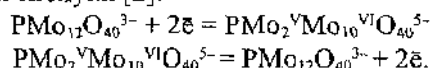


ВИЗНАЧЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ВІДНОВНИКІВ ІММОБІЛІЗОВАНОЮ НА СИЛІКАГЕЛІ ФОСФОРНОМОЛІБДЕНОВОЮ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТОЮ

Вивчено взаємодію молібдофосфорної гетерополікислоти з кремнеземом, модифікованим біс-БІ-метилакридинію нітратом (люцигеніном). На основі іммобілізованого йонного асоціату молібдофосфорної гетерополікислоти -люцигеніну -розроблено твердофазний аналітичний реагент для визначення аскорбінової кислоти у фруктових соках.

Гетерополікислоти (ГПК) є складними та цікавими представниками координаційних сполук в теоретичному і практичному плані. Як ліганди ГПК відомі полімерні частки оксосполук вольфраму, молібдену, ванадію, ніобію й танталу; як центральні атоми – близько шістдесяті елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва [1]. ГПК широко застосовуються як готова аналітична форма для визначення фосфору, силіцію, арсену, нітрогенвмісних органічних речовин, а також для конструювання іонселективних електродів, придатних для визначення органічних катіонів [2].

ГПК структури Кеґгіна мають унікальну здатність до зворотного відновлення, внаслідок чого утворюються інтенсивно забарвлені змішановалентні сполуки [2]:



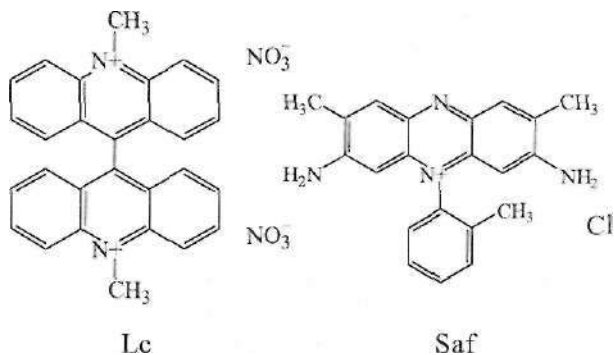
Присутність у відновленому гетерополіаніоні (ГПА) йонів металу за різного ступеня окиснення зумовлює їх здатність поглинати випромінювання у видимій ділянці спектра. Відновлені форми ГПК використовують як реагенти для визначення окисників. Реакції окиснених жовтих форм ГПК покладено в основу методик визначення неорганічних та органічних відновників, зокрема сірководню, стануму (II), нітриту, аскорбінової кислоти [2]. Однак наявні на сьогодні методики визначення відновників із використанням ГПК у розчині, як правило, характеризуються недостатньою чутливістю та незадовільною вибірковістю, є тривалими, а у низці випадків потребують використання токсичних органічних розчинників, що обмежує їх застосування в аналізі. Чутливішими і в деяких випадках вибірковішими є сорбційно-спектроскопічні методи.

Тому метою цієї роботи є розробка твердофазного аналітичного реагенту (ТР) для визна-

чення органічних відновників на основі молібдофосфорної ГПК, іммобілізованої на кремнеземі (КЗ), функціоналізованому гетероциклічними четвертинними амонійними солями (ЧАС).

Як носій для іммобілізації аналітичних реагентів було використано високодисперсний КЗ з огляду на такі їхні специфічні властивості, як висока швидкість встановлення гетерогенної рівноваги, відсутність набухання, термічна та хімічна стійкість [3]. Розвинена поверхня та задовільні седиментаційні властивості силікагелю SG 60 фірми Merck ($S = 490 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ср.}} = 6 \text{ нм}$) (СГ) обумовили його вибір як матриці для створення ТР.

Для модифікації СГ вибрано гетероциклічні ЧАС: біс-N-метилакридинію нітрат (люцигенін, Lc) та 3,7-діаміно-2,8-диметил-5-фенілфеназину хлорид (сафранін Т, Saf):



Перевагами гетероциклічних ЧАС порівняно з довголанцюговими аліфатичними є відносно висока розчинність у воді, наявність розвиненої р-системи, що сприяє закріпленню на поверхні СГ [4,7], здатність утворювати малорозчинні йонні асоціати з ГПА [6].

Для встановлення оптимальних умов вилучення Lc та Saf із водного розчину СГ було вивчено сорбцію залежно від часу контакту фаз та рівноважної концентрації модифікатора у розчині. З рис.1 видно, що сорбційна рівновага в обох системах встановлюється впродовж 5 хв.

