

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 і ЕХЧ, по відношенню до іонів Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II), Fe(III), Sn(IV), Zr(IV) і 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. Стійкість комплексів, утворених у твердій фазі, нижча, ніж у розчині, що пояснюється більшими енергетичними витратами на комплексоутворення у фазі сорбенту. На основі отриманих даних розроблено нові методики твердофазного спектрофотометричного визначення металів, які не потребують десорбції аналіту, що дозволяє досягати високих коефіцієнтів розподілу (до $1 \cdot 10^5$ $\text{дм}^3/\text{г}$) і концентрування (близько 30).

ВСТУП. Серед важливих завдань аналітичної хімії — надійне і експресне визначення мікрокількостей іонів металів у харчових продуктах. Цю проблему не можна 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, ІСР-MS) більшість лабораторій контролю якості широко застосовує прості й надійні фотометричні та, при можливості, атомно-абсорбційні методи. Тому розробка науково обгрунтованого комбінованого спектрофотометричного забезпечення екологічного контролю харчових продуктів на вміст нормованих речовин на рівні 0.1 ГДК і нижче є актуальною.

Оскільки твердофазна спектрофотометрія дозволяє поєднувати сорбційне концентрування іонів металів і їх наступне фотометричне визначення у твердій фазі, перспективним є використання в якості сорбентів слабо розсіюючих світло іонообмінних смол з іммобілізованими аналітичними реагентами. Раніше [1] нами були вивчені системи з іммобілізованими сульфоталеїновими барвниками. В даному дослідженні використовували іммобілізовані азобарвники (арсеназо III, сульфоназо III, кислотний хром темно-синій, еріохром чорний, СПАДНС — 2-(4-сульфоталеїлазо)-1,8-діоксинафталін-3,6-дисульфокислоту) 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]. У 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.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. 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: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), Zn^0 і Cd^0 (ос.ч.) у 0.1 і 1.0 моль/ см^3 H_2SO_4 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) у 0.1 моль/ см^3 HNO_3 [16]; Sn^0 [17], Ti^0 (ос.ч.), ZrCl_4 (х.ч.) у HCl (ос.ч.) + H_2O_2 , 0.02 і 5.0 моль/ дм^3 HCl . Стандартизацію проводили: йодометрично (Cu) [18], комплексометрично (Pb) [19], (Zn) [20], гравіметрично (Fe) [16], (Zr) [21], перманганатометрично (Fe) [16], меркуриметрично (Hg) [22], броматометрично (Ti) [3].

Використовували арсеназо III (АРС), х.ч., очищений за методикою [23], сульфоназо III (СФАЗ), 2-(4-сульфоталеїлазо)-1,8-діоксинафталін-3,6-ди-

сульфокислоту (СПАДНС) ч.д.а. (Chemapol), кислотний хром темно-синій К (КХТС) і еріохром чорний Т (ЕХЧ) ч.д.а. (Reanal).

Застосовували HCl , HNO_3 , NaOH , NaCl , уротропін (Merk). Водні розчини цитрату калію K_3Cit ($0,5$ моль/дм³), аскорбінової кислоти ($0,02$ моль/дм³), $0,1$ % гідроксиламіну отримували з наважок препаратів кваліфікації ч.д.а. Воду очищали, як описано в роботі [24]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Аніонообмінник АВ-17х8 (АВ) з розмірами зерен $0,30$ мм готували за рекомендаціями, наведеними у публікаціях [25, 26]. Підготовлений АВ-СІ використовували для іммобілізації похідних хромотропової кислоти з водних розчинів. Отримані твердофазні барвники (ТФБ) — прозорі різнобарвлені гранули, які при $\lambda = 480\text{—}520$ нм пропускають до 50 % світла. Іммобілізовані аналітичні форми не змінюють свої властивості при тривалому зберіганні (протягом 6 міс) 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 [1, 35].

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 даними досліджень будували залежності ступеня вилучення ($\Gamma, \%$) від рН, часу сорбції та об'єму розчину. Константи сорбції барвників (k) обчислювали за рівнянням $k = 1/b \cdot a_{\text{max}}$, 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 сорб-

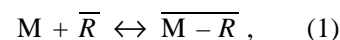
ційна ємність (СОЄ) іонообмінників за іммобілізованими барвниками, моль/г. Ступінь вилучення ($\Gamma, \%$) барвників іонообмінниками розраховували за формулою: $\Gamma, \% = (C_{R-}^0 - [R^-]) \cdot 100 / C_{R-}^0$, де C_{R-}^0 — загальна концентрація барвника, моль/дм³; $[R^-]$ — рівноважна концентрація барвника у розчині, моль/дм³.

