

пероксикислотою. Залежність між $-\lg k_{\text{эф}}$ і параметром полярності E_t та оберненою величиною діелектричної проникності ϵ має лінійний характер.

РЕЗЮМЕ

Изучена кинетика и идентифицированы продукты термического разложения моно- (C_8, C_{10}, C_{12}) та дипероксикарбоновых (C_6, C_9, C_{10}) кислот в разбавленных (0,2%) растворах короткоцепочных (MeOH, EtOH, PrOH, i-PrOH, BuOH и др.) спиртов при 289 и 298 К. Скорость термоллиза для всех исследуемых кислот удовлетворительно описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка по пероксикислоте. Зависимость между $-\lg k_{\text{эф}}$ и параметром полярности E_t и обратной величиной диэлектрической постоянной ϵ имеет линейный характер.

SUMMARY

Kinetics has been studied. The products of the thermal decomposition of mono- (C_8, C_{10}, C_{12}) and diperoxycarboxylic (C_6, C_9, C_{10}) acids in diluted (0,2%) solutions of short chain (MeOH, EtOH, PrOH, i-PrOH, BuOH etc) alcohols at 289 and 298 K have been identified. The thermolize velocity for all studied acids is described satisfactorily by the first order peroxy acid kinetic equation. The dependence between $-\lg k_{\text{эф}}$ and polar parameter E_t and reversible value of dielectric polarity ϵ has linear character.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дрюк В.Г., Карцев В.Г., Войцеховская М.А. Оксираны - синтез и биологическая активность. Механизм, ассоциативные и стерические эффекты пероксидного эпоксицирования алкенов. М.: Богородский печатник, 1999. -528 с.
2. Блажеєвський М.Є. // Сучасні технології органічного синтезу та медичної хімії: Тези доповідей Всеукр. наук.-практ. конф. (4 квітня 2003 р.). -Х.: Вид-во НФаУ, 2003. -С. 21.
3. Блажеєвський М.Є. // Наукові основи розробки лікарських препаратів: Матеріали Наук. сесії Відділення хімії НАН України. - Х.: Основа, 1998. -С.352-358.
4. Блажеєвський М.Є. // Фармац. журн. -2003, № 1. -С.64-73.
5. Красильников А.П. Справочник по антисептике. - Мн.: Выш. шк., 1995. -367 с.
6. Lefort D., Sorba J. // Bull. soc. chim. France. -1961. -P. 2373-2377.
7. Decomposition of Peroxybenzoic Acid in Solution I. Decomposition in Alcohols/ Tokumary K., Simamura O., Fukuyama M. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1962. -V. 35, № 10. -P. 1673-1677.
8. Основы аналитической химии. Практическое руководство / В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов, и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. -М.: Высш. шк., 2001. -463 с.
9. Parker W.E., Witnauer L.P., Swern D. J. // J. Am. Chem. Soc. -1957. Vol. 79. -P. 1929-1931.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. -С. 439.
11. Дерффель К. Статистика в аналитической химии: Пер. нем. -М.: Мир, 1994. -267 с.

Поступило до Редакції 18.10.2005 р.

*Є.Є. Костенко, М.Й. Штокало,
О.М. Бутенко, С.М. Іванова*

Національний університет харчових технологій, м. Київ

УДК 543.064:543.42:541.183

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ З ТВЕРДОФАЗНИМ КИСЛОТНИМ ХРОМТЕМНОСИНИМ К ТА ЙОГО АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Важливим завданням аналітичної хімії є надійне та експресне визначення мікрокількостей токсичних металів у різних об'єктах харчової технології, біотехнології та довкілля. Ці проблеми неможливо розв'язати без використання сучасних аналітичних методів контролю.

Дуже ефективним в аналізі [1-4] є такий комбінований метод, який поєднує сорбційне концентрування і наступне фотометричне визначення у твердій фазі – твердофазна спектрофотометрія (ТФС). Використання високочутливих і селективних органічних реагентів, що добре зарекомендували себе в аналізі токсичних металів, у ролі модифікаторів різноманітних сорбційних матеріалів, є однією з головних причин популярності методу ТФС, оскільки це дозволяє покращити їх аналітичні характеристики: підвищити чутливість і ефективність визначення, зробити його екологічно безпечним і економічним. [4-7]. Зокрема застосування таких барвників як похідні

хромотропової кислоти, іммобілізовані на аніоніті АВ-17х8, в аналізі металів, дозволило отримати нові теоретичні дані щодо комплексоутворення і сорбції в таких системах і створити нові чутливі методики визначення металів у різних об'єктах.

