УДК 543.068.53:543.068.52:543.422.3:541.183

Є.Є. Костенко

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЗОБАРВНИКІВ, ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА АНІОНІТІ АВ-17×8 ТА ВИКОРИСТАННЯ ЇХ В АНАЛІЗІ ХАРЧОВИХ ОБ‘ЄКТІВ

Досліджено адсорбційні властивості аніоніту АВ-17×8, що модифікований похідними хромотропової кислоти, по відношенню до іонів Cu (II), Pb (II), Zn (II), Hg (II), Fe (III), Sn (IV), Zr (IV) та Ti (IV). Встановлено, що адсорбція іонів металів відбувається за рахунок утворення комплексних сполук складу 1 : 1 з іммобілізованими лігандами, що дає можливість порівняти їх з такими ж комплексами у розчині. Встановлено, що стійкість комплексів, утворених у твердій фазі нижча, ніж у розчині, що пояснюється більшими енергетичними витратами на комплексоутворення у фазі сорбенту.

На основі отриманих даних розроблені нові методики твердофазного спектрофотометричного визначення металів, що не потребують десорбції аналіту, що дозволяє досягати високих коефіцієнтів розподілу (до 1 .10^5 дм^3/г і концентрування (близько 30).

Серед важливих завдань аналітичної хімії є надійне і експресне визначення мікрокількостей іонів металів у харчових продуктах. Цю проблему не можливо вирішити, не використовуючи для оцінки якості продукції, сучасні аналітичні методи контролю. Через відсутність на підприємствах і у районних СЕС високочутливих та селективних методів визначення металів (наприклад, ICP-MS) більшість лабораторій контролю якості широко використовує прості та надійні фотометричні та, при можливості, атомно-абсорбційні методи. Тому розробка науково обґрунтованого комбінованого спектрофотометричного забезпечення екологічного контролю харчових продуктів на вміст нормованих речовин на рівні 0,1 ГДК і нижче є актуальною задачею аналітичної хімії.

Оскільки твердофазна спектрофотометрія дозволяє поєднувати сорбційне концентрування іонів металів і їх наступне фотометричне визначення у твердій фазі, перспективним є використання в якості сорбентів слабко-розсіюючих світло іонообмінних смол з іммобілізованими аналітичними реагентами. Раніше [1] нами були вивчені системи з іммобілізованими сульфофталеїновими барвниками. В даному дослідженні використовували іммобілізовані азо-барвники (арсеназо III, сульфоназо III, кислотний хромтемносиній, еріохромом чорний, СПАДНС - 2-(4-сульфофенілазо)-1,8-діоксинафталін-3,6-дісульфокислоту) з високою спорідненістю до іонообмінників та важливими аналітичними характеристиками, а саме: індикаторні реакції цих реагентів з більшістю досліджуваних іонів металів характеризуються високою чутливістю, контрастністю та, в ряді випадків, вибірковістю [2-4]. В літературі є окремі відомості щодо аналітичного застосування іммобілізованих на іонообмінниках похідних хромотропової кислоти для аналітичного концентрування певних металів [5-15], проте дослідження, в якому проведено узагальнення хіміко-аналітичних властивостей таких гетерофазних реагентів,

не проводилось. Тому метою даної роботи було дослідження, що систематизує аналітичне застосування іммобілізованих на АВ-17×8 похідних хромотропової кислоти для аналітичного концентрування іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe (III), Hg(II), Cd(II), Sn(IV) Zr(IV), Ti(IV) та їх твердофазно-спектрофотометричного визначення у харчових об'єктах.

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 [16]; Sn^0 [17], Ti^0 (ос.ч.), $ZrCl_4$ (х.ч) у HC1 (ос.ч.) + H_2O_2, 0,02 і 5,0 моль/дм^3 HC1. Стандартизацію проводили: йодометрично (Cu) [18], комплексонометрично (Pb) [19], (Zn) [20], гравіметрично (Fe) [16], (Zr) [21], перманганатометрично (Fe) [16], меркуриметрично (Hg) [22], броматометрично (Ti) [3].

В роботі використовували арсеназо III (АРС), х.ч., очищений за методикою [23], сульфоназо III (СФАЗ), 2-(4-сульфофенілазо)-1,8-діоксинафталін-3,6-дісульфокислоту (СПАДНС) ч.д.а. (Chemapol), кислотний хромтемносиній К (КХТС) і еріохромчорний Т (ЕХЧ) ч.д.а. (Reanal).

Використовували HC1, HNO_3, NaOH, NaC1, уротропін (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 [24]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

В роботі використовували аніонообмінник АВ-17×8 (АВ) з розмірами зерен 0,30 мм, який готували до роботи за рекомендаціями, наведеними у публікаціях [25, 26]. Підготовлений АВ-СІ використовували для іммобілізації похідних хромотропової кислоти з водних розчинів. Отримані твердофазні барвники (ТФБ) представляють собою прозорі різнозабарвлені гранули, які при λ = 480-520 нм пропускають до 50 % світла. Іммобілізовані аналітичні

форми не змінюють свої властивості при тривалому зберіганні (протягом 6 місяців) під шаром води в щільно закритій темній склянці.