Константи сорбції іонів металів обчислено за лінеаризацією ізотерм їх сорбції аналогічно викладеному вище. Ступінь вилучення ($\Gamma, \%$), коефіцієнт розподілу ($D, \text{см}^3/\text{г}$) розраховували за формулами: $\Gamma, \% = (C_M^0 - [M^{+i}]) \cdot 100 / C_M^0$; $D = \Gamma \cdot V / (100 - \Gamma) \cdot m$, де C_M^0 — 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 іона металу, визначали за методом Бенга-Френча [38], використовуючи метод зсуву рівноваги. Для цього готували серії розчинів з $C_M^0 = \text{const}$ і зростаючою концентрацією іммобілізованого ліганда, а також серії розчинів зі зростаючою концентрацією іонів металу і $C_R^0 = \text{const}$ та вимірювали оптичну густину твердих фаз, як це описано в роботі [39]. Будували залежності $\lg A / (A_{\text{max}} - A_i) - \lg [H_m R]$ (або $\lg [M^{+i}]$) і за $\text{tg} \alpha$ знаходили кількість координованих молекул ліганда або іонів металу.

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

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

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

де $\alpha_{m-x} = \left(\beta_{H_{m-x}} [H^+]^{m-x} \right) \left(\sum_{j=0}^N \beta_{H_j} [H^+]^j \right)$; β_{H_j} — константа протонізації ФАУ барвника за j -м ступенем (у розрахунках використовували значення

констант дисоціації ФАУ відповідних сульфобарвників, введених до складу полімерних комплексоутворювальних сорбентів [41—44]); Φ — функція Фронеуса, $\Phi = 1 + \sum \beta_i^{OH} [OH]^i$; β_i^{OH} — константа стійкості i -го гідроксокомплексу в розчині [40].

Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометрами СФ-46 і Spereord UV VIS. Пропускання гранул іонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 в кюветі з $l = 0.1$ см при оптимальній довжині хвилі (λ_{opt}) 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 азобарвників (АРС, СФАЗ, СПАДНС, КХТС, ЕХЧ) на поверхні АВ-С1 відбувається за іонообмінним механізмом згідно зі схемою:



З табл. 1 видно, що сорбція названих барвників на АВ-С1 описується ізотермами L- та H-типів. Це свідчить про їх високу спорідненість до іонообмінника. 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 і ЕХЧ у розчині [15]. Проте стеричні перешкоди під час дифузії

Т а б л и ц я 1

Параметри сорбції похідних хромотропової кислоти на АВ-17x8-С1 (діапазон рН 2.5—5.0; $2.5 < \text{pH}_{opt} < 4.0$)

Реагент	Тип ізотерми	$a_{max} \cdot 10^{-5}$, моль/г	$k \cdot 10^5$, 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	—

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 виявилось застосування модифікованого іонообмінника для сорбційного концентрування іонів металів за рахунок їх комплексоутворення з іммобілізованими лігандами. Встановлені кінетичні особливості процесу адсорбції підтверджують наше припущення про його хімічний характер. 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 формуються комплекси складу $M : H_m R = 1:1$, 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 викладене вище, можна припустити, що з двох можливих схем адсорбції металів на поверхні $H_m R$ (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 ступеня вилучення (Γ , %) від рН розчину, терміну контакту фаз (τ), концентрації металу (C_M) і об'єму розчину (V). Результати представлено в табл. 2. Постійність значень ступеня вилучення іонів металів від співвідношення об'єму розчину і маси сорбенту показала, що у статичних умовах концентрування металів на модифікованому АВ коректно проводити з об'ємів розчинів до 1000 см^3 , використовуючи наважку сорбенту $m_c \geq 0.3 \text{ г}$ (табл. 2).

Було показано [11], що повнота вилучення металів на модифікованому АВ зростає із збільшенням значень рН. Проте оптимальні ($\geq 90\%$) значення повноти вилучення для деяких металів досягаються вже при $\text{pH} \geq 1$ [5—14]. Зокрема, інтер-

вал максимального вилучення Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Fe(III), наприклад, на СФАЗ знаходиться в межах 1—7 одиниць рН (табл. 2). Це дозволяє проводити їх концентрування в широких межах рН.

