

ВИКОРИСТАННЯ ДЕЯКИХ СУЛЬФОФТАЛЕЇНОВИХ БАРВНИКІВ, ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА АНІОНІТІ АВ-17×8, ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ Pb(II), Cu(II), Hg(II) ТА Zn(II) У ФРУКТОВИХ СОКАХ

Костенко Елизавета, Мельник Людмила, Матко Светлана, Мальованный
Мирослав

Национальный университет пищевых технологий,

ул. Владимирская 68, 01033 Киев, Украина, e-mail: kostenkoelizaveta@ukr.net

Нові вимоги до аналітичного контролю якості та безпечності фруктових соків зумовлені специфікою, що склалась на сучасному вітчизняному продовольчому ринку. Значна частка ринку забезпечується невеликими виробниками; споживачу пропонується велике різноманіття назв та торгових марок одного і того ж напою. Споживач у своєму виборі все частіше керується міркуваннями екологічності та харчової повноцінності продуктів. У відповідності зі світовими тенденціями, перспективи розвитку продовольчого ринку мають бути пов'язані з виробництвом «органічних продуктів» (organic food). Це продукти, що складаються з екологічно чистих компонентів, одержаних без використання хімічних добрив, пестицидів, гормональних добавок тощо, і містять значно менше домішок, ніж звичні продукти, одержані за технологіями крупних товаровиробників. Якщо раніше контроль якості харчових продуктів, і фруктових соків зокрема, передбачав визначення домішок на рівні ГДК, у нових умовах стають необхідними аналітичні методи для визначення домішок на значно нижчому рівні. Це дасть змогу порівнювати реальну якість різних зразків однотипної продукції та контролювати домішки в екологічно чистій сільськогосподарській продукції. З огляду на численність виробників та реалії наближених до виробника вітчизняних лабораторій, що контролюють якість продуктів харчування, необхідні аналітичні методи мають бути якомога дешевшими, простими і орієнтованими на найбільш поширене обладнання. Для визначення металів-токсикантів та деяких інших домішок широко використовують методи молекулярної та атомно-абсорбційної спектрофотометрії. Можливість визначення низьких концентрацій забезпечується попереднім концентруванням. Ефективне концентрування забезпечує твердофазна екстракція, що широко застосовується для розробки нових методик визначення мікрокількостей металів. Однак при застосуванні

традиційних сорбентів доводиться або вилучати аналіт з твердофазного концентрату, або застосовувати спеціальні спектральні методи для реєстрації сигналу аналітичної форми на поверхні сорбенту. Пряме фотометрування твердофазного концентрату стає можливим, якщо використовувати прозорі твердофазні екстрагенти, такі як полімерні іонообмінні смоли з хелатоутворюючими групами [1,2]. Є досвід простого одержання прозорих твердофазних екстрагентів шляхом іммобілізації деяких аналітичних реагентів на звичайних іонообмінниках; їх застосовано для визначення металів–токсикантів у об'єктах довкілля [3-6].

Видається перспективним розвинути цей підхід до одержання прозорого твердофазного концентрату для визначення мікрокількостей металів–токсикантів у харчових продуктах, зокрема у фруктових соках. Це дозволить концентрувати аналіти на місці пробовідбору, вимірювати світлопоглинання аналітичної форми безпосередньо у фазі іонообмінника, усунути стадію вилучення аналіту з екстракту і пов'язані з цим завади за рахунок втрат чи забруднень, скоротити тривалість та трудомісткість аналізу.

Оскільки в літературі відсутні дані щодо визначення іонів металів у фруктових соках, очищених палигорськітом, з використанням нових твердофазних реагентів, це стало метою нашої роботи.

Експериментальна частина

Реагенти. Вихідні 0,1 моль/дм³ розчини солей Cu(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II) готували розчиненням наважок: CuSO₄·5H₂O (х.ч.), Zn⁰ (ос.ч.) у 0,1 моль/дм³ H₂SO₄; Pb(NO₃)₂, Hg(NO₃)₂ · 0,5 H₂O (х.ч.) у 0,1 моль/дм³ HNO₃.