Дослідження хіміко-аналітичних властивостей твердофазних реагентів показали, що для різних партій АВ і барвників кількісні характеристики сорбційних і комплексоутворювальних властивостей іммобілізованих реагентів залишаються практично незмінними.

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) [20, 27-34].

Поглинання світла продуктами, що утворилися у фазі іонообмінника, вимірювали з використанням прийомів твердофазної спектрофотометрії як описано в роботах [1, 35].

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 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 [1, 36, 37]; 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, см³/г)* розраховували за формулами: $Г, \% = (C^0_M - [M^{+i}]) \times 100 / C^0_M$; $D = Г \cdot V / (100 - Г) \cdot m$, де C^0_M - загальна концентрація іонів металу, моль/дм^3 , $[M^{+i}]$ - рівноважна концентрація 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 [38], 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 [39]. Будували залежності $lg\ A_i/(A_{max}-A_i)$ — $lg\ [H_mR]$ (або $lg\ [M^{+i}]$) і за $tg\ \alpha$ знаходили кількість координованих молекул ліганда або іонів металу.

Хімічні форми металів у розчині при заданому значенні pH знаходили за значеннями констант стійкості гідроксокомплексів металів [40].

Константа сорбції металу *(k)* дорівнює константі рівноваги реакції взаємодії іонів металів з іммобілізованими на АВ барвниками, що відбувається за схемою (1) [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. Константи стійкості для всіх досліджуваних систем обчислювали як у [1] за рівнянням:

$$lg\ \beta = lg\ k + lg\Phi - lg\ \alpha_{(m-x)} \quad (2)$$

де $\alpha_{(m-x)} = \dfrac{\beta_{H(m-x)}[H^+]^{m-x}}{\sum_{j=0}^{N}\beta_{Hj}[H^+]^j}$; 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 [41-44]); Φ – функція Фронеуса, $\Phi = 1 + \Sigma\ \beta_i^{он} \cdot [OH^-]^i$; β_i^{OH} – константа стійкості i-того гідроксокомплексу в розчині [40].

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 [45], 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.

Встановлено [1], що іммобілізація всіх похідних хромотропової кислоти: АРС, СФАЗ, СПАДНС, КХТС, ЕХЧ на поверхні АВ-С1 відбувається за іонообмінним механізмом за схемою:

$$AB\text{-}Cl + H_mR^- \leftrightarrow [AB^+\text{-}H_mR^-] + Cl^- \qquad (3)$$

З табл. 1 видно, що сорбція названих барвників на АВ-С1 описується ізотермами L – та H – типів. Це свідчить про їх високу спорідненість до іонообміника. Барвники десорбуються в розчин лише дією 2-6 М розчинів сильних кислот і основ.

Попередні дослідження показали, що АВ-С1 вилучає іони Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe (III), Hg(II), Cd(II), Sn(IV), Zr(IV) та Ti(IV) у присутності похідних хромотропової кислоти у розчині [15]. Проте стеричні перешкоди підчас дифузії об′ємної комплексної часточки через гідрофобну матрицю іонообмінника до іонообмінного центру АВ уповільнюють процес встановлення рівноваги у гетерогенних системах. На прикладі вилучення іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe (III), Hg(II), Cd(II), Sn(IV), Zr(IV) та Ti(IV) нами

продемонстровано [5-14], що більш ефективним виявилося застосування модифікованого іонообмінника, для сорбційного концентрування іонів металів за рахунок їх комплексоутворення з іммобілізованими лігандами. Встановлені кінетичні особливості процесу адсорбції підтверджують наше припущення про хімічний характер його. Про утворення комплексів у фазі аніоніту свідчать зміни у спектрах світлопоглинання іонообмінників з іммобілізованими барвниками після їх обробки розчинами солей металів. У спектрах світлопоглинання комплексів, утворених у фазі сорбенту, максимуми поглинання спостерігаються в тому ж діапазоні довжини хвилі, що і для комплексів, утворених у розчині [6].

Оскільки 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.

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

З метою узагальнення цього спостереження було встановлено оптимальні умови взаємодії іонів металів з іммобілізованими у твердій фазі барвниками: вивчено залежності ступеню вилучення *(Г %)* від pH розчину, терміну контакту фаз *(τ)*, концентрації металу *(C_M)*, і об‘єму розчину *(V)*. Результати представлено в табл. 2.

Постійність значень ступіню вилучення іонів металів від співвідношення об‘єму розчину і маси сорбенту показало (табл. 2), що у статичних умовах концентрування металів на модифікованому АВ коректно

проводити з об‘ємів розчинів до 1000 см^3, використовуючи наважку сорбенту $m_c \geq 0,3$ г (табл. 2).