Т а б л и ц я 2

Оптимальні умови взаємодії іонів металів з $\overline{H_mR}$ ($m_c = 0.3$ г, $V = 50.0$ см³, $I = 0.1$ М)

Система	Сорбент	Розчин	τ, хв	V _{max}
	рН _{опт}			
Pb-СФАЗ	1-7	3-4	20	300
Pb-АРС	5-7	5.0	20	300
			24 год	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

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 в усіх системах близька до розрахованої ємності за барвниками (табл. 3).

Виявлено (табл. 2), що для більшості систем адсорбційна рівновага встановлюється протягом

Т а б л и ц я 3

Основні параметри сорбції іонів металів на $\overline{H_mR}$ ($m_c = 0.3$ г)

Система	Тип ізотерм	a_{max} , мкмоль/г		a_{max}^* за М	$k \cdot 10^5$, дм ³ /моль	$D \cdot 10^4$, см ³ /г
		за М	за $\overline{H_mR}$			
Pb-АРС	L	12.3	13.0	6	1.40	5.4
Pb-СФАЗ	L	13.5	14.9	6	1.51	1.9
Cu-СПАДНС	L	14.6	15.7	9	1.48	8.2
Pb-ЕХЧ	L	14.7	15.1	9	1.24	1.9
Cd-КХТС	L	12.5	15.9	9	1.28	1.0
Hg-СФАЗ	L	14.5	14.9	6	1.98	2.6
Fe-АРС	L	13.0	13.0	11	1.75	1.3
Sn-КХТС	S	15.6	15.9	11.5	—	0.6

* a_{max}^* — Максимальна ємність сорбенту в області Генрі, мкмоль/г.

20 хв. Виключенням є адсорбція іонів металів, що легко гідролізують (Fe(III) на АРС, Zr(IV) на СФАЗ) та двохзарядних іонів металів при рН > 5 (наприклад, Cd(II) на АРС чи ЕХЧ, Cu(II) і Zn(II) на КХТС, Cu(II) на СПАДНС), коли рівновага встановлюється протягом 3—12 год. Прискорити процес адсорбції можна дією на систему ультразвуком (УЗ). Вже після двохсекундної дії УЗ адсорбційна рівновага встановлюється протягом 20 хв [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 ультразвуком приводить до збільшення ефективності вилучення іонів металів (табл. 3, 4).

Т а б л и ц я 4

Максимальні значення коефіцієнтів розподілу ($D \cdot 10^4$, см³/г) при оптимальній кислотності розчину для систем $\overline{M-H_mR}$ (дія УЗ – 2 с)

М	Реагент	рН _{опт}	$D_{max} \cdot 10^4$, см ³ /г
Cu(II)	СПАДНС	5.0	8.2
Pb(II)	АРС	5.0	5.4
Hg(II)	СФАЗ	6.0	2.6
Fe(III)	АРС	5.0	1.3
Zr(IV)	КХТС	3.0	19.5
Ti(IV)	СПАДНС	1.0	16.5

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

Т а б л и ц я 5

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

М	\overline{APC}	\overline{KXTC}	\overline{CFAZ}	$\overline{CПAДHC}$	$\overline{EXЧ}$
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	—

Нами була визначена також максимальна ємність адсорбентів за металами. З 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{APC} , \overline{KXTC} чи $\overline{EXЧ}$ 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{APC} , \overline{CFAZ} 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 $\overline{EXЧ}$ $\Delta\lambda = 60\text{—}100$ нм.

Раніше [5—13] для оцінки відносної стійкості комплексів у фазі АВ нами були розраховані константи стійкості цих форм без урахування кон-

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{APC}	0.80	3.00	0.90	1.60	2.00	0.70	—	1.80	—
\overline{KXTC}	0.95	3.02	1.06	1.62	—	—	1.50	1.19	0.64
\overline{CFAZ}	0.93	2.79	—	—	3.24	—	—	1.23	—
$\overline{CПAДHC}$	0.93	—	—	—	—	—	—	1.49	0.60
$\overline{EXЧ}$	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/дм³; ** у харчових продуктах, мг/кг.