Стандартизацію отриманих розчинів солей проводили: йодометрично (Cu), комплексометрично (Zn), (Pb), меркуриметрично [7].

В роботі використовували металохромні індикатори: ксиленоловий оранжевий (КО), пірокатехіновий фіолетовий (ПКФ), хромазурол S (ХАЗ), СПАДНС, ч.д.а. (Chemapol), метилтимоловий синій (МТС).

Вихідні 1,0 моль/дм³ розчини нітратної та хлоридної кислот, 0,2 моль/дм³ розчин сульфатної кислоти готували розведенням концентрованих розчинів.

Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Методики експерименту. Аніонообмінник АВ-17×8 (А-Cl) фракції 0,25 – 0,50 мм, готували до використання згідно методики [7]: 10 г попередньо просіяного А замочували в насиченому розчині NaCl і залишали на добу.

Підготовлену матрицю модифікували водним розчином відповідного металохромного індикатора. Для цього 0,1 г індикатора розчиняли в 150 см³ води, до отриманого розчину додавали 10 г повітряно-сухого аніонообмінника (А-СІ) і перемішували протягом 1 год. Тверду фазу відфільтровували, промивали водою, висушували при кімнатній температурі. Отримані твердофазні реагенти (\overline{MTC} , \overline{KO} , \overline{PKF} , \overline{XAZ}) представляли собою прозорі забарвлені гранули.

Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрата, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцеві кювети. Концентрат переносили за допомогою піпетки в кювету, яку спочатку заповнювали водою, іншу кювету аналогічно заповнювали АВ-17×8-СІ або АВ-17×8-індикатор такого ж зернення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимально можливої щільності укладки гранул у кюветах. Перемішування розчинів проводили магнітною мішалкою.

Пробопідготовка експериментальних зразків.

Очищення та прояснення яблучного соку палигорськітом за методикою: свіжовіджатий яблучний сік, обробляли палигорськітом фракції 3,0 ÷ 2,0 мм статичним способом при безперервному перемішуванні у співвідношенні з соком 1:30 протягом 30 ÷ 40 хв при температурі 70 °С.

Деструкцію соку проводили наступним чином: у термостійкі колби місткістю 150 см³ вносили по 25 см³ підготовлених проб яблучного соку. До частини з них додавали стандартні добавки розчинів солей визначуваних металів, по 25 см³ HNO₃ конц. (66,97%) і піддавали дії ультразвуку в ультразвуковій ванні протягом 90 хв. Отримані деструктати переносили у термостійкі склянки, ополіскуючи колби невеликими порціями води і випаровували до вологих солей. Останні розчиняли в 10 см³ 1 М HCl, переносили у мірні колби місткістю 100 см³ і доводили до риски водою.

Визначення вмісту Cu (II), Zn (II), Pb (II), Hg (II) аналогічно розробленим методикам [7-9].

Методика фотометричного визначення Cu (II). У мірну склянку місткістю 50 см³ вносили: 10 см³ розчину деструктату соку, 1 см³ 10⁻³ М водного розчину СПАДНС, 1 см³ 10⁻³ М розчину фториду натрію для зв'язування іонів Fe (III) у безбарвний комплекс, дистильовану воду до ~20 см³, створювали рН ~ 6,8 за допомогою уротропіна кристалічного, переливали суміш у мірну колбу

місткістю 25 см^3 , доводили до rischi дистильованою водою та перемішували. Оптичну густину вимірювали в кюветі з $l = 1 \text{ см}$ при $\lambda = 580 \text{ нм}$ відносно води.