Так 7-(2-окси-5-сульфофенілазо)-1,8-діоксинафталин-3,6-дисульфокислота або кислотний хромтемносиній К (КХТС) був використаний у твердофазному (ТФ) вигляді для проведення досліджень комплексоутворення і сорбції в системах Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV)–КХТС-АВ-17х8. Це стало метою нашого дослідження, оскільки такі дані відсутні у літературі.

Відомості щодо використання КХТС для визначення зазначених металів у розчині обмежується даними титриметричного визначення Cd(II), Zn(II) і Pb(II). При цьому встановлено, що барвник утворює внутрішньокмплексні сполуки типу MeR. При дослідженні реакції йонів Zn(II) з реагентом визначені оптимальні умови: рН 10-11, $\lambda_{\max} = 565$ нм, $\epsilon = 1,7 \cdot 10^4$, заважають: Ba(II), Sr(II), Ca(II), Cd(II), Hg(II). Для Pb(II) і Cd(II) рН 10 також є оптимальним [8,9].

Вихідні 0,1М розчини нітратів Cu(II), Pb(II) готували розчиненням точних наважок солей в 1М розчині HNO₃; 0,1М розчини Zn(II), Cd(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) – розчиненням наважок солей в 1 М HCl. Розчини нітратів Cu(II), Pb(II), хлоридів Zn(II) і Cd(II) стандартизували комплексонометрично; розчини хлоридів Zr(IV) і Ti(IV) – гравіметрично. Робочі $1 \cdot 10^{-3}$ М розчини солей досліджуваних елементів готували розведенням вихідних солей водою (у випадку Pb(NO₃)₂), 1 М HNO₃ або 1 М HCl відповідно.

В роботі використовували кондиційний аніонообмінник АВ-17х8 в СГ формі зерненням 0.25 – 0.50 мм, який готували до роботи за методикою, описаною в [10].

Підготовлену матрицю модифікували водним розчином х.ч. КХТС з розрахунку ~ 0.01 г КХТС на 1 г повітряно-сухого АВ-17х8-СІ, як це описано в [4].

Одержаний твердофазний КХТС представляє собою прозорі червоні гранули, які добре пропускають світло.

Сорбцію КХТС аніонообмінником і металів, модифікованим сорбентом, вивчали в статичних умовах, використовуючи наважки по 0.3 г. Вміст КХТС в сорбенті визначали фотометрично за змінами оптичної густини рідкої фази при 540 нм.

Концентрації металів у рівноважних розчинах визначали фотометрично за допомогою наступних реагентів: Cu(II) – з сульфазо II [11], Pb(II) - з сульфазо III [12], Zn(II), Zr(IV), Ti(IV) – з ксиленоловим оранжевим [13,14].

Спектри світлопоглинання знімали, користуючись спектрофотометром СФ-46, оптичну густину розчинів і твердих концентратів вимірювали за допомогою КФК-3 при $\ell = 1$ см відносно води (для розчинів) і $\ell = 0.1$ см відносно АВ-17х8-СІ з використанням лавсанової кальки [15] (для твердих фаз) при $\lambda_{\text{опт}}$. Кислотність контролювали за допомогою йономіра И-160. Вміст Cu(II), Pb(II), Cd(II) у зразках визначали за допомогою полярографа ПУ-01.

Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрату, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцові кювети з паралельними стінками, які заповнювали водою. Потім концентрат переносили в кювету за допомогою піпетки, іншу кювету аналогічно заповнювали модифікованим або стандартним йонобмінником такого ж зернення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимально можливої щільності укладки гранул у кюветах. Для зменшення розсіювання світла матрицею сорбенту кювету поміщали біля віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову кальку. При вивченні сорбції КХТС з етанольних, ацетонових, диметилсульфоксидних, диметилформамідних, бензольних, толуольних, гексанових розчинів виявилось, що КХТС практично не сорбується або сорбується повільно з розчинів органічних розчинників.

З водного розчину КХТС кількісно сорбується без втрат. Крім того, сорбція з водних розчинів доречна з міркувань екологічної безпеки синтезу модифікованого сорбенту.

