

## Spectrophotometric Determination of Phosphorus in Form of Its Molybdophosphoric Acid Ion Associate with Basic Blue K in Solid Phase of K-KY-2×8

E.E. Kostenko\*, E.N. Butenko, E.V. Maksimenko

National University of Food Technologies; Vladimirskaya St., 68, Kiev, Ukraine, 01601;

\*e-mail: Kostenkoelizaveta@ukr.net

Received: March 28, 2015; Accepted: July 15, 2015

*The optimum conditions for formation of ion associate (IA) of molybdophosphoric heteropolyacid (GPA) with basic blue K (OCK) in water solution and in solid phase of KY-2×8 were studied. It is determined that optimal conditions for IA formation in the solution are next:  $C_{\text{HNO}_3} = 0.4 \text{ mol/L}$ ,  $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $C_{\text{ock}} = 2 \cdot 10^{-3}\%$ . The Beer's law is obeyed in  $CP = (0.8-3.2) \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  with  $C_{\text{min}}(\text{P}) = 8.06 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ . It is demonstrated that OCK adsorption isotherm on KY-2×8 has L-type with  $a_{\text{max}} = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$  and adsorption constant  $k_{\text{ock}} = 2.55 \cdot 10^5 \text{ L/mol}$ . Maximum capacity ( $a_{\text{max}} = 0.32 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$ ) of OCK-KY-2×8 towards GPA is reached at the same acidity as it is in solution, but at much lower ( $9.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ). Adsorption isotherm of GPA is L-type. For phosphorus adsorption from 50–1000 ml solution on 0.3 g of adsorbent, the distribution coefficient is  $D_{\text{max}} = 3.83 \cdot 10^4 \text{ ml/g}$ .  $C_{\text{min}}(\text{P}) = 8.06 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ . The Beer's law is obeyed in interval  $CP = (0.08-6.45) \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ . For determination of 25  $\mu\text{g}$  of phosphorus in solution 10<sup>3</sup>-fold of K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb, Al, Tl, In, Ga, Ge, Nb, Ta, V, B ions has do influence. The influence of silicon is diminished by regulation of acidity.*

**Keywords:** solid-phase spectrophotometry, phosphorus, the immobilized dyes, base blue K, food-stuffs

## Твердофазное спектрофотометрическое определение фосфора в виде ионного ассоциата молибдофосфорной гетерополи-кислоты с основным синим К, иммобилизованным на КУ-2×8

E.E. Костенко\*, E.N. Бутенко, E.B. Максименко

Национальный университет пищевых технологий; ул. Владимирская 68, Киев, Украина, 01601;

\*e-mail: Kostenkoelizaveta@ukr.net

Поступила: 28 марта 2015 г; Принята: 15 июля 2015 г

*Изучены оптимальные условия образования ионного ассоциата (ИА) молибдофосфорной гетерополи-кислоты (ГПК) с основным синим К (ОСК) в растворе и в твердой фазе ионообменника КУ-2×8. Установлено, что оптимальными для образования ИА в растворе являются:  $C_{\text{HNO}_3} = 0.4 \text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{Na}_2\text{MoO}_4} = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{OCK}} = 2 \cdot 10^{-3}\%$ . Закон Бера соблюдается в интервале  $CP = (0.8-3.2) \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{min}}(\text{P}) = 8.06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ . Установлено, что изотерма сорбции ОСК на КУ-2×8 относится к L-типу ( $a_{\text{max}} \text{ ОСК} = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$ ), с константой сорбции  $k_{\text{OCK}} = 2.55 \cdot 10^5 \text{ л/моль}$ . Максимальная емкость по ГПК на ОСК-КУ-2×8 достигается при той же кислотности, что и в растворе, однако при значительно меньших концентрациях молибдата ( $9.6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ ). Изотерма сорбции ГПК на ОСК-КУ-2×8 L-типа ( $a_{\text{max}} \text{ ГПК} = 0.3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$ ). При концентрировании фосфатов из 50–1000 мл на 0.3 г адсорбента коэффициент распределения достигает значений  $D_{\text{max}} = 3.83 \cdot 10^4 \text{ мл/г}$ .  $C_{\text{min}}(\text{P}) = 8.06 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ , закон Бера выполняется в интервале  $CP = (0.08-6.45) \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ . Определению 25 мкг фосфора в растворе и в твердой фазе не мешают 1000 – кратные количества щелочных и щелочноземельных элементов, Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb, Al, Tl, In, Ga, Ge, Nb, Ta, V, B. Мешающее влияние кремния устраняется регулированием кислотности.*