Було показано [11], що повнота вилучення металів на модифікованому АВ зростає із збільшенням значень pH. Проте оптимальні (≥ 90%) значення повноти вилучення для деяких металів досягаються вже при pH ≥ 1 [5-14]. Зокрема, інтервал максимального вилучення Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), Fe (III), наприклад, на $\overline{СФАЗ}$ знаходиться в межах 1-7 одиниць pH (табл. 2). Це дозволяє проводити їх концентрування в широких межах pH.

Для визначення ефективності вилучення іонів металів модифікованими іонообмінниками, вивчали їх ізотерми сорбції за оптимальних умов. Результати, наведені в табл. 3, вказують на те, що більшість з них належить до ізотерм L-типу. Це свідчить про можливість використання досліджуваних іонітів з іммобілізованими барвниками для концентрування мікрокількостей іонів металів з розчинів [46].

Максимальна сорбційна ємність (a_{max}) твердофазних реагентів за металами у всіх системах близька до розрахованої ємністі за барвниками (табл. 3).

Встановлено (табл. 2), що для більшості систем адсорбційна рівновага встановлюється протягом 20 хвилин. Виключенням є адсорбція іонів металів, що легко гідролізують (Fe(III) на $\overline{АРС}$, Zr(IV) на $\overline{СФАЗ}$) та 2-х зарядних іонів металів при pH>5 (наприклад, Cd(II) на $\overline{АРС}$, чи $\overline{ЕХЧ}$, Cu(II) і Zn(II) на $\overline{КХТС}$, Cu (II) на $\overline{СПАДНС}$), коли рівновага встановлюється протягом 3-12 годин. Прискорити процес адсорбції можна дією на систему УЗ. Вже після 2-х секундної дії УЗ адсорбційна рівновага встановлюється протягом 20 хвилин [14]. За цих умов ступінь вилучення металів також зростає.

Порівняння коефіцієнтів розподілу (D) металів між розчином та твердою фазою показало, що і у випадку використання іонообмінників з іммобілізованими барвниками обробка адсорбційних систем УЗ призводить до збільшення ефективності вилучення іонів металів (табл. 3, 4). У більшості

випадків запропоновані іоніти з іммобілізованими барвниками характеризується високими ($D \geq 10^4$) значеннями D. За цією ознакою придатність запропонованих адсорбентів для селективного концентрування іонів металів порівнювали за значеннями pH, при яких спостерігається вилучення 50% іонів металу з розчину на $\overline{H_m R}$ ($pH_{1/2}$), табл. 5. З таблиці видно, що деякі із запропонованих адсорбентів (наприклад, $\overline{ЕХЧ}$) можуть бути використані для групового концентрування іонів металів (значення $pH_{1/2}$ для різних металів різняться мало, менше, ніж на 2 одиниці), тоді як інші (наприклад, $\overline{АРС}$) - для їх розділення.

Нами була визначена також максимальна ємність адсорбентів за металами. Результати представлені у табл. 6. Видно, що для забезпечення ефективного вилучення токсичних металів з розчинів харчових об′єктів або з питної води ємності сорбентів достатньо. Наприклад, достатньо 1 кг: $\overline{АРС}$, $\overline{КХТС}$ чи $\overline{ЕХЧ}$ для вилучення іонів Pb (II) з 100,0 Дл води; а для вилучення іонів Hg (II) з 1000,0 Дл води достатньо 1 кг $\overline{АРС}$, $\overline{СФАЗ}$, тощо.

Оскільки ФАУ барвників не беруть участь у реакції його закріплення на матриці носія, в ряді досліджуваних систем досягається висока контрастність аналітичних реакцій. Наприклад, для реакцій іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II) чи Hg(II) з $\overline{ЕХЧ}$ $\Delta\lambda$=60 - 100 нм.

Раніше [5-13] для оцінки відносної стійкості комплексів у фазі АВ нами були розраховані константи стійкості цих форм без врахування констант гідролізу металів та іонізації ФАУ іммобілізованих барвників як це було запропоновано в роботах [47-49]. З метою покращення адекватності моделі, що описує адсорбційні властивості модифікованих АВ в умовах, що є оптимальними для аналітичного концентрування металів, у цьому дослідженні ми застосували підхід, запропонований в роботі [1] і обчислювали константи стійкості за рівнянням (2). Деякі результати розрахунків наведені в табл. 7. Видно, що стійкість комплексів іонів металів у фазі АВ нижча на декілька порядків за стійкість таких же комплексів у