Методика твердофазного спектрофотометричного (ТФС) визначення Zn (II). У мірну колбу місткістю 50 см^3 вносили: 10 см^3 розчину деструктату соку, в об'ємі 50 см^3 створювали рН 2 за допомогою $0,01 \text{ М НСl}$, суміш переносили у мірну склянку, вносили $0,3 \text{ г}$ твердофазного КО для концентрування домішок, які заважають визначенню цинку, і перемішували на магнітній мішалці 10 хвилин, 2 секунди діяли УЗ і продовжували перемішувати на магнітній мішалці ще 10 хвилин. Тверду фазу відокремлювали фільтруванням і відкидали. У рідкій фазі створювали рН 3 за допомогою уротропіну (крист.). Для концентрування та визначення цинку вносили $0,3 \text{ г}$ твердофазного МТС і перемішували 20 хв. на магнітній мішалці. Оптичну густину твердої фази вимірювали в кюветі з $l = 0,1 \text{ см}$ при $\lambda = 500 \text{ нм}$ відносно (А-Сl).

Методика ТФС визначення Pb (II). У мірну колбу місткістю 50 см^3 вносили: 10 см^3 розчину деструктату соку, $1 \text{ см}^3 10^{-3} \text{ М}$ розчину фториду натрію для зв'язування іонів Fe (III), в об'ємі 50 см^3 створювали рН 2 за допомогою $0,01 \text{ М НСl}$, суміш переносили у мірну склянку, вносили $0,3 \text{ г}$ твердофазного ПКФ і перемішували 20 хв. на магнітній мішалці. Оптичну густину твердої фази вимірювали в кюветі з $l = 0,1 \text{ см}$ при $\lambda = 640 \text{ нм}$ відносно (А-Сl).

Методика ТФС визначення Hg (II). У мірну колбу місткістю 50 см^3 вносили: 10 см^3 розчину деструктату соку, $1 \text{ см}^3 10^{-3} \text{ М}$ розчину фториду натрію для зв'язування іонів Fe(III), в об'ємі 50 см^3 створювали рН 2 за допомогою $0,01 \text{ М НСl}$, суміш переносили у мірну склянку, вносили $0,3 \text{ г}$ твердофазного ХАЗ і перемішували на магнітній мішалці 10 хвилин, 2 секунди, діяли УЗ і продовжували перемішувати на магнітній мішалці ще 10 хвилин. Оптичну густину твердої фази вимірювали в кюветі з $l = 0,1 \text{ см}$ при $\lambda = 580 \text{ нм}$ відносно А-Сl.

Методики вимірювань і обробки результатів.

Сорбцію КО, МТС, ПКФ, ХАЗ та іонів Cu (II), Zn (II), Pb (II), Hg (II) іонообмінниками з іммобілізованими барвниками вивчали в статичних умовах, контролюючи склад розчину над іонообмінником спектрофотометричним методом (за поглинанням барвника чи комплексу металу з фотометричним реагентом) [8,9] та полярографічним методом за стандартною методикою.

Поглинання світла продуктами, що утворилися у фазі іонообмінника, вимірювали з використанням прийомів твердофазної спектрофотометрії як описано в роботі [10]. Кювету з товщиною поглинаючого шару 0,1 см заповнювали суспензією іонообмінника у дистильованій воді, добиваючись найбільш щільної упаковки зернят сорбенту. 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 см³) і масі іонообмінника готували серії розчинів зі сталими концентраціями солей металів і рН. За результатами досліджень будували залежності ступеня вилучення (R)(Г%) від рН, часу сорбції та об'єму розчину.

Константи сорбції сульфоталеїнових барвників (k) обчислювали за рівнянням $k = \frac{1}{b} \cdot a_{\max}$, де b – відрізок, що відсікає пряма, побудована в координатах $\frac{[C]}{a_i} - [C]$, де [C] – рівноважні концентрації відповідних форм барвників, a_i – вміст (моль/г) адсорбованого барвника [8-10]; a_{max} – максимальна сорбційна ємність (СОЄ) іонообмінників за іммобілізованими барвниками (моль/г). Ступінь вилучення (R)(Г, %) барвників іонообмінниками розраховували за формулою:

$$(R)\Gamma, \% = \frac{C^0_R - [R]}{C^0_R} \cdot 100,$$

де C⁰_R - загальна концентрація барвника (моль/дм³), [R⁻] – рівноважна концентрація барвника у розчині, моль/дм³.