**Ключевые слова:** твердофазная спектрофотометрия, фосфор, иммобилизованные красители, основной синий К, пищевые продукты

Одним из важнейших показателей ценности пищевых продуктов является содержание в них фосфора. Традиционно контроль за его содержанием осуществляется фотометрически по методикам, которые основаны на образовании гетерополикомплексов (ГПК), где центральным атомом является фосфор, а координированными группами полианионы молибдата [1, 2]. Основным недостатком этих методик является неудовлетворительная воспроизводимость результатов анализа, которая обусловлена лабильностью изомерных форм ГПК и псевдоколлоидным состоянием их восстановленных форм в водных растворах [3, 4]. Лучшими с точки зрения чувствительности являются комбинированные методики, которые включают предварительное экстракционное концентрирование аналита в форме ГПК или их ионных ассоциатов (ИА) с гетероциклическими и алифатическими четвертичными амониевыми солями (ЧАС) [4].

Важной группой гетерополисоединений являются соли гетерополикислот с основными красителями. При этом анион гетерополикислоты образует ионный ассоциат с катионом основного красителя. Отделение его от избытка последнего осуществляется центрифугированием [5].

С целью повышения чувствительности, селективности определения и упрощения пробоподготовки интересно было изучить возможность образования таких ионных ассоциатов в фазе сорбента и применения их в анализе продукции пищевых, биотехнологических, химических производств и объектов окружающей среды. В литературе есть сведения по изучению ионных ассоциатов ГПК с основными красителями трифенилметанового и полиметинового рядов в фазах кремнезема, пенополиуретана и целлюлозы [4, 6–8]. Информация об образовании и детектировании таких ионных ассоциатов в фазе катионообменника КУ-2×8 с иммобилизованным основным синим К отсутствует. Поэтому это стало целью нашей работы.

### Экспериментальная часть

**Реагенты.** Стандартный водный раствор фосфора с титром 0.1 мг/мл готовили по точной навеске  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  х.ч., 0.24 моль/л водный раствор  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  х.ч. готовили по точной навеске. В работе использовали водные растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , малахитового зеленого (МЛЗ), х.ч. (Merk); ацетон о.с.ч.; водно-спиртовой раствор основного синего К (ОСК), х.ч. (Merk). Воду очищали согласно методики описанной в работе [9]. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных перед проведением эксперимента.

**Пробоподготовка образцов.** Пробу образца пищевого продукта вносили в фарфоровый тигель, высушивали в сушильном шкафу при 100 °С до

постоянной массы и помещали в муфельную печь на 2.5 часа, увеличивая температуру каждые 15 минут на 50 °С до 460 °С. Затем охлаждали пробу до комнатной температуры и разлагали смесью: 10 мл  $\text{HNO}_3$  конц., 5 мл 35% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  с последующим прокаливанием при 500 °С в течение 40 мин. Полученную золу растворяли в 10 мл 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , переносили в мерную колбу объемом 100 мл и доводили до метки кислотой.

Пробы воды, которые анализировали по стандартной методике, готовили к работе выпариванием 1 л анализируемой пробы до влажных солей, которые затем растворяли в 10 мл 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

**Подготовка катионообменника к работе и иммобилизация основного синего К на его поверхности.** Катионообменник КУ-2×8 (КУ) (производитель ООО «Химимпекс») зернением 0.30 мм готовили к работе в соответствии с рекомендациями [10, 11]. Подготовленный КУ-Н модифицировали ацетоновым раствором ОСК. Для этого ~0.1 г красителя растворяли в 150 мл ацетона и вводили 10 г воздушно-сухого КУ-Н. Твердую фазу отделяли фильтрованием, промывали водой, высушивали. Полученный твердофазный реагент (ОСК) представляет собой прозрачные синие гранулы, которые при 580–600 нм пропускают до 50 % света и продолжительное время сохраняются под водой в плотно закрытой темной стеклянной посуде.

Стандартизацию катионообменника с иммобилизованным ОСК не проводили, поскольку для синтеза его использовали стандартный катионообменник и краситель, состав которого определен ТУ производителя. Кроме этого, исследования химико-аналитических свойств ионообменников с иммобилизованными красителями [12] показали, что для разных партий КУ и красителей количественные характеристики сорбционных и комплексообразующих свойств твердофазных реагентов остаются неизменными.