розчині, що співпадає з даними літератури [41]. Встановлено, що за величинами констант стійкості іммобілізованих комплексів для досліджених систем метали розташовуються у наступні ряди: $\overline{M-APC}$ – Zr (IV) > Fe (III) > Hg (II) > Pb (II) > Cu (II) > Zn ≈ Cd (II); $\overline{M-KXTC}$ – Zr (IV) ≥ Ti (IV) > Cu (II) > Cd (II) ≈ Pb (II) ≈ Zn (II); $\overline{M-СФАЗ}$ – Zr (IV) > Hg (II) > Pb (II) ≈ Cu (II); $\overline{M-СПАДНС}$ - Zr (IV) > Ti (IV) > Cu (II); $\overline{M-ЕХЧ}$ – Zr (IV) > Hg (II) > Pb (II) = Zn (II) > Cu (II) > Cd (II). Видно, що у всіх системах виконується залежність Zr(IV) ≥ Ti(IV) > Fe(III) > Hg(II) ≥ Pb(II) ≥ Cu(II) > Zn(II) > Cd(II), тобто – M (IV) > M (III) > M (II), що узгоджується з даними літератури для розчинів [4, 50, 51].

Аналогічним чином впорядковано іммобілізовані барвники у наступні ряди. Cu (II): $\overline{СФАЗ} > \overline{APC} > \overline{СПАДНС} > \overline{ЕХЧ}$; Pb (II): $\overline{СФАЗ} > \overline{KXTC} \approx \overline{APC} > \overline{ЕХЧ}$; Zn (II): $\overline{KXTC} > \overline{APC} > \overline{ЕХЧ}$; Hg (II) - $\overline{СФАЗ} > \overline{APC} > \overline{ЕХЧ}$; Cd (II): $\overline{KXTC} > \overline{APC} > \overline{ЕХЧ}$; Zr (IV): $\overline{СФАЗ} > \overline{KXTC} \approx \overline{APC} > \overline{СПАДНС} > \overline{ЕХЧ}$; Ti (IV): $\overline{KXTC} > \overline{СПАДНС}$, що співпадає з даними літератури для розчинів [4, 50, 51].

За величинами β були обчислені коефіцієнти селективності гетерофазних реакцій (табл. 8), з яких видно, що селективне визначення Zr(IV) в присутності інших іонів металів забезпечують всі досліджувані іонообмінники. З іншого боку, присутність Ti (IV) і Zr (IV) заважає визначенню інших іонів металів з іммобілізованими барвниками. Проте відсутність названих іонів у більшості харчових об‘єктів нівелює цей недолік. Визначенню іонів Fe (III) заважають тільки іони Ti(IV), Zr (IV) і Hg (II) у співвідношенні 1 : 10. Значне підвищення селективності визначення іонів Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) можна досягти регулюванням кислотності розчину. Іммобілізовані на АВ: АРС, СФАЗ, ЕХЧ можуть бути застосовані для визначення іонів Hg (II) у харчових об′єктах при pH 5,0 .

Отримані параметри сорбції та константи стійкості комплексів іонів металів з іммобілізованими похідними хромотропової кислоти були

використані для обгрунтування оптимальних умов концентрування та визначення іонів металів, вибору маскуючих речовин і розрахунку їх оптимальних концентрацій.

З табл. 9-12 видно, що розроблені методики перевищують більшість стандартних та кращі аналогічні, відомі з літератури, за чутливістю та селективністю. Високі коефіцієнти розподілу ($D \geq 10^4$ $см^3/г$) визначуваних іонів забезпечують високу чутливість іммобілізованих на іонообмінниках барвників порівняно з ними у розчині. Пропоновані методики твердофазно-спектрофотометричного визначення металів у харчових об'єктах поступаються за чутливістю тільки методам ААС визначення Cd(II) і Hg(II), і полярографічного визначення Cd(II) [53, 54]. Проте, C_{min} пропонованих методик цих металів достатня для визначення іонів Cd(II) і Hg(II) у харчових продуктах на рівні ГДК [55]. У випадку визначення Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III) розроблені методики перевищують за чутливістю стандартні методики визначення іонів металів у харчових продуктах [55]. Іммобілізовані барвники та методики ТФС 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.

Таким чином, показано, що АВ з іммобілізованими похідними хромотропової кислоти можуть бути використані для аналітичного концентрування іонів металів з наступним їх фотометричним визначенням у фазі сорбенту. Запропонований підхід не передбачає застосування складного коштовного обладнання і токсичних реагентів. Відсутність стадії десорбції аналіту дозволяє досягати високих коефіцієнтів розподілу (до $1 .10^5$ $дм^3/г$.

Встановлено, що адсорбція іонів металів з розчину обумовлена процесами комплексоутворення з ФАУ іммобілізованого барвника.

Висока контрастність фотометричного визначення забезпечується тим, ФАУ барвників не беруть участь у іммобілізації барвників на АВ.