При дослідженні процесу модифікування спочатку вивчали умови сорбції КХТС. Встановлено, що КХТС кількісно сорбується протягом 30 хвилин (рис. 1) при рН 6. Присутність у його молекулі сильноокислотних сульфогруп обумовило сорбцію КХТС аніонообмінником за рахунок йонного обміну йонів H⁺ з СГ-йонами. Присутність останніх підтверджується меркуриметричним контролем рідкої фази.

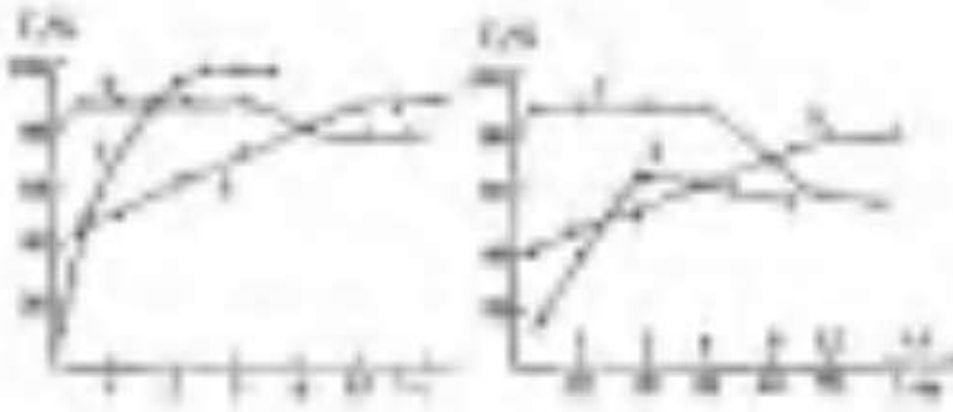
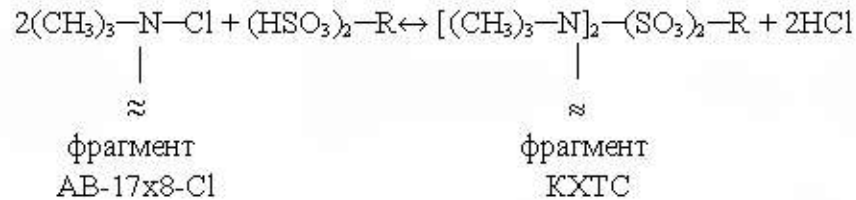


Рис. 1. Залежності $\Gamma\% = f(\tau)$ для систем КХТС-АВ-17x8 (1), Pb (II) (2), Cu (II) (3), Cd (II) (4), Zn (II) (5), Sn (IV) (6) (рН 5 – 7 – кр. 1,4, 6; 9 – 11 – кр. 3; 10 – 12 – кр. 2,5; $m_c = 0.3$ г, $V = 150$ см³ (1); $V = 50$ см³ (2-8)).

Модифікування АВ-17x8-СІ розчином КХТС відбувається за схемою



На рис. 2 представлена ізотерма сорбції КХТС. За класифікацією Г. Парфіта і К. Рочестера ізотерму можна віднести до L 2-типу [16], що свідчить про міцне закріплення модифікатора на поверхні.