**Методика сорбции фосфора на анионообменнике модифицированном ОСК.** Фосфор сорбировался в виде молибдофосфорной гетерополикислоты (МФ ГПК). В мерные стаканы емкостью 150 мл вносили 5 мл раствора, содержащего фосфор, создавали необходимую кислотность среды с помощью  $\text{HNO}_3$ , вносили раствор молибдата натрия, доводили объем раствора до 50 мл дистиллированной водой, вносили 0.3 г модифицированного сорбента и перемешивали на магнитной мешалке.

Светопропускание гранул МФ ГПК–ОСК в воде измеряли на КФК-3 в кювете 0.1 см при оптимальной длине волны относительно КУ-Н. Подготовка твердой пробы к фотометрированию состояла в получении светопоглощающего слоя концентрата, равномерно распределенного в кювете. Для измерений использовали

прямоугольные кварцевые кюветы. Концентрат переносили пипеткой в кювету наполненную водой, другую кювету аналогично заполняли КУ-Н или ОСК такого же зернения. Светопоглощение анализируемых проб измеряли после достижения максимально возможной плотности укладки гранул в кюветках. Для уменьшения рассеяния света матрицей сорбента кювету ставили близко к окошку детектора, а между пробой и детектором устанавливали лавсановую кальку [13, 14].

*Изучение распределения фосфора в гетерогенной системе.* Сорбцию фосфора на модифицированном сорбенте изучали в статических условиях. Распределение фосфора между модифицированным сорбентом и жидкой фазой контролировали спектрофотометрически с малахитовым зеленым (МЛЗ) [5]. По разнице между исходной и равновесной концентрациями фосфора в жидкой фазе рассчитывали содержание фосфора в фазе сорбента.

*Зависимость сорбции фосфора от кислотности среды* изучали при постоянных концентрациях  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , молибдата натрия, ОСК и разных значениях pH.

Для этого готовили серию растворов, содержащих 0.1 мг P(V),  $1.92 \cdot 10^{-3}$  моль/л молибдата натрия в 50.0 мл с заданными значениями pH. Далее эксперимент выполняли, как описано в методике проведения сорбции фосфора на модифицированном катионообменнике (ОСК). Результаты исследований представляли в виде графической зависимости:  $R\% = f(\text{pH})$ .

Для изучения кинетики сорбции при различных объемах (25, 50, 100, 300, 500, 800, 1000 мл) и массе сорбента готовили серии растворов с постоянными концентрациями  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и pH. Далее выполняли эксперимент, как описано выше. Результаты исследований представляли в виде графических зависимостей  $R\% = f(t)$  и  $R\% = f(V)$ .

Для изучения зависимости сорбции от концентрации фосфора готовили серию растворов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , содержащих 0–0.1 мг фосфора в 50.0 мл. Результаты представляли в виде графической зависимости  $R\% = f(c_p)$ .

*Состав внешней сферы ионного ассоциата МФ ГПК–ОСК* определяли методом изоляричных серий аналогично описанному в работе [5]: готовили растворы с одинаковой концентрацией МФ ГПК и ОСК и смешивали их в антибатных соотношениях от 1:9 до 9:1, сохраняя неизменным общий объем растворов ( $V_{\text{ГПК}} + V_{\text{ОСК}} = \text{const}$ ). При этом  $C_{\text{ГПК}} + C_{\text{ОСК}} = \text{const}$  и измеряли оптическую плотность раствора. В случае проведения реакции в твердой фазе изменяли количество иммобилизованного ОСК и измеряли оптическую плотность сорбента [15–17]. Строили зависимости  $A$  от  $V(\text{ОСК})/V(\text{PO}_4^{3-})$  и  $A$  от  $C(\text{ОСК})/[C_{\text{ГПК}} + C(\text{ОСК})]$  и по положению максимума на кривой находили количество

координированных молекул ОСК или МФ ГПК.