Константи сорбції іонів металів обчислено за лінеаризацією ізотерм їх сорбції аналогічно вищевикладеному. Ступінь вилучення (R)(Г, %), коефіцієнт розподілу (D, см³/г) розраховували за формулами:

$$(R)\Gamma, \% = \frac{C^0_M - [M^{+i}]}{C^0_M} \cdot 100;$$

$$D = (R)\Gamma \cdot V / (100 - (R)\Gamma) \cdot m, = \frac{R \cdot V}{(100 - R)} \cdot m$$

де C⁰_M – загальна концентрація іонів металу, моль/дм³, [M⁺ⁱ] – рівноважна концентрація іонів металу у розчині, моль/дм³, V – об'єм розчину, дм³; m – маса сорбенту, г.

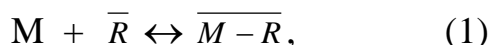
Склад, стійкість комплексів металів з барвниками та форму ліганду, що координується до іону металу визначали за методом Бента-Френча [11], використовуючи метод зсуву рівноваги. Для цього готували серії розчинів з $C_M^0 = \text{const}$ і зростаючою концентрацією іммобілізованого ліганду, а також серії розчинів зі зростаючою концентрацією іонів металу і $C_R^0 = \text{const}$ та вимірювали оптичну густину твердих фаз [12]. Будували залежності

$$\lg \frac{A_i}{A_{\max} - A_i} \text{ — } \lg [H_m R] \text{ (або } \lg [M^{+i}]) \text{ і за } \text{tg } \alpha \text{ знаходили кількість}$$

координованих молекул ліганду або іонів металу.

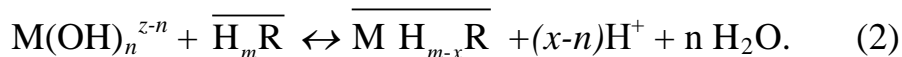
Хімічні форми металів у розчині при заданому значенні рН знаходили за значеннями констант стійкості гідросокомплексів металів [13].

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



де: M – іони металу в розчині (M^{z+} і його гідросокомплекси), \bar{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_M^0 була сталою а значення рН змінювались, і використовували іоніт з однією й тією ж концентрацією іммобілізованого реагенту C_R^0 . За результатами вимірювання оптичної густини твердої фази будували графік залежності $\lg (A - A_R) / (A_{\max} - A)^2$ від рН, і за $\text{tg } \alpha$ цієї залежності визначали кількість протонів, що відщеплюється від ліганду в наслідок комплексоутворення: за реакцією:



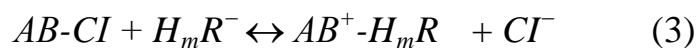
Коефіцієнт n знаходили за кількістю гідроксогруп у хімічній формі металу, що переважає в розчині при заданому значенні рН, у відповідності з константами стійкості гідросокомплексів металів [13]. Коефіцієнт m , тобто кількість протонів у переважаючій протолітичній формі іммобілізованого барвника при заданому значенні рН, знаходили за літературними даними про протонування відповідних хелатоутворюючих груп у хелатоутворюючих іонітах [14,15] (до речі, їх константи протонування близькі до констант протонування цих же груп у розчині).

Апаратура. Світлопоглинання розчинів вимірювали на КФК-3 при оптимальній довжині хвилі ($\lambda_{\text{опт}}$) відносно води або аніонообмінника АВ-17×8.

Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160, використовуючи як індикаторний скляний електрод ЕСЛ-64, електрод порівняння – хлорид срібний ЕВЛ-1МЗ.1. Полярнографічне визначення металів виконували за стандартною методикою на полярнографі ПУ-01. Атомно-абсорбційне визначення металів виконували за стандартною методикою на спектрометрі С-115-М1. Атомно-абсорбційне безполуменеве визначення меркурію проводили за допомогою аналізатора «Юлія-2». Ультразвукову пробопідготовку проводили на установці УП-1 фірми SELMI.