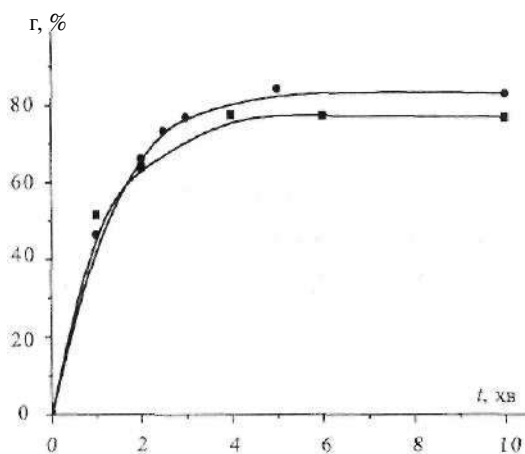


Рис. 1. Ступінь вилучення Saf та Lc із водних розчинів з концентрацією 10 мкмоль/л залежно від часу контактування фаз; $V/m = 500$ мл/г, $pH = 5.8$

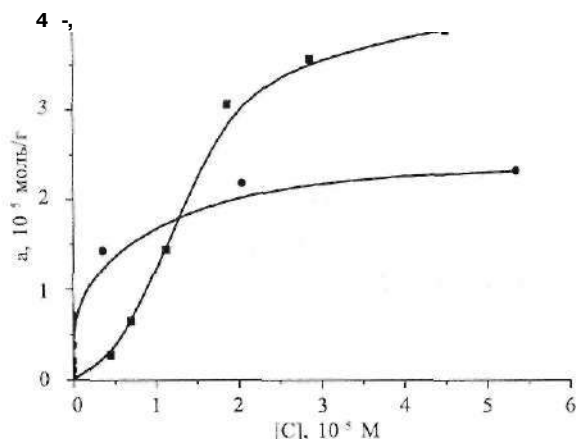


Рис. 2. Ізотерми сорбції Saf та Lc на СГ із водного розчину. $T = 291 \pm 0.5$ К, $V/m = 500$ мл/г, $pH = 5.8$

днак ізотерми сорбції Lc та Saf (рис. 2) належать до різних типів, а саме, H2 та S2 відповідно. Це свідчить про вищу спорідненість Lc до верхньої СГ порівняно із Saf [7]. На противагу af, Lc практично не десорбується з поверхні СГ інтервалі pH розчину 3–11 [4]. Тому у подальших дослідженнях використовували іммобілізований Lc (СГ1).

Відомо, що ГПА утворюють малодисоційовані асоціати з деякими неорганічними катіонами а об'ємними катіонами N-вмісних барвників [5]. Для з'ясування питання про можливість утворення йонних асоціатів ГПК із іммобілізованим було вивчено сорбцію $H_3PMo_{12}O_{40}$. Батохромний зсув максимуму, що спостерігався у спектрі опромінення СГ1 після обробки розчином ГПК, казує на можливість утворення на поверхні СГ1 йонного асоціату.

На прикладі реакції з аскорбіновою кислотою (Asc) було перевірено здатність іммобілізованої ПК взаємодіяти з органічними відновниками. Встановлено, що закріплена на СГ у формі йонного асоціату ГПК (СГ2) не втрачає здатності до відновлення, про що свідчить поява у спектрі поглинання СГ2, обробленого 1 ммоль/л розчином Asc, довгохвильового максимуму ($\lambda = 690$ нм). У присутності Asc забарвлення іммобілізованої ПК розвивається впродовж 40 хв. Утім 70 % від максимального значення поглинання СГ2 досягається через 10 хв. Тому у подальших дослідженнях поглинання сорбенту вимірювали через 10 хв після змішування фаз. Найбільший аналітичний відгук досягається при співвідношенні б'єму розчину до маси сорбенту $V/m \leq 10$ мл/г.

Аналітичним відгуком при визначенні Asc можуть слугувати не лише поглинання сорбенту A , а й такі колориметричні функції, як ΔE – загальна кольорова відмінність та ΔS – різниця па-

сиченостей кольору [8]. Рівняння відповідних градувальних графіків мають вигляд:

$$\Delta A = (-5 \pm 12) \cdot 10^{-5} + (139 \pm 3) \cdot 10^{-5} C_{Asc}, \text{ мг/л} \\ (r = 0,998; \text{MB} = 3 \text{ мг/л})$$

$$\Delta E = (20,2 \pm 0,6) + (0,25 \pm 0,02) C_{Asc}, \text{ мг/л} \\ (r = 0,993; \text{MB} = 7 \text{ мг/л})$$

$$\Delta S = (-4 \pm 1) + (-0,25 \pm 0,03) C_{Asc}, \text{ мг/л} \\ (r = 0,970; \text{MB} = 12 \text{ мг/л})$$

Як видно, найнижча межа виявлення досягається при вимірюванні поглинання сорбенту.

Дослідження впливу сторонніх речовин показало, що визначенню Asc запропонованим твердофазним реагентом не заважають 500-кратні кількості цитратів, тартратів, оксалатів, хлоридів, сульфат-іонів та 250-кратний надлишок глюкози, що дає змогу застосувати його для аналізу фруктових соків.

Метрологічні характеристики запропонованої методики сорбційно-спектроскопічного визначення Asc були перевірені у процесі аналізу стандартних розчинів. Результати визначень наведено в табл. 1. Розроблена методика характеризується задовільною правильністю та відтвореністю. Вона успішно апробована при аналізі ананасового соку «Вінні» (табл. 1).