Степень извлечения ( $R$ , %), величину сорбции ( $a$ , моль/г), коэффициент распределения ( $D$ , мл/г) рассчитывали по формулам:

$$R, \% = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 100}{C_0}, \quad a = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m},$$

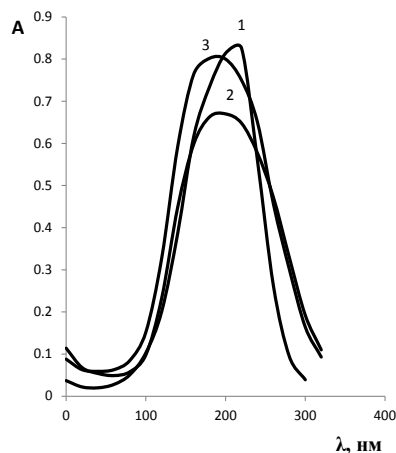
$$D = \frac{R \cdot V}{(100 - R) \cdot m},$$

где  $C_0$  и  $C_p$  – исходная и равновесная концентрации адсорбата в растворе, моль/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г;  $a$  – емкость сорбента, моль/г.

*Аппаратура.* Спектры светопоглощения растворов снимали на спектрофотометре “SPECORD UV VIS–40”. Пропускание гранул ионообменника в воде измеряли на КФК-3 в кювете 0.1 см при оптимальной длине волны ( $\lambda_{\text{опт}}$ ) относительно ионообменника. Кислотность растворов контролировали иономером И-160М, используя в качестве индикаторного стеклянный электрод ЕСП-64, электрод сравнения – хлорид серебрянный.

## Результаты и их обсуждение

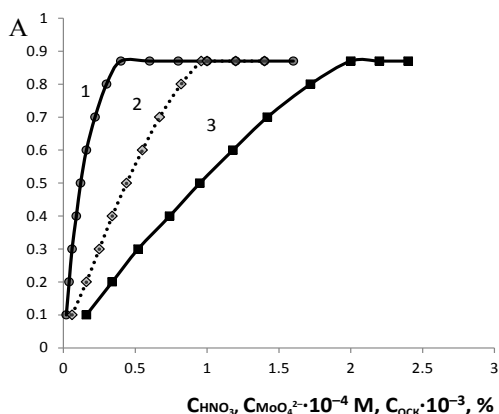
При выборе красителей для создания новых твердофазных реагентов необходимы данные об их химико-аналитических свойствах в растворе, поскольку определенная аналогия в процессах комплексообразования в растворе и в твердой фазе позволяет прогнозировать химизм процессов, которые происходят на поверхности [18–21]. Поэтому сначала нами было изучено взаимодействие в системе Р-Мо(VI)-ОСК в растворе. На рис. 1 представлены спектры светопоглощения ионного ассоциата молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты с ОСК (1), ассоциата молибдата с ОСК (2) и ОСК (3).



**Рис. 1.** Спектры светопоглощения ОСК (1), Мо(VI)-ОСК (2) и ИА МФ ГПК–ОСК (3).  $C_p = 3.2 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Мо}} = 9.6 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{ОСК}} = 2 \cdot 10^{-3}\%$ ,  $C_{\text{HNO}_3} = 0.4$  моль/л,  $l = 0.5$  см, водно-ацетоновый р-р (5:1).

Увеличение оптической плотности при добавлении ОСК к молибдофосфорной ГПК свидетельствует об образовании в системе ионного ассоциата с максимумом при 580 нм. На рис. 1 также приведен спектр светопоглощения водно-ацетонового раствора ОСК. Видно, что полоса максимального светопоглощения его наблюдается в той же области, что и для ассоциатов МФ ГПК–ОСК и  $\text{MoO}_4$ –ОСК.

На рис. 2 представлены результаты определения оптимальных условий образования ионного ассоциата МФ ГПК–ОСК. Установлено, что ИА образуется при условии, что концентрация  $\text{HNO}_3$  0.4 моль/л, концентрация молибдата натрия  $9.6 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а ОСК –  $2 \cdot 10^{-3}\%$ .



**Рис. 2.** Зависимости оптической плотности ИА МФ ГПК–ОСК от концентраций  $\text{HNO}_3$  (1),  $\text{MoO}_4^{2-}$  (2), ОСК (3) ( $C_p = 3.2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 580 нм,  $l = 0.5$  см, водно-ацетоновый р-р (5:1)).