Результати та їх обговорення

Під час дослідження умов іммобілізації КО, МТС, ПКФ, ХАЗ на поверхні АВ-С1 було встановлено, що наявність сульфогруп у молекулах сульфофталеїнових барвників призводить до сорбції їх аніонних форм на поверхні аніонообмінника за схемою:



При цьому функціонально-активні угруповання (ФАУ) барвників залишаються вільними для комплексоутворення. Оптимальним виявилось використання АВ у хлоридній формі [8-10]. Іонообмінники, що отримано з ОН⁻ 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 рН і природи кислоти. Найкращі результати отримані для сульфатнокислотних розчинів. Процес дещо уповільнюється з розчинів хлоридної та нітратної кислот. Встановлено, що КО, МТС, ПКФ, ХАЗ практично повністю (на > 98 %) сорбуються на АВ в інтервалі рН 2,5 – 5 [8]. При рН < 2,5 утримання барвників на АВ послаблюється. З огляду на це іммобілізацію аналітичних реагентів на АВ проводили в діапазоні 3,0 < рН < 4,0 з метою досягнення високих ступенів вилучення барвника та його одно- або двохцентрового зв'язування лише за рахунок депротонованих сульфогруп за схемою (3).

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 [8].

Це дозволяє передбачати хіміко-аналітичні властивості іммобілізованих форм аналітичних реагентів та планувати умови їх застосування для концентрування та визначення іонів металів.

Встановлено, що КО, МТС, ПКФ, ХАЗ як з органічних, так і з водних розчинів сорбуються АВ-С1 протягом 1 – 2 годин. Показано, що короткотривала дія ультразвуку на систему іонообмінник-сульфоталеїновий барвник дозволяє скоротити термін іммобілізації останнього вдвічі [8-10]. 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 досліджуваних барвників іонообмінниками описується ізотермами L – та Н – типів (табл. 1), що свідчить про їх високу спорідненість до іонообмінника.

Таблиця 1.

Параметри сорбції сульфоталеїнових барвників на АВ-17×8-С1

(Діапазон рН 2,5 – 5; $2,5 < pH_{opt} < 4,0$; $P = 0,95$, $n = 3$)

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

Встановлено, що при іммобілізації КО, МТС, ПКФ і ХАЗ не досягається повне зв'язування всіх іонообмінних груп АВ в іонні асоціати, тим не менше, на аніонообміннику сорбція барвників досягає сталої величини. Це свідчить про те, що всі центри іммобілізації зв'язані з молекулами барвників за схемою (3).

Видно, що найбільші значення a_{max} 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 КО, МТС, ПКФ і ХАЗ добре зберігаються під шаром води протягом, принаймні, 6 місяців.

Далі досліджували вилучення іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II) іонообмінниками з іммобілізованими барвниками за схемою: вивчення залежностей ступеню вилучення від рН розчину, концентрації металу, об'єму розчину, терміну 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 досліджуваними барвниками наведено в табл. 2.

Таблиця 2.

Оптимальні умови взаємодії іонів металів з $\overline{H_mR}$

($m_c = 0,3$ г, $V = 50,0$ см³; $I = 0,1$; 2 с дії УЗ прискорює встановлення рівноваги;
 рН_{опт} (1) – оптимальне значення рН рідкої фази, з якої ведеться сорбційне концентрування, рН_{опт} (2) – оптимальне значення рН, при якому відбувається комплексоутворення у розчині)

Система	рН _{опт} (1)	рН _{опт} (2)	τ, год.	V _{max} , см ³
Pb(II)-КО	1-7	5-6	0,3	500
Fe (III)-КО	1-5	1-2	0,3	500
Hg (II)-КО	5-7	5-6	0,3	500
Cu (II)-КО	5-9	5-6	0,3 (УЗ)	500
Cd (II)-КО	5-9	5-6	0,3 (УЗ)	300
Zn (II)-КО	5-8	5-6	0,3 (УЗ)	300
Pb(II)-ПКФ	1-7	5	0,3	500
Zn (II)-МТС	3-9	6	0,3	300
Hg (II)-ХАЗ	1	5-6	0,3 (УЗ)	500

