т. 50, № 5. - С. 484 - 491.

15. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. - М: Химия, 1967.

16. ГОСТ 19251. 5-79. Олово. Методы определения олова. – Взамен ГОСТ 19251. 5-73; Введ. 01.01.80. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – С. 27 – 29.

17. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Аналитическая химия элементов. Медь. - М.: Наука, 1990. - 274 с.

18. *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия элементов. Свинец. - М.: Наука, 1986. -352 с.

19. *Живописцев В.П., Селезнева Е.А.* Аналитическая химия цинка. - М.: Наука, 1975. - 193 с.

20. Анализ минерального сырья / Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. – Л.: Госхимиздат, 1956. – 767 с.

21. *Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М*. Аналитическая химия

ртути. - М.: Наука, 1974. - 224 с.

22. Методы анализа чистых химических реактивов. – М.: Химия, 1984. – 280 с.

23. *Айвазов Б.В.* Практическое руководство по хроматографии. – М.: Высшая школа, 1968. – 279 с.

24. *Тулупов П.Е*. Стойкость ионообменных материалов.- М.: Химия, 1984.-231 с.

25. *Полянский Н.Г.* Сравнительное изучение термической устойчивости сульфокатионитов при их нагревании в воде // Журн. прикладн. химии. - 1959. - Т. 32, № 4. - С. 735 - 742.

26. *Полянский Н.Г., Акопов Г.А., Исаева Г.Я., Стаханова В.В.* Исследование физико-химических свойств макропористых фосфорнокислых катионитов // Журн. прикладн. химии. - 1973. - Т. 46, № 5. - С. 1086 - 1090.

27. *Казанцев Е.И., Сапогов Н.В., Виноградов В.М.* ИК-спектры сульфофенолформальдегидного катионита КУ-1, окисленного HNO_3, $KbrO_3$ и $FeCl_3$ // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 1968. - Т. 11, № 7. - С. 780 - 784.

28 *Горбунов Г.В., Полянский Н.Г.* О кондиционировании катионитов // Журн. физич. химии. - 1978. - Т. 52, № 5. - С. 1259 - 1262.

29. *Тулупов П.Е.* О влиянии числа поперечных связей и некоторых других факторов на термическую устойчивость сульфокатионита КУ-2 в третичных амиленах // Журн. прикладн. химии. - 1966. - Т. 39, № 7. - С. 1661 - 1663.

30. *Костенко Є.Є., Ковбаса В.М., Бутенко О.М., Кабан О.П*. Фотометричне визначення мікрокількостей купруму (II) у нових харчових продуктах // Наукові праці УДУХТ. - 2002. - № 11. - С. 75 -76.

31. *Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н*. Определение свинца (II) в питьевой воде с помощью сульфоназо III. // Химия и технология воды. - Т. 24, № 6. - С. 558 - 561.

32. *Спосіб* визначення мікрокількостей меркурію (II): Пат. № 49538 А. Україна. МПК 7 CO1G13/00 Є.Є. Костенко. - № 2001128967; заявлено 25.12.2001; Опубл. 16.09.2002., Бюл. № 9. – 3 с.

33. *Бирмантас И.И., Ясинскене Э.И.* Фотометрическое определение микроколичеств железа с использованием пирокатехинового фиолетового // Журн. аналит. химии. - 1965. - Т. 20, № 7. - С. 811 - 813.

34. *Багдасаров К.Н., Коваленко П.Н., Шемякина М.А.* Изучение комплексов индия, кадмия, висмута с ксиленоловым оранжевым и их использование для фотометрического определения названных элементов // Журн. аналит. химии. - 1968. - Т. 23, В. 4. - С. 515 - 520.

35. *Спиваковский В.Б.* Аналитическая химия олова. – М.: Наука, 1975. – 245 с.

36. *Елинсон С.В., Петров К.И.* Аналитическая химия циркония и гафния. –

М.: Наука, 1975. – 419 с.

37. *Otomo M.* The spectrophotometric determination of titanium with hydrogenperoxide and xylenol orange // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1963. - Vol. 36, № 10. - P. 1341 - 1346.

38. *Запорожець О. А.*. Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу: Дис…докт. хим. наук: 02.00.02 / Київський нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – Київ., 2003. – 34 с.