Закон Бера соблюдается в интервале концентраций фосфора  $(0.8\text{--}3.2) \cdot 10^{-5}$  моль/л с пределом определения  $8.06 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Чувствительность данной реакции выше стандартной методики ( $C_{\text{мин}} = 6.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) [1]. Кроме высокой чувствительности реакция образования ионного ассоциата молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты с ОСК характеризуется хорошей воспроизводимостью результатов ( $S_r < 0.1$ , табл. 1) и высокой селективностью. 1000-кратный избыток щелочных и щелочноземельных элементов, меди, цинка, кобальта, никеля, кадмия, палладия, алюминия, таллия, индия, галлия, германия, ниобия, тантала, ванадия и бора не мешает проведению этой реакции. Мешающее влияние кремния устраняется регулированием кислотности: кремний определяют при более высоких значениях pH 1.5–4.2.

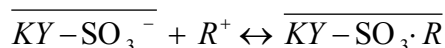
При определении фосфора светопоглощением ОСК можно пренебречь, поскольку условия эксперимента предусматривают фотометрирование предварительно отмытого от избытка ОСК водно-ацетонового раствора осадка ионного ассоциата, полученного после центрифугирования реакционной смеси.

Соотношение компонентов в ионном ассоциате ГПК:ОСК, определяли методом изомолярных серий. Установлено образование ионного ассоциата ГПК-5ОСК, что совпадает с составом ионного ассоциата МФ ГПК с малахитовым зеленым, для которого изучен химизм образования [5].

Полученные результаты позволили разработать новую методику фотометрического определения фосфора в пищевых продуктах.

*Методика фотометрического определения фосфора в виде ионного ассоциата МФ ГПК с ОСК.* В коническую пробирку объемом 10 мл вносили 0.1 мл раствора золы продукта, 2 мл 2 моль/л  $\text{HNO}_3$ , 0.4 мл 0.24 моль/л раствора молибдата натрия, 2 мл 0.1% водного раствора ОСК, водой доводили до метки, перемешивали палочкой до образования темно синих хлопьев ионного ассоциата МФ ГПК с ОСК. Смесь центрифугировали 2 мин. (3000 об/мин). Центрифугат декантировали. К осадку добавляли 10 мл воды, перемешивали палочкой для промывания осадка ИА от избытка ОСК, центрифугировали 2 мин. Центрифугат декантировали, в пробирку добавляли 10 мл ацетона для растворения осадка, ацетоновый раствор переносили в мерную колбу объемом 100 мл. В пробирку добавляли еще 10 мл ацетона для полного растворения осадка и переносили в мерную колбу с предыдущей порцией ацетонового раствора ИА. Раствор в колбе доводили до метки водой и перемешивали. Оптическую плотность раствора измеряли в кювете 0.5 см при 580 нм относительно воды. Результаты определения фосфора в пищевых продуктах представлены в таблице 1.

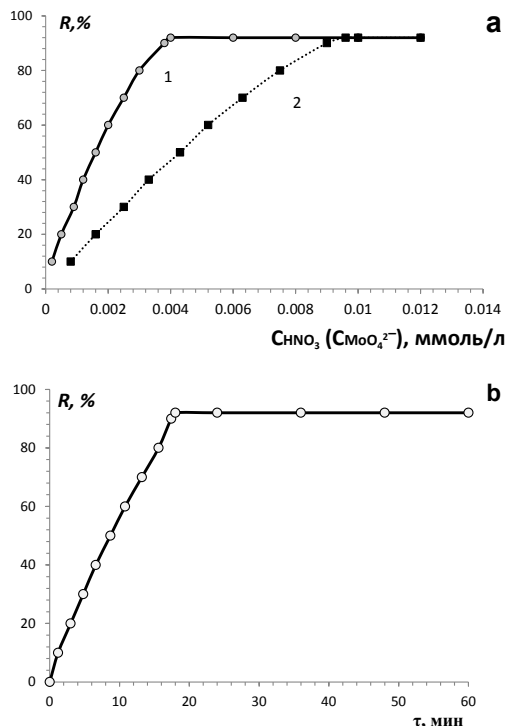
Далее взаимодействие в системе P-Mo(VI)-ОСК изучали в фазе КУ. С этой целью ОСК иммобилизовали на КУ. Условия иммобилизации и основные параметры сорбции изучены нами ранее (изотерма сорбции L-типа,  $a_{\text{max}} = 1.67 \cdot 10^{-5}$  моль/г, константа сорбции  $k = 2.55 \cdot 10^5$  л/моль) [12]. Установлено, что присутствие в составе катионообменника сильно кислотных сульфогрупп позволяет адсорбировать ОСК в катионной форме по схеме:



Это подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями [12].