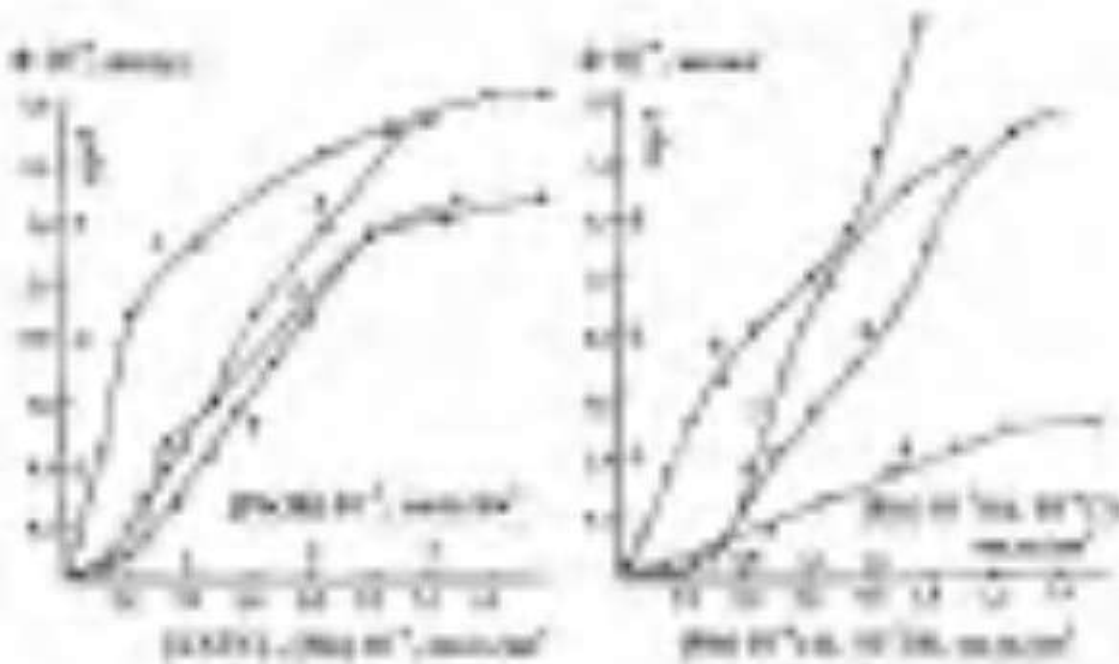


Рис. 2. Ізотерми сорбції КХТС(1) на АВ-17x8, Pb (II) (2), Cu (II) (3), Cd (II) (4), Zn (II) (5), Sn (IV) (6), Zr (IV) (7), Ti (IV) (8) на КХТС-АВ-17x8 (рН 5 – 7 – кр. 4, 6, 8; 9 – 11 – кр. 2, 3, 5; 3-5 – кр. 7; $m_c = 0.3$ г, $V = 150$ см³ (1); $V = 50$ см³ (2-8)).

Структура КХТС і розрахунки питомої поверхні (S_n) і товщини моношару (ℓ) за рівняннями: $S_n = 3/r \cdot \rho_1$, де S_n – площа питомої поверхні сорбенту, м²/г; r – радіус гранули, м; ρ_1 – щільність сорбента, г/см³. $\ell = \Gamma_{\text{max}} \cdot M_r / \rho_2$, де Γ_{max} – ємність моношару, моль/м² ($\Gamma = a/S_n$, де a – адсорбція, моль/г); M_r – молярна маса адсорбованої молекули, г; ρ_2 – густина досліджуваного розчину, з якого

відбувається концентрування йонів, g/cm^3) дають можливість зробити припущення, що КХТС розташований вертикально по відношенню до матриці.

КХТС може десорбуватися 6 М розчинами сильних кислот і основ. Органічні розчинники (ацетон, етанол, диметилформамід і диметилсульфоксид) практично не десорбують КХТС з поверхні АВ-17х8.

При виборі потенціальних модифікаторів для створення нових твердофазних реагентів спочатку отримували необхідні дані про взаємодію цих барвників з досліджуваними металами в розчині тому, що певна аналогія в процесах комплексоутворення у розчині і у твердій фазі дозволяє з'ясувати питання хімізму процесів, що відбуваються на поверхні. З цієї причини уточнювались дані щодо комплексоутворення Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) з КХТС у розчині, якщо така літературна інформація була відсутня. Результати досліджень представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати дослідження систем Me – КХТС в розчині