Таблиця 1. Результати визначення Asc у стандартних розчинах та ананасовому соку «Вінні» ($n = 5, P = 0,95$)

Вміст Asc, мг/л	Знайдено Asc, мг/л	Gr
Стандартні розчини		
53	54 ± 3	0,04
65	67 ± 4	0,05
Ананасовий сік «Вінні»		
150*	147 ± 6	0,04

* оголошений вміст Asc.

Розроблений ТР на основі йонного асоціату ГПК-Lc є придатним для визначення органічних відновників, зокрема Asc. ТР характеризується простотою отримання та застосування, стійкий

до дії атмосфери, не змінює хіміко-аналітичних властивостей щонайменше впродовж одного місяця і може бути запропонований для визначення Asc у фруктових соках та препаратах Asc.

Розроблена сорбційно-спектрофотометрична методика, порівняно з відомими з літератури титриметричними, характеризується більшою чутливістю [9]. Спектрофотометричні методики, засновані на вимірюванні власного поглинання Asc (МВ = 15 мг/л) [10] та відновленні дихлорфеноліндофенолу (МВ = 4 мг/л) [11], поступаються розробленій методиці як за чутливістю, так і швидкістю пробопідготовки. На відміну від

екстракційно-фотометричної із використанням комплексу Fe (II) з хінальдиноювою кислотою [12], запропонована методика не передбачає застосування токсичних органічних розчинників та характеризується більшою вибірковістю щодо сульфат-іону та цукрів. Запропонований ТР поступається за чутливістю реагентам на основі реактиву Вавеле (МВ = 1 мг/л) та кремнієвомолібденової ГПК (МВ = 0,5 мг/л), іммобілізованих на ксерогелі кремнієвої кислоти [13] та пінополіуретані [14] відповідно, втім розроблена методика є більш експресною і селективною щодо сульфат-іону.

1. Кач В. І., Карандєєва Н. І., Циганок Л. П., Вишнікін А. Б. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних та неорганічних сполук.- Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002.- 184 с
2. Поп М. С. Гетерополи- и изополикислоты.- Новосибирск: Наука, 1990.- 312 с.
3. Запорожець О. А., Гаєр О. М., Сухан В. В. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. - 1997. - Т. 66.- № 7. - С. 703-712.
4. Запорожець О. А., Сухан В. В., Липковская Н. А. Твердофазный хемилюминесцентный реагент для определения ванадия (IV) проточными методами // Журн. аналит. хим.- 1994.- Т. 49.- № 7.- С. 700-703.
5. Пилипенко А. Т., Нгуєн М. Ш. Взаимодействие сафранина Т с различными анионами // Укр. хим. журн. - 1968.— Т. 34. - С. 400-406.
6. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. - М.: Химия, 1974.— 360 с.
7. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Пер. с англ.; Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера.- М.: Мир, 1986.- 488 с.
8. Кириллов Е. А. Цветоведение.- М.: Легпромбытиздат, 1987.- 128 с.
9. Arya S. P., Mahajan M. Non-spectrophotometric methods for determination of vitamin C // *Analyt. Chim. Acta.*- 2000. - V. 417.- № 13.- P. 1-13.
10. Abdel-Hamid M. E., Barary M. H, Hassan E. M, Elsayd M. Spectrophotometric determination of ascorbic acid and thiamine hydrochloride in pharmaceutical products using derivative spectrophotometry // *Analyst.*- 1985.- V. 110.- № 7.- P. 831-837.
11. Davies S. H. R., Masten S. J. Spectrophotometric method for ascorbic acid using dichlorophenolindophenol-elimination of the interference due to iron // *Analyt. Chim. Acta.*- 1991.- V. 248.- № 1.- P. 225-227.
12. Arya S. P., Mahajan M. Colorimetric determination of ascorbic acid in pharmaceutical preparations and biological samples // *Mikrochim. Acta.*- 1997.- V. 127.- № 1-2.- P. 45-49.
13. Моросанова Е. И., Резникова Е. А., Великородный А. А. Индикаторные порошки на основе модифицированных ксерогелей для твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения аскорбиновой кислоты и гидразинов // Журн. аналит. хим.- 2001.- Т. 56.- № 2.- С. 195-200.
14. Дмитриенко С. Г., Гончарова Л. В. Сорбционно-фотометрическое определение аскорбиновой кислоты с помощью гетерополикислот, иммобилизованных на пенополиуретане // Журн. аналит. хим.- 1998.- Т. 53.- № 9.- С. 914-918.

/ . Качан, І. Іванько, О. Запорожець

DETERMINATION OF THE ORGANIC REDUCING AGENTS BY THE MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLYACID IMMOBILIZED ON SILICA GEL

The interaction of molybdophosphoric heteropolyacid with silica modified with bis-N-methylacridinium nitrate (lucigenine) has been studied. The solid-phase reagent for the determination of ascorbic acid in fruit juices on the base of molybdophosphoric heteropolyacid - lucigenine ion associate has been developed.