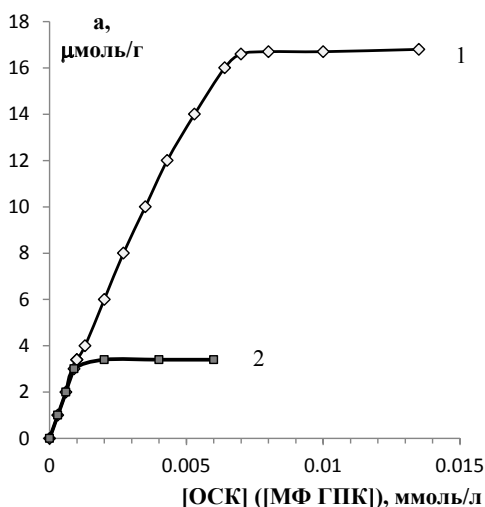
Для определения оптимальных условий взаимодействия МФ ГПК с твердофазным ОСК изучена зависимость сорбции МФ ГПК от pH раствора. Максимальное извлечение МФ ГПК (92%) достигается при условии, что концентрация  $\text{HNO}_3$  составляет 0.4 моль/л, концентрация молибдата натрия  $9.6 \cdot 10^{-5}$  моль/л при концентрировании фосфора из 1000 мл жидкой фазы (рис. 3а). Поэтому дальнейшие исследования твердофазной (ТФ) системы проводили при указанных кислотности и концентрации молибдата натрия.

Изучение зависимости степени извлечения МФ ГПК от времени контакта фаз показало, что адсорбционное равновесие устанавливается в течение 20 мин (рис. 3б).



**Рис. 3.** Зависимости степени извлечения МФ ГПК от кислотности среды(1),  $C_{\text{Мо}}$ (2) (а) и времени контакта фаз(б). ( $C_p=3.22 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $\tau=20$  мин,  $g=0.3$  г,  $V=1000$  мл,  $580$  нм,  $l=0.1$  см, контрольная проба – КУ).

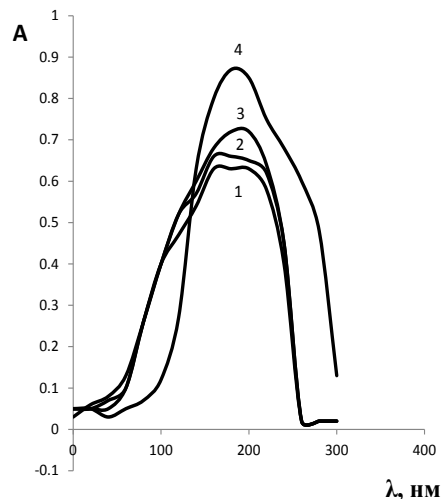
Изотерма сорбции МФ ГПК (рис. 4) может быть отнесена к L-типу, что подтверждает наличие химического взаимодействия МФ ГПК с модификатором.



**Рис. 4.** Изотермы сорбции ОСК (1) и МФ ГПК (2) на КУ ( $0.4$  моль/л  $\text{HNO}_3$ ,  $C_{\text{Мо}}=1.92 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\tau=20$  мин,  $m_c=0.3$  г,  $V=50$  мл,  $580$  нм,  $l=0.5$  см, контрольная проба –  $\text{H}_2\text{O}$ ).

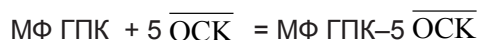
МФ ГПК не сорбируется немодифицированным катионообменником. Максимальная емкость модифицированного сорбента по МФ ГПК ( $a_{\text{max}} \approx 3.3$   $\mu\text{моль/г}$ ) в 5 раз меньше его емкости по ОСК, что указывает на образование соединения МФ ГПК с ОСК с соотношением 1:5.

С целью установления молярного соотношения компонентов в ТФ комплексе также сравнивали спектры светопоглощения исследуемого ионного ассоциата в растворе и в фазе сорбента (рис. 5).