Me	Умови комплексоутворення	М.в., мкг/см ³	lgβ	Вплив інших йонів
Cu (II)	pH 11, Δλ=40 нм, λ _{опт} =580 нм, З.Б.-(0,06-2) · 10 ⁻⁵ М, C _К =4 · 10 ⁻⁵ М	0.04	4.65 ± 0.08	Реакція малоселективна. Для маскування Fe(III) може бути використаний 1% гідроксиламін, для інших – екстракція з дитизоном
Pb (II)	pH 11, Δλ=20 нм, λ _{опт} =560 нм, З.Б.-(0,06-2,0) · 10 ⁻⁵ М, C _К =4 · 10 ⁻⁵ М	0.12	4.18 ± 0.03	Реакція малоселективна. Для маскування Fe(III) може бути використаний 1% гідроксиламін, для інших – екстракція з дитизоном.
Zn (II)	pH 11, Δλ=20 нм, λ _{опт} =570 нм, З.Б.-(0,2-4,0) · 10 ⁻⁵ М, C _К =1 · 10 ⁻⁴ М	0.13	4.66 ± 0,04	Реакція малоселективна. До 10 мкг Pb(II) можна маскувати тіосульфатом, Cu(II) екстрагувати у вигляді дитизонату, Fe(III), Mn(IV) відновити. Або відокремити Zn(II) екстракцією розчином триізооктиламіну у метилізобутилкетоні
Fe (III)	pH 3, Δλ=80 нм, λ _{опт} =440 нм, З.Б.-(0,1-2) · 10 ⁻⁵ М, C _К =4 · 10 ⁻⁵ М	0.06	4.08 ± 0.02	Реакції не заважають: Pb(II), Cu(II), Zn(II), Sn(IV), Hg(II), Cd(II)-:100; л.м.; л.з.м-1:1000; NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Ac ⁻ - не заважають
Hg (II)	pH 7, Δλ=20 нм, λ _{опт} =600 нм, З.Б.-(0,1-2,0) · 10 ⁻⁵ М, C _К =4 · 10 ⁻⁵ М	0.2	4.10 ± 0,02	Реакція малоселективна. Для маскування Fe(III) може бути використаний 1% гідроксиламін, для інших – екстракція з дитизоном
Sn (IV)	pH 7, Δλ=20 нм, λ _{опт} =600 нм, З.Б.-(0,1-2,0) · 10 ⁻⁵ М, C _К =4 · 10 ⁻⁵ М	0.12	4.64 ± 0,02	Реакція малоселективна. Для маскування Fe(III) може бути використаний 1% гідроксиламін, для інших – екстракція з дитизоном

Далі встановлювали оптимальні умови взаємодії Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) з твердофазним КХТС. Дані представлені в табл.2 і на рис.1 і 2.

Таким чином в системах утворюються бінарні комплекси в широкому інтервалі pH: Sn(IV) і Zr(IV) – у слабкокислому середовищі; Cd(II) і Ti(IV) – у нейтральному; Cu(II), Pb(II), Zn(II) – в лужному.

Найбільш контрастними виявились реакції комплексоутворення Pb(II), Zn(II), Cd(II) з твердофазним КХТС.

В цілому, умови взаємодії в розчині і в твердій фазі співпадають крім діапазону лінійності градувального графіка – у твердофазному варіанті він ширший, і чутливості визначення – завдяки комбінації сорбційного концентрування з великих об'ємів розчинів і можливості фотометричного визначення безпосередньо у фазі сорбенту, межа виявлення в ТФС-методі значно нижча.

Таблиця 2

Метр ологічні характеристики твердофазних систем Me-КХТС-AB-17x8 ($m_s = 0.3$ г, $V = 50$ см³)

Me	pH _{опт}	$\lambda_{опт}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	Діапазон лінійності ГГ, $n \cdot 10^5$, М	М.в. мкг/см ³	τ , год.	Вплив заважаючих йонів
Cu (II)	9-11	580	40	3.0–10.0	1.92	12	1:1-Pb(II), Hg(II), Fe(III), Sn(IV), Zn(II), Cd(II), Zr(IV), Ti(IV), Ca(II), Mg(II); 1:100-SCN ⁻ SO ₄ ²⁻ ; 1:500-NO ₂ ⁻ , F ⁻ ; 1:1000-Cl ⁻ , Br ⁻
Pb (II)	10-12	520	60	0.2–10.0	0.41	0.3	1:1-Sn(II), Fe(III), Cd(II), Cu(II)Zn(II), Hg(II), л.з.м.; 1:10-Br ⁻ SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Tartr; 1:100-, Cl ⁻ , I ⁻ , F ⁻ ; 1:500-NO ₃ ⁻ , SCN ⁻ , тиосечовина
Zn (II)	11-12	580	60	0.2–8.0	0.13	12	1:1-Cu(II), Pb(II), Hg(II), Fe(III), Zr(IV), Cd(II), Sn(IV), л.з.м.; 1:100-C ₂ O ₄ ²⁻ , Tartr, Citr; 1:500-SO ₄ ²⁻ -S ₂ O ₃ ²⁻ , F ⁻ , Ac ⁻ ; Br ⁻ , I ⁻
Cd (II)	7	560	60	0.5–1.2	0.56	0.3	1:1-Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV), Fe(III); 1:50-Cu(II), Pb(II), Zn(II), Br ⁻ , I ⁻ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ Cl ⁻ ; 1:1000-NO ₂ ⁻ , SCN ⁻ , Ac ⁻ , л.з.м.;
Sn (IV)	5-7	700	20	0.2–5.0	0.24	0.3	1:50-Zn(II), Fe(III), Cd(II), Cu(II), Pb(II), Hg(II), Ti(IV), Zr(IV); 1:100-F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , л.з.м.; 1:1000-NO ₃ ⁻
Zr (IV)	3-5	460	40	0.2–8.0	0.18	0.3	1:1-F ⁻ , SO ₄ ²⁻ ; 1:10-SCN ⁻ ; 1:50-Fe(III), Sn(IV); 1:100-Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), л.з.м.; 1:1000-O ₃ ⁻ , Cl ⁻
Ti(IV)	6-8	660	20	0.1–8.0	0.05	0.3	1:1-Sn(IV), Fe(III); 1:10-Zr(IV); 1:100-Cu(II), Pb(II), Zn(II), (Hg(II), Cd(II), л.з.м.