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

Повнота вилучення іонів металів швидко зростає зі збільшенням рН, досягаючи для деяких металів (Pb, Hg, Fe(III)) максимальних значень вже при рН 1 (табл. 2). Подальше збільшення рН для всіх досліджуваних іонів металів призводить до посилення впливу конкурентної реакції утворення $M(OH)_n^{+z-n}$ і тому погіршує вилучення. Показово, що інтервал рН максимального виходу комплексу у фазі іоніту значно ширший, ніж оптимальний діапазон рН комплексоутворення для тих же реагентів у розчині (табл. 2, системи Pb(II)-КО, Zn(II)-МТС, Pb(II)-ПКФ, тощо).

Для легкогідролізуючих катіонів досліджено можливість неспецифічної сорбції оксо- та гідроксоаніонів аніонітом, що не містить барвника. За цих умов спостерігалось часткове вилучення іонів металів: Hg(II) – 13 %; Cu(II) – 8 %. Встановлено, 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.

Більшість ізотерм сорбції іонів металів на аніонообміннику з іммобілізованим барвником належить до Н- і L-типу (табл. 3).

Таблиця 3

Основні параметри сорбції іонів металів $\overline{КО}$, $\overline{ІЕ\hat{O}}$, $\overline{І\hat{O}\tilde{N}}$, $\overline{\hat{O}\tilde{A}\zeta}$

($n = 5$, $P = 0,95$, $m_c = 0,3 \text{ г}$, $a_{max} \text{ КО} \cong 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$, $a_{max} \text{ ПКФ} \cong 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$, $a_{max} \text{ МТС} \cong 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$, $a_{max} \text{ ХАЗ} \cong 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$)

Система	Тип ізотерми	a_{max} , 10^{-5} моль/г	k , 10^5 дм ³ /моль	(R)Г, %	D , 10^4 см ³ /г	(R)Г, % після УЗ	D , 10^4 см ³ /г, УЗ
Fe(III)-КО	L	1,63	2,20	99,0	16,50	99,0	–
Pb(II)-ПКФ	H	1,45	0,71	94,0	2,61	94,0	–
Zn(II)-МТС	L	1,18	0,90	97,5	3,90	97,5	–
Hg(II)-ХАЗ	H	1,55	–	85,0	0,94	90,0	1,50

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 винятком 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. Ступінь вилучення іонів металів також зростає на 5 – 26% [2,8-10]. Це можна пояснити конформаційними змінами в структурі іонообмінників 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. Як приклад наведені дані для системи Hg(II)-ХАЗ.

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) при оптимальних значеннях кислотності середовища. Значення рН розчинів, при яких спостерігається вилучення 50% іонів металу на $\overline{H_mR}$ (рН_{1/2}) наведені в [8].

За цією ознакою досліджувані іони металів поділяються на дві групи: ті, що можна концентрувати та розділяти на модифікованих сорбентах у кислому середовищі (рН 0,5 – 2,5) і у слабко кислому та нейтральному середовищі (рН 3,0 – 7,0) [10]. Так, встановлено, що $\overline{КО}$ при рН 0,5 – 2,5 взаємодіє з іонами

Fe(III), Pb(II), Hg(II), Cu(II), Sn(IV) тощо, а з іонами Zn(II) в діапазоні (рН 3,0 – 7,0). Це дало можливість створити селективну методику визначення іонів Zn(II) з $\overline{IO_3^-}$ після концентрування заважаючих іонів за допомогою \overline{CO} .

На основі отриманих даних про іммобілізацію МТС, КО, ПКФ, ХАЗ на аніонообміннику та про взаємодію іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II) з іммобілізованими барвниками розроблено методики твердофазного спектрофотометричного (ТФС) визначення цих іонів металів та запропоновано схему аналізу фруктових соків (рис. 1).