Для всіх вивчених систем стабільність комплексів у твердій фазі нижча, ніж у розчині, що обумовлено більшими енергетичними витратами на комплексоутворення у фазі аніонообмінника.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Костенко Є.Є.* // Методы и объекты хим. анализа. – 2011. – **6**, № 1. – С. 58 - 72.
2. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. – М.: Химия, 1968.
3. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов: Пер. с польск. - М.: Мир, 1971.
4. *Умланд Ф.*, *Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.
5. *Костенко Є.Є.*, *Штокало М.Й., Христіансен М.Г., Іванова С.М.* // Фізика і хімія твердих тіл. – 2008. – **9**, № 1. – С. 138 – 142.
6. *Костенко Е.Е.* // Методы и объекты хим. анализа. – 2007. – **2**, № 2. – С. 177 – 181.
7. *Костенко Є.Є.*, *Штокало М.Й., Христіансен М.Г., Іванова С.М.* // Вісник Одеського нац. ун-ту. Серія: Хімія. – 2007. – **12**, № 2. – С. 114 – 122.
8. *Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М., Іванова С.М.* // Наук. записки Тернопільського нац. пед.ун-ту. Сер. Хімія. – 2006. – **10**. – С. 20 – 27.
9. *Костенко Є.Є., Штокало М.Й.* // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2006. – **6**, № 24. – С. 45 – 48.
10. *Kostenko E.E.* // Functional Materials. – 2003. – **10**, № 4, P.671-675.
11. *Костенко Е.Е.* // Журн.аналит. химии. – 2000. - **55**, № 7. - С. 719-722.
12. *Штокало М.Й., Костенко Е.Е.***,** *Жук И.З.* // Журн.аналит.химии. – 1991. – **46**, № 6. – С. 1093-1097.

13. *Костенко Є.Є.* // Наукові праці УДУХТ. – 2001. - № 9. – С. 41 – 45.

14. *Костенко Є.Є.* // Тр. Сесії наукової ради з проблем аналітичної хімії. – Крим, Новий Світ, 2009. – С. 28.

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

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

17. 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.

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

19. *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия элементов. Свинец. - М.: Наука, 1986.

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

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

22. *Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М.* Аналитическая химия ртути. - М.: Наука, 1974.

23. *Боганова А.Н., Немодрук А.А.* // Журн, аналит, химии. – 1977. – **32**, № 10. – С. 1961 – 1963.

24. Методы анализа чистых химических реактивов. – М.: Химия, 1984.

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

26. *Тулупов П.Е.* Стойкость ионообменных материалов.- М.: Химия, 1984.

27. *Костенко Є.Є., Ковбаса В.М., Бутенко О.М., Кабан О.П.* // Наукові праці УДУХТ. - 2002. - № 11. - С. 75 -76.

28. *Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н.* // Химия и технология воды. - **24**, № 6. - С. 558 - 561.

29. *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.

30. *Бирмантас И.И., Ясинскене Э.И.* // Журн. аналит. химии. - 1965. - **20**, № 7. - С. 811 - 813.

31. *Багдасаров К.Н., Коваленко П.Н., Шемякина М.А.* // Журн. аналит. химии. - 1968. - **23**, В. 4. - С. 515 - 520.

32. *Спиваковский В.Б.* Аналитическая химия олова. – М.: Наука, 1975.

33. *Елинсон С.В., Петров К.И.* Аналитическая химия циркония и гафния. – М.: Наука, 1975.

34. *Otomo M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1963. - **36**, № 10. - P. 1341 - 1346.

35. *Костенко Є.Є.* // Укр. хім. журн. – 2009. – **75**, № 3-4. – С.107 – 112.

36. *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.

37. *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.

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

39. *Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В.* // Журн. аналит. хим. - 1989. - **44**, № 9. - С. 1594 – 1598.

40. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1979.

41. *Салдадзе К.М., Копылова - Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты. – М.: Химия, 1980.

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

43. *Швоева О.П., Сорочан А.М., Саввин С.Б., Мясоедова Г.В.* // Журн. аналит. химии. – 1980. – **35**, вып. 6 – С. 1074 - 1080.

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

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

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

47. *Трофимчук А.К.* // Укр. хим. журн. – 1990. – **56**, № 9. – С. 930 - 935.

48. *Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д.* // Журн. неорг. химии. – 1990. – **35**, № 6. – С. 1569 - 1574.

49. *Трофимчук А.К.* // Укр.хим.журн. – 1994. – **60**, № 12. – С.818 – 822.

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

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

52. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. - М.: Атомиздат, 1971.

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

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

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

56. *Швоева О.П., Саввин С.Б., Трутнева А.М.* // Журн. аналит. химии. - 1990. - **45**, № 2. - С. 476 - 479.

57. *Брыкина Г.Д., Степанова Н.Л., Белявская Т.А*. // Журн. аналит. химии. – 1982. – **37**, № 2. – С. 208 - 212.