**Рис. 5.** Спектры светопоглощения  $\overline{\text{ОСК}}$  (1),  $\text{MoO}_4^{2-}-\overline{\text{ОСК}}$  (2), МФ ГПК–5  $\overline{\text{ОСК}}$  (3), МФ ГПК– $\overline{\text{ОСК}}$  (4); (1–3:  $C_p=6.45 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Мо}}=1.92 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $0.4$  моль/л  $\text{HNO}_3$ ,  $\tau=20$  мин,  $g=0.3$  г,  $V=50$  мл,  $l=0.1$  см, контрольная проба–КУ; 4:  $C_p=3.2 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Мо}}=9.6 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{ОСК}}=2 \cdot 10^{-3} \%$ ,  $C_{\text{HNO}_3}=0.4$  моль/л,  $V=100$  мл,  $l=0.5$  см водно-ацетоновый р-р (5:1)).

Установлено, что положения максимумов спектров светопоглощения в растворе и в твердой фазе совпадают, что свидетельствует об идентичности состава ионных ассоциатов в обеих фазах. Учитывая вышеизложенное, а также результаты обработки данных по методу изомолярных серий, можно предположить, что в фазе сорбента, как и в растворе, образуется ионный ассоциат с соотношением компонентов 1:5 по схеме:



Изучение зависимости степени извлечения ГПК от объема раствора и массы сорбента показало, что концентрирование возможно из  $V=50-1000$  мл ( $m=0.3$  г). Коэффициент распределения при этом составляет  $D_{\text{max}}=3.83 \cdot 10^4$  мл/г.  $C_{\text{min}}(\text{P})=8.06 \cdot 10^{-7}$  моль/л, закон Бера выполняется в широком интервале концентраций фосфора  $(0.08-6.45) \cdot 10^{-5}$  моль/л. То есть чувствительность ТФС определения фосфора на порядок выше, чем аналогичного фотометрического определения в растворе. Это объясняется

возможностью концентрирования фосфора из 1000 мл анализируемого раствора. Определению 25 мкг фосфора, как и в растворе, не мешают 1000 – кратные количества щелочных и щелочноземельных элементов, меди, цинка, кобальта, никеля, кадмия, палладия, алюминия, таллия, индия, галлия, германия, ниобия, тантала, ванадия и бора не мешают проведению этой реакции. Мешающее влияние кремния устраняется регулированием кислотности, так как кремний, как и в растворе, определяют при более высоких значениях pH 1.5–4.2.

Методика твердофазного СФМ фосфора в водах с помощью ОСК. В мерные стаканы вносили по 12.5 мл HNO<sub>3</sub> (конц.), 20 мл 0.24 моль/л молибдата

натрия, доводили объем до 500 мл анализируемой пробой воды и вносили в первый стакан 0.3 г ОСК. Перемешивали 20 мин. магнитной мешалкой. Гранулы отделяли и переносили во второй стакан и снова перемешивали 20 мин., аналогично поступали с 3-й и 4-пробами. Затем твердый концентрат вносили в кювету (l=0.1 см) и измеряли оптическую плотность его при 580 нм относительно катионообменника. Параллельно готовили такие же пробы с добавками. Содержание фосфора определяли, пользуясь графическим вариантом метода добавок. Результаты определения фосфора и статистическая обработка представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты определения фосфора в виде ИА МФГПК·ОСК в растворе и фазе по разработанным (А<sub>р</sub> и А<sub>тфс</sub>) и стандартной фотометрической методикам (n=3, P=0.95).