39. *Моросанова Е.И.* Нековалентно иммобилизованные на кремнеземах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений // Автореф. Дис. … д-ра хим. наук: 02.00.02 / Моск.гос. ун-т. – М., 2001. – 48 с.

40. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. - М.: Химия, 1968. - 364 с.

41. *Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В*. Модифицирование катионообменника. КУ-23 4-(2-пиридилазо)резорцином для концентрирования и фотометрического определения тяжелых металлов // Журн. аналит. хим. - 1989. - Т. 44, № 9. - С. 1594 – 1598.

42. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1979.-475 с.

43. *Салдадзе К.М., Копылова - Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты.

– М.: Химия, 1980. – 336 с.

44. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б*. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984. – 164 с.

45. *Toshikatsu Sata* Ion Exchange Membranes. – Japan.: advancing the chemical sciences, 2002. – 327 p.

46. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.* Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. – Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001. – 263 с.

47. *Брыкина Г.Д., Лебедева Г.Г., Агапова Г.Ф.* Определение циркония в горных породах методом твердофазной спектрофотометрии // Журн. аналит. химии. - 1990. - Т. 45, № 9. - С. 1838 - 1842.

48. *Костенко Е.Е., Штокало М.Й.* Твердофазная спектрофотометрия - эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. - 2004. - Т. 59, № 12. - С. 1158 – 1164

49. *Гельферих Ф.* Иониты и ионный обмен. – М.: Издатинлит, 1962. – 490 с.

50. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. - М.: Мир, 1986, 475 с.

51. *Трофимчук А.К.* Эквивалентная степень координации металла как количественная характеристика комплексообразующих сорбентов // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 9. – С. 930 - 935.

52. *Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д.* Выбор модели описания равновесий комплексообразования $CoCl_2$ с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 6. – С. 1569 - 1574.

53. *Трофимчук А.К.* Достоверность и целесообразность определения констант устойчивости комплексов на поверхности сорбентов // Укр.хим.журн. – 1994. – Т.60, № 12. – С.818 – 822.

54. *Бишоп П..* Индикаторы: Пер. с англ. - М.: Мир, 1979. - ч. 1. - 398 с.; ч. 2. - 402 с.

55. Stability constants of metal-ion complexes. Part. B. Organic Ligands / Ed. *D.D. Perrin*. – Oxford- N.Y., Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1988. – 1263 p.

56. *Штокало М.Й., Костенко Є.Є., Компанієць Н.С., Долгарьов А.В.* Вивчення комплексу Pb (II) з дитіопірилметаном метал - індикаторним методом. // Укр. хім. журн. - 2002. - Т. 68, № 8. - С. 99 - 102.

57. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. – М.:Госстандарт СССР, 1986.

58. *Чміленко Ф.О., Соболь Л.В.* Хімічний контроль якості продуктів харчування. – Дніпропетровськ.: РВВ ДНУ, 2001. – 136 с.

59. *СанПиН. 43-123-4089-56.* Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышъяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. –М.: Минздрав СССР, 1986.

60. *Трутнева Л.М., Швоева О.П., Саввин С.Б.* Иммобилизованный ксиленоловый оранжевый как чувствительный элемент для волоконно - оптических сенсоров на торий (IV) и свинец (II) // Журн. аналит. химии. - 1989. - Т. 44, № 10. - С. 1804 - 1808.

61. *Петрова Т.В., Джераян Т.Г., Саввин С.Б.* Сорбционно-спектроскопическое и экстракционно-спектрофотометрическое определение свинца гексаоксациклоазохромом в сточных водах // Журн.аналит.химии. – 1990. – Т. 45, № 3. – С. 579 – 584.

62. *Цюкало Л.Є..* Іммобілізовані на поверхні кремнезему фталексони – твердо фазні реагенти для сорбційно-спектрофотометричного і візуального тест-визначення Pb(II), Zn(II), F^- І $C_2O_4^{2-}$: Автореф. дис…канд. хим. наук: 02.00.02 / Київський нац. ун-т ім. Т. Шевченка. – Київ., 2006. – 18 с.

© Є.Є. Костенко