тант 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, з якої 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: $M\text{--}APC$ — $Zr(IV) > Fe(III) > Hg(II) > Pb(II) > Cu(II) > Zn \approx$

Т а б л и ц я 7

Константи стійкості комплексів іонів металів з барвниками у фазі сорбенту та у розчині (дм³/моль) ($P=0.95$, $n=6$)

М	Реагент	$lg\beta^*$	$lg\beta_1^{**}$	pH
Zr(IV)	\overline{APC}	30.6 ± 0.6	39.8 ± 0.1	1.0
Fe(III)	\overline{APC}	12.4 ± 0.5	28.7 ± 0.2	3.0
Pb(II)	\overline{APC}	8.5 ± 0.6	23.1 ± 0.2	5.0
Ti(IV)	\overline{KXTC}	30.3 ± 0.5	33.7 ± 0.5	5.0
Zr(IV)	\overline{CFAZ}	32.5 ± 0.8	39.5 ± 0.3	2.0
Hg(II)	\overline{CFAZ}	15.4 ± 0.7	31.9 ± 0.4	3.0
Cu(II)	$\overline{CПAДHC}$	5.8 ± 0.5	20.1 ± 0.3	6.8

* Фаза сорбенту при pH 5.0; ** розчин.

Cd(II); $M\text{--}KXTC$ — $Zr(IV) \geq Ti(IV) > Cu(II) > Cd(II) \approx Pb(II) \approx Zn(II)$; $M\text{--}CFAZ$ — $Zr(IV) > Hg(II) > Pb(II) \approx Cu(II)$; $M\text{--}CПAДHC$ — $Zr(IV) > Ti(IV) > Cu(II)$; $M\text{--}EXЧ$ — $Zr(IV) > Hg(II) > Pb(II) = Zn(II) > Cu(II) > Cd(II)$. Видно, що у всіх системах виконується залежність $Zr(IV) \geq Ti(IV) > Fe(III) > Hg(II) \geq Pb(II) \geq Cu(II) > Zn(II) > Cd(II)$, тобто — $M(IV) > M(III) > M(II)$, що узгоджується з даними літератури для розчинів [4, 50, 51].

Аналогічним чином впо-

рядковано іммобілізовані барвники у наступні ряди. Cu(II): СФАЗ > АРС > СПАДНС > ЕХЧ; Pb(II): СФАЗ > КХТС ≈ АРС > ЕХЧ; Zn(II): КХТС > АРС > ЕХЧ; Hg(II): СФАЗ > АРС > ЕХЧ; Cd(II): КХТС > АРС > ЕХЧ; Zr(IV): СФАЗ > КХТС ≈ АРС > СПАДНС > ЕХЧ; Ti(IV): КХТС > СПАДНС, що співпадає з літературними даними для розчинів [4, 50, 51].

Т а б л и ц я 8

Коефіцієнти селективності

М	АРС, β_{Hg}/β_M	СПАДНС, β_{Cu}/β_M	СФАЗ, β_{Hg}/β_M	КХТС, β_{Ti}/β_M	ЕХЧ, β_{Zr}/β_M
Pb(II)	$\geq 10^3$	>100	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$
Cu(II)	$\geq 10^3$	—	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$
Hg(II)	—	—*	—	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$
Zn(II)	$\geq 10^3$	—*	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$
Cd(II)	$\geq 10^3$	—*	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$
Fe(III)	< 1	—*	—	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$
Zr(IV)	< 1	< 1	< 1	1	—
Ti(IV)	< 1	< 1	< 1	—	< 1

* Не утворюються комплексні сполуки.

За величинами β були обчислені коефіцієнти селективності гетерофазних реакцій (табл. 8), з яких видно, що селективне визначення Zr(IV) у 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 рН 5.0.

Отримані параметри сорбції та константи стійкості комплексів іонів металів з іммобілізованими азобарвниками були використані для обґрунтування 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 селек-

тивністю. Високі коефіцієнти розподілу ($D \geq 10^4$ см³/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 полярографічному визначенню 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 застосовуваних матеріалів і реагентів.