58. *Рева Т.Д.* Оптимізація вибору кремнеземних адсорбентів для концентрування іонів основних біотоксикантів у комбінованих методах аналізу // Автореф. дис. … канд. хім. наук: 02.00.02 / Харківськ. нац. ун-т. – Харків., 2009. – 20 с.

Національний університет харчових технологій

Надійшла

Підпис

Т а б л и ц я 1.

Параметри сорбції похідних хромотропової кислоти на АВ-17×8-СІ (Діапазон pH 2,5 – 5,0;2,5<$pH_{опт}$< 4,0)

Реагент	Тип ізотерми	a_{max}, 10^{-5} моль/г	k,10^5 $дм^3$/моль
КХТС	L	1,69±0,11	3,99
ЕХЧ	L	1,68±0,10	3,55
СПАДНС	L	1,57±0,09	3,20
СФАЗ	H	1,49±0,09	–
АРС	H	1,29±0,08	–

Т а б л и ц я 2.

Оптимальні умови взаємодії іонів металів з $\overline{H_m R}$

(m_c = 0,3 г, V = 50,0 $см^3$; I = 0,1 М)

Система	$pH_{опт}$ у сорбенті	$pH_{опт}$ у розчині	τ, хв.	V_{max}, $см^3$
Pb-СФАЗ	1-7	3-4	20	300
Pb-АРС	5-7	5,0	20 24 год.	300 1000
Hg-СФАЗ	1-7	3-4	20	300
Zr-СФАЗ	2-7	3,0	180	300
Ti-КХТС	6-8	7,0	20	500

Т а б л и ц я 4.

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

M	Реагент	$pH_{опт}$	D_{max}, 10^4 $см^3$/г
Cu (II)	$\overline{СПАДНС}$	5,0	8,2
Pb (II)	$\overline{АРС}$	5,0	5,4
Hg (II)	$\overline{СФАЗ}$	6,0	2,6
Fe (III)	$\overline{АРС}$	5,0	1,3
Zr (IV)	$\overline{КХТС}$	3,0	19,5
Ti (IV)	$\overline{СПАДНС}$	1,0	16,5

Т а б л и ц я 3 .

Основні параметри сорбції іонів металів на $\overline{H_m R}$ (m_c = 0,3 г)

Система	Тип ізотерм	a_{max}, мкмоль/г (за **M**)	a_{max}, мкмоль/г (за $\mathbf{H_mR}$)	$a^г_{max}$, мкмоль/г (за **M**)	$k \cdot 10^5$, дм^3/моль	$D \cdot 10^4$, см^3/г
$\overline{Pb - APC}$	L	12,3	13,0	6	1,40	5,4
$\overline{Pb - СФАЗ}$	L	13,5	14,9	6	1,51	1,9
$\overline{Cu - СПАДНС}$	L	14,6	15,7	9	1,48	8,2
$\overline{Pb - ЕХЧ}$	L	14,7	15,1	9	1,24	1,9
$\overline{Cd - КХТС}$	L	12,5	15,9	9	1,28	1,0
$\overline{Hg - СФАЗ}$	L	14,5	14,9	6	1,98	2,6
$\overline{Fe - APC}$	L	13,0	13,0	11	1,75	1,3
$\overline{Sn - КХТС}$	S	15,6	15,9	11,5	–	0,6

$a^г_{max}$ – максимальна ємність сорбенту в області Генрі

Т а б л и ц я 5.

Значення $pH_{1/2}$ металів для різних зразків $\overline{H_mR}$

M	$\overline{АРС}$	$\overline{КХТС}$	$\overline{СФАЗ}$	$\overline{СПАДНС}$	$\overline{ЕХЧ}$
Cu (II)	4,0	6,8	3,0	3,0	1,0
Pb (II)	2,5	5,0	0,5	–	1,0
Zn (II)	5,0	9,0	–	–	2,0
Cd (II)	5,2	2,0	–	–	5,5
Hg (II)	3,2	–	0,5	–	1,0
Fe (III)	0,5	–	–	–	–
Sn (IV)	–	3,8	–	–	–
Zr (IV)	2,0	0,5	1,0	1,5	1,0
Ti (IV)	–	0,5	–	0,5	–

Т а б л и ц я 6.

Максимальна ємність модифікованих сорбентів за металами (мг/г) в оптимальних умовах

$\overline{H_mR}$	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	Fe	Sn	Zr	Ti
$\overline{АРС}$	0,80	3,00	0,90	1,60	2,00	0,70	-	1,80	-
$\overline{КХТС}$	0,95	3,02	1,06	1,62	-	-	1,50	1,19	0,64
$\overline{СФАЗ}$	0,93	2,79	-	-	3,24	-	-	1,23	-
$\overline{СПАДНС}$	0,93	-	-	-	-	-	-	1,49	0,60
$\overline{ЕХЧ}$	1,04	3,04	1,14	1,6	2,63	-	-	1,36	-
ГДК*	1,00	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.