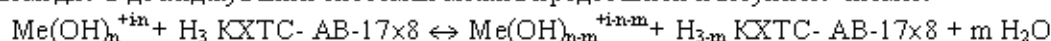
Дослідження кінетики сорбції показало, що у більшості розглянутих систем рівновага встановлюється швидко – протягом 20 хвилин (Pb(II), Cd(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV)).

За селективністю ТФ системи не поступаються тим же системам у розчині.

Розглядаючи хімізм комплексоутворення в системах з твердофазним КХТС, враховували форми, у вигляді яких метали могли б координуватися з функціонально-активними групами модифікатора при pH_{опт}. З цією метою у всіх випадках розраховували частку кожної з форм використовуючи константи гідролізу металів або константи нестійкості їх гідроксо-комплексів [17-19]. Виявилось, що до складу ТФ комплексів досліджувані метали входять у частково гідролізованому стані. Утворюються комплекси в основному середньої міцності за рахунок заміщення гідрогену гідроксо-групи і координації з атомом нітрогену азо-групи.

Для встановлення співвідношення компонентів у комплексах порівнювали нормовані спектри світлопоглинання комплексів металів з КХТС у розчині і у фазі сорбента. Співпадіння максимумів спектрів комплексів у розчині і в твердій фазі свідчить про ідентичність складу комплексу в згаданих фазах. У всіх системах вивчали комплекси з еквімолярним співвідношенням компонентів.

Взаємодію в досліджуваних системах можна представити наступною схемою



Умовні константи стійкості твердофазних комплексів розраховували за схемою, описаною в роботах [20-22].

$$\beta_{ym} = \frac{[\text{Me}(\text{OH})_{n-m}^{+in-m} + \text{H}_{3-m} \text{ КХТС- АВ-17} \times 8]}{[\text{Me}(\text{OH})_n^{+in}] \cdot [\text{H}_3 \text{ КХТС- АВ-17} \times 8]}$$

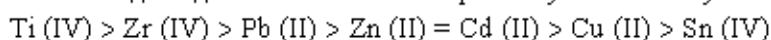
Результати представлені в табл.3.

Таблиця 3

Результати вивчення комплексоутворення в твердофазних системах
Me-КХТС-АВ-17×8 (n = 5, P = 0,95, m_c = 0.3 г, V = 50 см³, I = 0.01)

Me	Тип ізотерми	Склад комплексу	lgβ _{ym}	Коефіцієнт концентрування, см ³ /г
Cu(II)	S1-S3	Cu(OH)H ₂ R-AB-17×8	4.08 ± 0.04	667
Pb(II)	S1-L3	Pb(OH)H ₂ R-AB-17×8	4.58 ± 0.04	667
Zn(II)	S1-L3	Zn(OH)H ₂ R-AB-17×8	4.66 ± 0.05	667
Cd(II)	S1-L3	CdAnH ₃ R-AB-17×8	4.46 ± 0.07	667
Sn(IV)	S2	Sn(OH) ₃ H ₃ R-AB-17×8	3.43 ± 0.05	667
Zr(IV)	S1-L3	Zr(OH) ₃ H ₃ R-AB-17×8	4.95 ± 0.03	1667
Ti(IV)	L3	Ti(OH) ₃ H ₃ R-AB-17×8	7.00 ± 0.03	1667

За стійкістю комплексів досліджені метали можна розташувати в наступний ряд:



У більшості випадків характер ізотерм сорбції свідчить, що спочатку в гетерогенних системах взаємодія між молекулами модифікатора, гідролізованими молекулами та йонами металів і молекулами комплексів між собою більша, ніж з поверхнею матриці. Встановлення ж рівноваги характеризується наявністю достатньо міцного зв'язку між молекулами комплексу і аніоніту.