ВИСНОВКИ. Таким чином, показано, що АВ

Т а б л и ц я 9

Метрологічні характеристики розроблених твердофазно-спектрофотометричних і фотометричних методик

Аналіт	ТР (реагент у розчині)	Метод детектування	λ_{opt} , нм	Діапазон лінійності ГГ	C_{min}
				мкг/см ³	
Cu(II)	АРС	ТФС	680	0.01–4.10	0.0007
Pb(II)	АРС	”	660	0.04–8.28	0.002
Cu(II)**	АРС	Ф	620	0.04–4.10	0.04
Zr(IV)	АРС	ТФС	580	0.06–0.46	0.001
Sn(IV)	КХТС	Ф	600	0.12–2.37	0.1
Zr(IV)	КХТС	ТФС	460	0.09–7.28	0.02
Ti(IV)	КХТС	”	660	0.05–3.80	0.005
Hg(II)	СФАЗ	”	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)	СФАЗ	ТФС	660	0.18–1.40	0.03
Cu(II)	СПАДНС	”	640	0.0064–2.05	0.0006
Zr(IV)	СПАДНС	”	460	0.18–18.0	0.02
Ti(IV)	СПАДНС	”	660	0.05–3.80	0.005
Zr(IV)	ЕХЧ	”	555	0.009–3.64	0.0005

П р и м і т к и. Параметри ГГ вказані для об'єму розчину 10*, 25**, 50 см³; C_{min} розрахована для максимального коефіцієнту розподілу; аналітичний відгук ΔA .

Т а б л и ц я 10

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

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-17х8	СПАДНС	0.64	ТФС	700/0.3	120	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	500	$>10^3$	[10]
ПАН-волок- но 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-17х8	Тіазолілазо- нафтол-Br	50	ТФС	10/0.3	60	10	100	100	10	100	10	[15, 57]
Кремнезем	Піридиндикар- бонова кислота	20	П	25- 100/0.2	5	10	100	10	1	1	—	[58]
Силікагель СГ2	Тіазоліл- азонафтол	15	СДВ	100/0.1	10	100	100	100	100	20	—	[36]

П р и м і т к и. τ — термін встановлення гетерогенної рівноваги, П — полярографічне визначення в 5 см³ елюату.

Т а б л и ц я 11

Хіміко-аналітичні характеристики твердофазних реагентів, запропонованих для аналізу харчових об'єктів

Аналіт	Твердо- фазний 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 (II) 13–50 (ААС)	500	Pb(II) — утворює малостійкий комплекс; Hg(II), Fe(III), Sn(IV), Zn(II), Cd(II) — не утво- рюють комплексів; 1:200-Zr(IV); 1:1000- лзм, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , SCN ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Ac ⁻ , C ₂ O 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)	УФАЗ	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), Al(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); Al(III), лзм, NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Ac ⁻ , Sal ⁻
Ti(IV)	КХТС	6.0–8.0				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 ₂ O ₄ ²⁻

П р и м і т к и. Методики: А — нова, Б — стандартна, Ф — фотометрична, П — полярографічна, ААС — атомно-абсорбційна з ультразвуковою пробопідготовкою, ПК — порівняльна колориметрична у вигляді тетраїодмеркуріату купруму.

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, $m_{\text{зразка}}$	Внесено іона	Знайдено іона (А)	S_r	Знайдено іона (Б), мкг/дм^3	S_r	
				мкг/дм^3					
Cu(II)	СПАДНС	(А)ТФС	Питна водопровідна вода (Київ), 1.5 дм^3	—	6.0 ± 0.5	0.03	6.1 ± 0.4	0.03	
		(Б) П		6.4	12.5 ± 1.0	0.03	13 ± 2	0.05	
Pb(II)	АРС	(А)ТФС	Модельна суміш, що імітує середній склад золи харчових продуктів, 100.0 см^3	—	41 ± 2	0.02	41 ± 1	0.03	
		(Б) П		10	60 ± 3	0.02	50 ± 2	0.01	
Sn(IV)	КХТС	(А) Ф	Молоко згущене консервоване, 10 г	—	5.5 ± 0.4	0.03	5.2 ± 0.5	0.04	
		(Б) П		10	15 ± 1	0.02	15 ± 1	0.02	
				Сардінеला консервована, 10 г	—	8 ± 1	0.03	7.5 ± 0.4	0.02
				10 г	10	18 ± 1	0.01	18 ± 1	0.01
			М'ясо яловиче, консервоване, 10 г	—	8.5 ± 0.4	0.02	8 ± 1	0.01	
			10 г	10	18 ± 1	0.03	18.8 ± 0.4	0.01	
Fe(III)	АРС	ТФС/П	Печериця	—	8 ± 1	0.03	8.0 ± 0.4	0.03	
				5	13 ± 1	0.03	13 ± 2	0.05	
Hg(II)	СФАЗ	(А)ТФС	Тунець с/м, 30г	—	11 ± 4	0.14	11.40 ± 3.5	0.12	
		(Б)ААС		10	22 ± 4	0.07	21 ± 4	0.07	

з іммобілізованими похідними хромотропової кислоти і ЕХЧ 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 аналізу дозволяє досягати високих коефіцієнтів розподілу (до $1 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/\text{г}$). Встановлено, що адсорбція іонів металів з розчину обумовлена процесами комплексоутворення з ФАУ іммобілізованого барвника. Висока контрастність фотометричного визначення забезпечується тим, що ФАУ барвників не беруть участь в 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.