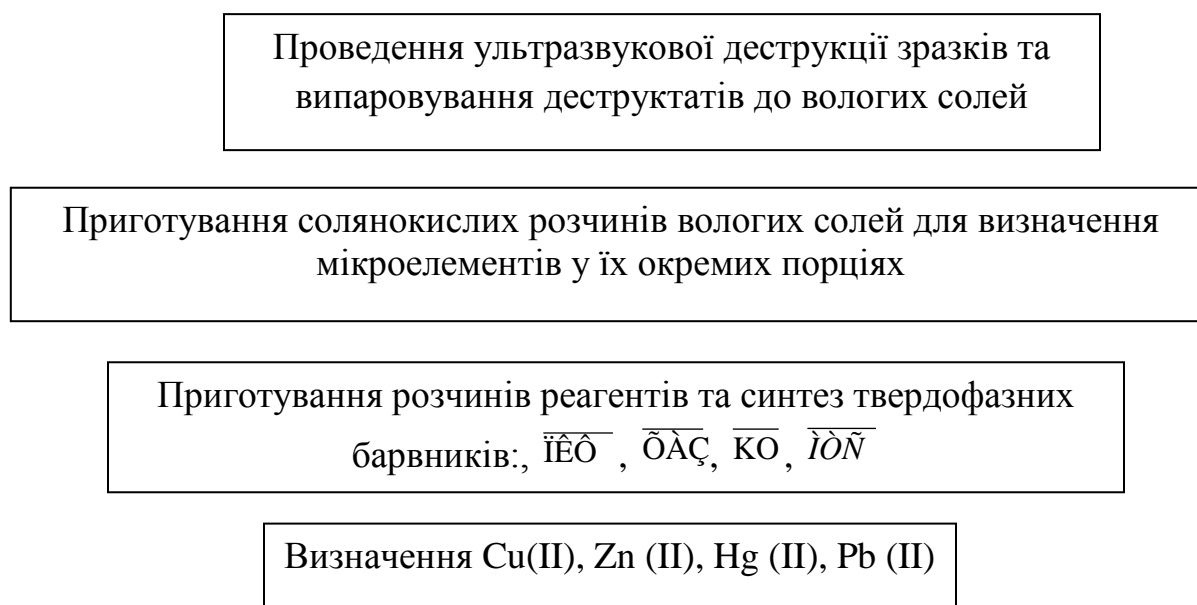


Рис. 1. Схема визначення окремих мікроелементів у фруктових соках.

За цією ж схемою аналізували очищений палигорськітом яблучний сік. Результати визначення Cu(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II) у зразках яблучного соку за розробленими методиками (А) та стандартною (Б) представлено в таблиці 4.

Таблиця 4

Результати визначення іонів металів у яблучному соці методом (А) та (Б)

* - (мг/дм³), n = 3

Метал	Реагент	ГДК, мг/дм ³	МВ (А) мкг/дм ³	Вміст металів, мкг/ дм ³ (А)	S _r	МВ(Б), мкг/дм ³	Вміст металів, мкг/ дм ³ (Б)	S _r
Cu(II)	СПАДНС	<5	0,64	130,0±7,0	0,02	100	135,0±6,0	0,02
Zn(II)	$\overline{МТС}$	≤10	10	0,65±0,04 *	0,02	50	0,64±0,05*	0,03
Pb(II)	$\overline{ПКФ}$	≤0,3	20	28,0±3,0	0,04	50	30,0±5,0	0,07

Hg (II)	ХАЗ	<0,01	20	сліди	-	0,1	4,0±0,1	0,01
---------	-----	-------	----	-------	---	-----	---------	------

Видно, що відносне стандартне відхилення результатів, отриманих за розробленими методиками визначення не перевищує 0,10, що свідчить про їх задовільну відтворюваність.