Величини ємності (Γ_{max}) й товщини моношару (ℓ) свідчать про вертикальне закріплення молекул комплексу на поверхні.

Отримані дані використані для розробки нових методик визначення досліджуваних металів.

Методика ТФС визначення стануму в харчових продуктах за допомогою твердофазного кислотного хромтемносинього К.

Пробопідготовка здійснювалась трьома способами: "мочною" мінералізацією, УЗ-деструкцією і "сухим" озоленням, а визначення за методом добавок.

Перший спосіб: у два стакани вносять по 10 г продукту, в один додають точно відому кількість стандартного розчину солі стануму – 0.5 см³ 10⁻³ М, зразки переносять у колби К'ельдаля, до кожного з них додають нітратну кислоту з розрахунку 10 см³ на 5 г продукту, витримують 15 хвилин. Потім вносять по 2-3 скляні кульки для рівномірності кипіння, закривають грушовидною пробкою і починають нагрівати спочатку слабо, потім сильніше, упарюючи вміст колб до об'єму 3-5 см³.

Колбу охолоджують, вносять 10 см³ нітратної кислоти, упарюють до 5 см³, охолоджують. Цю процедуру повторюють 2-4 рази.

У колби вносять по 10 см³ нітратної кислоти, 5 см³ Н₂О₂ з розрахунку на кожні 5 г продукту. Колби охолоджують до кімнатної температури, додають 5 см³ нітратної кислоти і 2 см³ Н₂О₂ і нагрівають, якщо суміш знебарвилася, то мінералізацію вважають завершеною.

Для видалення залишків кислот в охолоджені колби додають 10 см³ води, кип'ятять (10 хв.) і охолоджують. Процедуру повторюють два рази. Одержані мінералізати кількісно переносять водою у мірні колби місткістю 50 см³, доводять до мітки і перемішують.

З вихідного розчину піпеткою відбирають 10 см³ мінералізату в мірну склянку місткістю 150 см³, створюють в об'ємі 50 см³ рН 5-7, контролюючи кислотність за допомогою йоніра, додають 0.3 г ТФ КХТС, перемішують 20 хвилин на магнітній мішалці і вимірюють оптичну густину при 700 нм у кюветі $l = 0.1$ см відносно контрольної проби.

Другий спосіб. Оскільки така пробопідготовка є довготривалою і може супроводжуватися втратами йонів, що визначають, паралельно виконували ультразвукову пробопідготовку: 10 г продукту вносили у термостійку колбу місткістю 50 см³, додавали 25 см³ HNO₃ конц. і піддавали ультразвуковому опромінюванню протягом 1.5 год. Потім кількісно переносили деструктат у склянку, випаровували до “вологих солей” і розчиняли у 2 М HCl, розчин доводили до мітки у мірній колбі місткістю 50 см³. Далі виконували експеримент за вищевказаною методикою.

Третій спосіб. У випадку полярографічного визначення використовували “сухе” озолення 50 г продукту при $t^0=460^0\text{C}$. Результати представлені у табл. 4.

Таблиця 4

Результати визначення стануму в консервованих продуктах. (n = 3, P = 0.95)

Назва консервованого продукту	Вміст Sn(IV) за новою методикою, (мокре озолення), мкг/100 г прод.	Вміст Sn(IV) за новою методикою, (УЗ-деструкція), мкг/100 г прод.	Вміст Sn(IV) за полярогр. методикою (сухе озолення), мкг/100 г прод.
Молоко сухе	224.5 ± 0.6	240.8 ± 0.4	220.1 ± 0.5
СардіNELA в маслі	77.8 ± 0.5	76.5 ± 0.5	75.0 ± 0.4
М'ясо яловиче	83.6 ± 0.5	85.6 ± 0.4	80.2 ± 0.5