Т а б л и ц я 7.

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

M	Реагент	lg β при pH 5,0 (фаза сорбенту)	lgβ_1(розчин)	pH
Zr(IV)	$\overline{АРС}$	30,6 ± 0,6	39,8 ± 0,1	1,0
Fe(III)	$\overline{АРС}$	12,4 ± 0,5	28,7 ± 0,2	3,0
Pb(II)	$\overline{АРС}$	8,5 ± 0,6	23,1 ± 0,2	5,0
Ti(IV)	$\overline{КХТС}$	30,3 ± 0,5	33,7 ± 0,5	5,0
Zr(IV)	$\overline{СФАЗ}$	32,5 ± 0,8	39,5 ± 0,3	2,0
Hg(II)	$\overline{СФАЗ}$	15,4 ± 0,7	31,9 ± 0,4	3,0
Cu(II)	$\overline{СПАДНС}$	5,8 ± 0,5	20,1 ± 0,3	6,8

Т а б л и ц я 8.

Коефіцієнти селективності

M	$\overline{АРС}$ β_{Hg}/β_M	$\overline{СПАДНС}$ β_{Cu}/β_M	$\overline{СФАЗ}$ β_{Hg}/β_M	$\overline{КХТС}$ β_{Ti}/β_M	$\overline{ЕХЧ}$ β_{Zr}/β_M
Pb(II)	≥ 10^3	>100	≥ 10^3	≥ 10^3	≥ 10^3
Cu(II)	≥ 10^3	–	≥ 10^3	≥ 10^3	≥ 10^3
Hg(II)	–	Не утво-	–	≥ 10^3	≥ 10^3
Zn(II)	≥ 10^3	рюються	≥ 10^3	≥ 10^3	≥ 10^3
Cd(II)	≥ 10^3	комплексні	≥ 10^3	≥ 10^3	≥ 10^3
Fe(III)	<1	сполуки	–	≥ 10^3	≥ 10^3
Zr(IV)	<1	<1	<1	1	–
Ti(IV)	<1	<1	<1	–	<1

Т а б л и ц я 9.

Метрологічні характеристики розроблених твердофазно-спектрофотометричних і фотометричних методик (Параметри ГГ вказані для об′єму розчину 10*, 25**, 50 см^3, C_{min} розрахована для максимального коефіцієнту розподілу; аналітичний відгук ΔA)

Аналіт	ТР (реагент у розчині)	Метод детектування	$\lambda_{опт}$, нм	Діапазон лінійності ГГ, мкг/см^3	C_{min}, мкг/см^3
Cu(II)	$\overline{АРС}$	ТФС	680	0,01 – 4,10	0,0007
Pb(II)	$\overline{АРС}$	ТФС	660	0,04 – 8,28	0,002
Cu(II)**	АРС	Ф	620	0,04 – 4,10	0,04
Zr(IV)	$\overline{АРС}$	ТФС	580	0,06 – 0,46	0,001
Sn(IV)	КХТС	Ф	600	0,12 – 2,37	0,1
Zr(IV)	$\overline{КХТС}$	ТФС	460	0,09 – 7,28	0,02
Ti(IV)	$\overline{КХТС}$	ТФС	660	0,05 – 3,80	0,005
Hg(II)	$\overline{СФАЗ}$	ТФС	660	0,20 – 12,00	0,02
Pb(II)*	СФАЗ	Ф	700	0,15 – 10,0	0,2
Cu(II)**	СФАЗ	Ф	620	0,26 – 5,12	0,3
Zr(IV)	$\overline{СФАЗ}$	ТФС	660	0,18 – 1,40	0,03
Cu(II)	$\overline{СПАДНС}$	ТФС	640	0,0064 – 2,05	0,0006
Zr(IV)	$\overline{СПАДНС}$	ТФС	460	0,18 – 18,0	0,02
Ti(IV)	$\overline{СПАДНС}$	ТФС	660	0,05 – 3,80	0,005
Zr(IV)	$\overline{ЕХЧ}$	ТФС	555	0,009 – 3,64	0,0005

Т а б л и ц я 10.

Порівняльна характеристика розробленої та відомих сорбційно-спектроскопічних методик визначення Cu(II)

(τ-термін встановлення гетерогенної рівноваги, П-полярографічне визначення в 5 $см^3$ елюату)

Сорбент	Реагент	C_{min}, мкг/$дм^3$	Метод детек-тування	V/m	τ, хв	$C_{Pb/Cu}$	$C_{Pb/Zn}$	$C_{Pb/Cd}$	$C_{Pb/Hg}$	$C_{Pb/Fe}$	$C_{Pb/Sn}$	Літера-тура
АВ-17×8	СПАДНС	0,64	ТФС	700/0,3	120	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	500	$> 10^3$	[10]
ПАН-волокно з КУ-2	Піридилазо-нафтол-2	32	СДВ	100/0,01	10	10^3	10^3	10^3	10^3	1	10^3	[15, 56]
АВ-17×8	Тіазолілазо-нафтол –Br	50	ТФС	10/0,3	60	10	100	100	10	100	10	[15, 57]
Кремнезем	Піридин-дікарбонова кислота	20	П	25-100/ 0,2	5	10	100	10	1	1	-	[58]
Сілікагель СГ2	Тіазолілазо нафтол	15	СДВ	100/0,1	10	100	100	100	100	20	−	[36]