Високі коефіцієнти розподілу ($D \geq 10^4$ см³/г) іонів металів сприяють зниженню межі визначення при застосуванні іммобілізованого барвника порівняно з реакцією в розчині. За значенням межі визначення (МВ) пропонувані методики сорбційно-спектрофотометричного визначення іонів металів поступаються тільки методу атомно-абсорбційного (ААС) визначення іонів Hg(II). Проте, МВ пропонованих методик достатня для визначення іонів Hg(II) у харчових продуктах на рівні ГДК. У випадку визначення іонів Pb(II), Zn(II), Cu(II) розроблені методики мають переваги порівняно зі стандартними методиками визначення іонів металів у харчових продуктах [16], оскільки дають можливість визначати ці іони на рівні $\leq 0,1-0,5$ ГДК. Зростання селективності визначень з барвниками, іммобілізованими на аніонообміннику, пояснюється зміною мікрооточення МТС, ПКФ, ХАЗ, КО 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. Екологічно безпечною є також і методика фотометричного визначення Cu(II) за допомогою СПАДНС.

Порівняльний аналіз отриманих результатів визначення концентрації металів у зразках освітленого яблучного соку показав, що вміст Cu(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II) значно нижче ГДК, що свідчить про ефективність розробленого способу освітлення (чи очищення) яблучного соку таким природним адсорбентом Черкаського родовища як палигорськіт [17]. Оскільки цей глинистий мінерал крім вилучення іонів токсичних металів дозволяє очищати яблучний сік від пектинових, колоїдних речовин, підвищуючи ступінь його

прозорості на 25 %, практично не знижуючи вміст вітаміну С, не змінюючи вміст вуглеводів, сухих речовин, активної і титрованої кислотності, збільшує термін зберігання в 2 – 3 рази внаслідок пригнічення патогенної мікрофлори [17] тощо, його можна рекомендувати у виробництві яблучного та інших фруктових соків.

IV. Conclusions. Висновки:

Запропонована схема твердофазного спектрофотометричного та фотометричного визначення окремих мікроелементів у фруктових соках, попередньо очищених палигорскітом.

Пропоновані методики визначення іонів металів характеризуються задовільною правильністю і відтворюваністю результатів; високою чутливістю і селективністю; за експресністю вони перевищують відомі аналогічні і стандартні методики [17]. Схема аналізу характеризується простотою експерименту, екологічною безпечністю, не потребують складного коштовного обладнання, для обслуговування якого потрібні висококваліфікований персонал і стаціонарна лабораторія.

Література

1. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / [Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.]. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
2. 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.
3. Polymer matrices effects on the sensitivity and the selectivity of optical chemical sensors / F. Dini, E. Martinelli, R. Paollesse [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2011. – Vol. 154, № 2. – P. 220-225.
4. Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors / H.N. Kim, Z. Guo, W. Zhu [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40, №1 – P. 79-93.
5. Kostenko E. E. Solid phase spectrophotometric determination of copper (II) using SPADNS // Functional Materials. – 2003. – Vol. 10, № 4, P. 671 – 675.

6. 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.
7. Костенко Є.Є. Визначення мікроелементного складу грибів / Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко // Наукові праці НУХТ. – 2014. – Т. 20, № 6. – С. 188 – 197.
8. Костенко Є. Є. Хіміко-аналітичні властивості сульффталеїнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8 та їх використання в аналізі харчових об'єктів / Є. Є. Костенко // Методи та об'єкти хім. аналізу. – 2011. – Т. 6, № 1-2. – С. 56 - 70.
9. Костенко Є. Є. Хіміко-аналітичні властивості азобарвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8, та використання їх в аналізі харчових об'єктів / Є. Є. Костенко // Укр. хім. журн. – 2011. – Т. 77, № 8. – С. 107 - 115.
10. Костенко Є.Є. Полімерні іоніти з іммобілізованими барвниками у гібридних спектрофотометричних методах аналізу // Автореф. Дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.02 / Харківський нац. ун-т. ім. В.Н. Каразіна. – Харків., 2012. – 32 с.
11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. - М.: Химия, 1968. - 364 с.
12. 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.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1979.-475 с.
14. Мясоедова Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М.: Наука, 1984. – 164 с.
15. Салдадзе К. М. Комплексообразующие иониты / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова – Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.
16. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. М.: Госстандарт СССР, 1986.
17. Сорбенти різних типів / С. В. Матко, Є. Є. Костенко, Л. М. Мельник, О. М. Марценюк // Харчова і переробна промисловість – 2008. - № 8-9. - С.16 – 19.