РЕЗЮМЕ. Установлены условия иммобилизации азокрасителей — производных хромотроповой кислоты и ЭХЧ 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 азо-

красителями. Разработан ряд новых твердофазно-спектрофотометрических методик для определения ионов металлов в пищевых объектах на уровне 0.1—0.5 ПДК.

SUMMARY. The conditions of the immobilization azo-dyes — derivatives of chromotropic acid and EChB at the surface anionite АВ-17х8 were found. The interaction of Cu(II), Pb(II), Zn(II), Hg(II), Fe(III), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) with the surface reagents was studied. The optimum conditions of the reactions, quantitative characteristics of the composition and the surface compounds stability; the effective dates of the modified sorbents have been obtained. A new solid-phase spectrophotometric procedures was developed for determination of the metal ions in the different objects at 0.1—0.5 MAC.

1. Костенко Є.Є. // Методи и об'єкти хім. аналіза. -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., Вюни 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 тв. тіл. -2008. -9, № 1. -С. 138—142.
6. Костенко Е.Е. // Методи и об'єкти хім. аналіза. -2007. -2, № 2. -С. 177—181.
7. Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Христіансен М.Г., Іванова С.М. // Вісн. Одеського націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2007. -12, № 2. -С. 114—122.

8. Костенко Є.Є., Штокало М.Й., Бутенко О.М., Іванова С.М. // Наук. записки Тернопільського націон. пед. ун-ту. Сер. Хімія. -2006. -**10**. -С. 20—27.
9. Костенко Є.Є., Штокало М.Й. // Східно-європейський журн. передових технологій. -2006. -**6**, № 24. -С. 45—48.
10. Kostenko E.E. // Functional Materials. -2003. -**10**, № 4. -Р. 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. // Там же. -1991. -**46**, № 6. -С. 1093—1097.
13. Костенко С.Є. // Наук. праці УДУХТ. -2001. -**9**. -С. 41—45.
14. Костенко С.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.
22. Главышев 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.: Высш. шк., 1968.
26. Тулупов П.Е. Стойкость ионообменных материалов. -М.: Химия, 1984.
27. Костенко Є.Є., Ковбаса В.М., Бутенко О.М., Кабан О.П. // Наук. праці УДУХТ. -2002. -№ 11. -С. 75—76.
28. Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н. // Химия и технол. воды. -**24**, № 6. -С. 558—561.
29. Пат. № 49538 А. Україна, МПК 7 CO1G13/00. -Опубл. 16.09.2002; Бюл. № 9.
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. // Там же. -1968. -**23**, В. 4. -С. 515—520.
32. Спаваковский В.Б. Аналитическая химия олова. - М.: Наука, 1975.
33. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. -М.: Наука, 1975.
34. Отото М. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1963. -**36**, № 10. -Р. 1341—1346.
35. Костенко Є.Є. // Укр. хім. журн. -2009. -**75**, № 3—4. -С.107—112.
36. Запорожець О.А. Дис. ... докт. хім. наук. -Київ, 2003.
37. Моросанова Е.И. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М., 2001.
38. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. -М.: Химия, 1968.
39. Пишпенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. // Журн. аналит. химии. -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: adv. chem. 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. хім. журн. -1990. -**56**, № 9. -С. 930—935.
48. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. // Журн. неорган. химии. -1990. -**35**, № 6. -С. 1569—1574.
49. Трофимчук А.К. // Укр. хім. журн. -1994. -**60**, № 12. -С. 818—822.
50. Бишон П. Индикаторы / Пер. с англ. -М.: Мир, 1979. -Ч. 1.
51. Stability constants of metal-ion complexes. Pt. B. Organic Ligands / Ed. D.D. Perrin. -Oxford; New York; 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 мышьяка 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. // Там же. -1982. -**37**, № 2. -С. 208—212.
58. Рева Т.Д. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Харків, 2009.