Т а б л и ц я 11

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), мкг/дм^3 (мкг/кг)	ГДК, мкг/кг (мкг/ дм^3)	Визначенню не заважають іони
Cu(II)	*СПАДНС*	5,0-8,0	0,6	100 (Ф) 100 (П) 13-50 (ААС)	500	Pb(II)-утворює малостійкий комплекс; Hg(II),Fe(III), Sn(IV), Zn(II), Cd(II)-не утворюютькомплексів; 1:200-Zr(IV);1:1000-лзм,Cl^-,SO_4^{2-},SCN^-,F^-,NO_3^-,CO_3^{2-},Ac^-,$C_2O_4^2$
Pb(II)	*АРС*	5,5	2	—	—	1:10-Fe(III), Cu(II), Zn(II); Sn(IV); 1:500-Cd(II), Co(II), Ni(II), Al(III), 1:1000-Zr(IV),лзм, F^-,Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, Ac^-, SCN^-
Cd(II)	*ЕХЧ*	9,0	100	20 (П) 4 (ААС)	100	1:1-Hg(II),Fe(III);1:10-Cu(II),Zn(II);1:100-Pb(II),Hg (II),лзм;1:500-Sn(IV),Zr(IV),Ti(IV),Co(II),Ni(II); 1:1000-NO_3^-,SO_4^{2-}, F^-,Cl^-, CO_3^{2-},Ac^-
Hg(II)	*СФАЗ*	1,0	20	800 (ПК) 0,1 (ААС)	20	1:1-Pb(II), Zr(IV); 1:100-Fe(III); 1:500-Cu(II); 1:1000-Zn(II), Cd(II), A1(III), Sn(IV), лзм, NO_3^-, F^-, SO_4^{2-},Ac^-, CO_3^{2-}
Zr(IV)	*КХТС*	3,0	18	—	—	1:1-F^-; 1:10-Fe(III); 1:1000-Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Co(II), Ni(II); A1(III), лзм, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Ac^-, Sal^-
Ti(IV)	*КХТС*	6,0-8,0	5	—	—	1:10-Fe(III); 1:50-Sn(IV); >1000-Zr(IV), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Al(III), лзм, NO_3^-, Cl^-, CO_3^{2-}, Ac^-, Sal^-, $C_2O_4^{2-}$

Т а б л и ц я 12.

Окремі результати аналізу харчових об'єктів за новими (А) і стандартними (Б) методиками (n=3, P=0,95)

Аналіт	Реагент	Методи **(А)/(Б)**	Об'єкт аналізу; $m_{зразка}$	Внесено іону, мкг/дм^3	Знайдено іону, мкг/дм^3 (**А**)	Sr	Знайдено іону, мкг/дм^3 (**Б**)	Sr
Cu(II)	*СПАДНС*	(А)ТФС (Б) П	Питна водопровідна вода (м. Київ), 1,5 дм^3	– 6,4	6,0 ± 0,5 12,5 ± 1,0	0,03 0,03	6,1 ± 0,4 13 ± 2	0,03 0,05
Pb(II)	*АРС*	(А)ТФС (Б) П	Модельна суміш, що імітує середній склад золи харчових продуктів, 100,0 см^3	– 10	41 ± 2 60 ± 3	0,02 0,02	41 ± 1 50 ± 2	0,03 0,01
Sn(IV)	КХТС	(А) Ф (Б) П	Молоко згущене консервоване, 10 г Сардінела консервована, 10 г М'ясо яловиче, консервоване, 10 г	— 10 — 10 — 10	5,5 ± 0,4 15 ± 1 8 ± 1 18 ± 1 8,5 ± 0,4 18 ± 1	0,03 0,02 0,03 0,01 0,02 0,02	5,2 ± 0,5 15 ± 1 7,5 ± 0,4 18 ± 1 8 ± 1 18,8 ± 0,4	0,04 0,02 0,02 0,01 0,01 0,01
Fe(III)	*АРС*	ТФС/П	Печериця	– 5	8 ± 1 13 ± 1	0,03 0,03	8,0 ± 0,4 13 ± 2	0,03 0,05
Hg(II)	*СФАЗ*	(А)ТФС (Б)ААС	Тунець с/м, 30г	– 10	11 ± 4 22 ± 4	0,14 0,07	11,40 ± 3,5 21 ± 4	0,12 0,07