Висновки

Досліджені сорбція і комплексоутворення Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) з твердофазним КХТС. Отримані кількісні характеристики міцності утворюваних комплексів. Теоретичні дослідження використані для розробки нових ТФС-методик визначення важких металів у реальних об'єктах. Розроблена методика ТФС-визначення Sn(IV) у консервованих продуктах. При використанні ультразвукової пробопідготовки вона характеризується експресністю, високою чутливістю, кращою, ніж у розчині, селективністю, простотою виконання експериментальної частини, перевищує за цими показниками стандартну методику визначення Sn(IV) з кверцетином, не поступається відомим ТФС-методикам. Точність і достовірність результатів підтверджується даними полярографічного визначення

РЕЗЮМЕ

Досліджені сорбція і комплексоутворення Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) з твердофазним КХТС. Отримані кількісні характеристики міцності утворюваних сполук. Наведена методика визначення Sn (IV) у консервованих продуктах.

РЕЗЮМЕ

Рассмотрены сорбция и комплексообразование Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) с твердофазным КХТС. Получены количественные характеристики прочности образующихся соединений. Приведена методика определения Sn (IV) в консервированных продуктах.

SUMMARY

The sorption and complexing of Pb(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Sn(IV), Zr(IV), Ti(IV) with acidic chromedarkblue K in the solid phase has been considered. Quantitative characteristics of the compounds stability have been obtained. The procedure for determining of Sn (IV) have been describe.

ЛІТЕРАТУРА

1. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии.-1988.-Т.43.-Вып.9.-С.1547-1560.
2. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии.-1995.-Т.50.-№5.-С.484-491.
3. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Иммунизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии.-1997.-Т.66.-№7.-С.702-712.
4. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Твердофазная спектрофотометрия - эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии.- 2004.-Т.59.-№12.-С.1276-1282.
5. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсеназо III // Журн. аналит. химии.-2000.-Т.55.-№7.-С.719-722.
6. Костенко Е.Е. Твердофазне спектрофотометричне визначення купрум(II) з арсеназо III // Наукові праці УДУХТ.-2001.-№9.-С.41-45.
7. Kostenko E.E. The modified by the dye polymeric ionites in the hybrid spectroscopic methods of analysis // Book of abstr. Intern. Conf. "Analytical chemistry & chemical analysis".-Kiev.-2005.-P.404.
8. Лазарев А.И., Лазарева В.И. Определение цинка, свинца и кадмия в латунях и бронзах комплексонометрическим методом // Завод. лаб.-1959.-Т.25.-С. 542-544.
9. Стюнкель Т.Б., Михалева З.А. Кислотный хромтемносиний и кислотный хромсиний калий как индикатор при трилонометрическом определении свинца // Труды Уральского политехн. ин-та.-1960.-Сб.96.-С. 159-160.
10. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высшая школа, 1987.-С.279
11. Костенко Е.Е., Ковбаса В.М., Бутенко О.М., Кабан О.П. Фотометричне визначення мікрокількостей купрум(II) у нових харчових продуктах // Наукові праці НУХТ.-2002.-№ 11.- С.75-78.
12. Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н. Фотометрическое определение микроколичеств свинца в питьевой воде с помощью сульфеназо III // Химия и технология воды.-2002.-№6.-С. 558-566.
13. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.-С. 501.
14. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1968.-С. 364.
15. Николаева Т.М., Лазарев А.И. Определение железа методом твердофазной спектрофотометрии // Заводская лаборатория.-1992.-Т.58.-№10.-С.10-13.
16. Парфит Г., Рочестр К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986.-С.475.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.-С.480.
18. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. М.: Наука, 1986.-С.352.
19. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь М.: Наука, 1990.-С.274.
20. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Зайцев В.Н. Исследование взаимодействия неводных растворов меди (II) и кобальта (II) с γ -(2(8)-метилхинолин)аминопропилазросилом // Журн. неорг. химии.-1982.-Т.27.-Вып.10.-С.2579-2585.
21. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д. Выбор модели для описания равновесий $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{+} + \text{Cu}^{0} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_3\text{S}_2$ с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // Журн. неорг. химии.-1990.-Т.35.-Вып.6.-С.1569-1574.
22. Kostenko E.E. Solid phase spectrophotometric determination of copper (II) using SPADNS // Functional Materials.- 2003.-V.10.-№ 4.-P.671-675.

Поступило до Редакції 12.04.2005 р.