Аналит	Метод	m(V), г(мл)	Объект анализа	Введено, мг/кг	Разработанная методика		Стандартная методика	
					Найдено, мг/кг (мкг/л)	S <sub>r</sub>	Найдено, мг/кг (мкг/л)	S <sub>r</sub>
P(V)	A <sub>p</sub>	10	Паштет печеночный без добавок	–	46 ± 3	0.04	45 ± 4	0.05
				10	56 ± 2	0.01	55 ± 5	0.06
		10	Паштет печеночный с черносливом	–	52 ± 2	0.05	52 ± 3	0.05
				10	62 ± 1	0.02	60 ± 5	0.04
		10	Паштет печеночный с черносливом и грецкими орехами	–	47 ± 3	0.02	46 ± 4	0.07
				10	58 ± 2	0.03	55 ± 3	0.05
		1	Мак	–	840 ± 6	0.03	850 ± 6	0.06
				10	850 ± 5	0.02	865 ± 5	0.05
		1	Масло сливочное с добавками укропа и пророщенной пшеницы	–	500 ± 8	0.04	500 ± 10	0.08
				10	510 ± 4	0.03	512 ± 6	0.04
100	Шампиньоны	–	3.7 ± 0.5	0.02	4.0 ± 0.4	0.06		
		10	14.0 ± 0.2	0.02	14.0 ± 0.5	0.05		
100	Вешенка	–	4.7 ± 0.5	0.03	4.7 ± 0.5	0.03		
		10	15.0 ± 0.1	0.01	15.0 ± 0.1	0.01		
A <sub>тфс</sub>	500	Дистиллированная вода	–	8.2 ± 0.5	0.02	8.4 ± 0.7	0.03	
			25	33.2 ± 1.2	0.03	34.0 ± 1.8	0.05	
	500	Водопроводная вода (г. Киев)	–	12.9 ± 0.5	0.03	13.2 ± 0.4	0.04	
			25	38.0 ± 1.5	0.04	38.5 ± 1.6	0.06	
	500	«Моршинська»	–	12.5 ± 0.6	0.02	12.8 ± 0.5	0.03	
			25	37.5 ± 1.3	0.04	36.8 ± 1.6	0.05	
	500	«Природне джерело»	–	13.4 ± 0.4	0.02	13.6 ± 0.5	0.04	
			25	38.5 ± 1.3	0.03	38.8 ± 1.5	0.07	
500	«Софія Київська»	–	10.7 ± 0.3	0.05	10.5 ± 0.5	0.06		
		25	35.5 ± 1.1	0.01	36.0 ± 1.2	0.08		
500	«Миргородська»	–	15.7 ± 0.4	0.03	16.0 ± 0.3	0.05		
		25	40.5 ± 1.4	0.05	40.5 ± 1.5	0.07		

Видно, что разработанные методики характеризуются высокой чувствительностью, селективностью и хорошей воспроизводимостью результатов и позволяют определять фосфор (V) в различных группах пищевых объектов. Так новая методика фотометрического определения дает возможность использовать малые навески (1 г) пищевых продуктов, содержащих большие количества фосфолипидов (масло, мак). В отличие от стандартной методики фотометрического определения новая методика твердофазного спектрофотометрического определения позволяет концентрировать микроколичества фосфора из больших объемов питьевой, минеральной и дистиллированной воды и определять его, фотометрируя непосредственно твердофазный концентрат. При этом чувствительность определения не уступает современным физическим методам анализа. Из таблицы 1 видно также, что содержание фосфора (V) не превышает предельно-допустимую концентрацию (ПДК фосфора в питьевой воде составляет 3.5 мг/л [22]). Правильность полученных данных проверяли методом "введено - найдено". Совпадение результатов, полученных с помощью

новых методик и стандартной [1], подтверждает их достоверность.

### Выводы

Таким образом, разработаны методики фотометрического и ТФС определения фосфора с применением ОСК. Они характеризуются удовлетворительными правильностью и воспроизводимостью результатов. По селективности превосходят стандартную методику, по чувствительности превышают стандартную методику и большинство аналогичных методик фотометрического и твердофазного спектроскопического определения, не требуют элюирования фосфора, деструкции твердого концентрата [18]. Новые методики характеризуются экспрессностью, простотой эксперимента, экологической безопасностью (для ТФС определения), дают возможность использовать малые навески анализируемых объектов, не нуждаются в использовании сложного дорогого оборудования. Методика ТФС определения не требует стадии выпаривания воды при пробоподготовке.

### Литература

1. Сырье и продукты пищевые. Метод определения фосфора: ГОСТ 30615–99. Київ: Держстандарт України, 2003. 4 с.
2. Костенко Е.Є., Дроков В.Г., Христиансен М.Г., Бутенко О.М., Штокало М.Й., Ганчук В.Д. Аналітична хімія. Оптичні та електрохімічні методи аналізу. Київ: НУХТ, 2009. С. 283.
3. Трохименко О.М. Фотометричне визначення фосфору (V) у вигляді іонного асоціату молібдофосфату з діамантовим зеленим. *Укр. хім. журн.* 2002, 68(6), 88–91.
4. Ткач В.І., Карандєєва Н.І., Циганок Л.П., Вишнікін А.Б. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних та неорганічних сполук. Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. С. 184.
5. Карапетян З.А. Ионные ассоциаты молибденовых гетерополикислот фосфора, мышьяка и кремния с трифенилметановыми основными красителями и их использование в фотометрическом анализе: Дисс. канд. хим. наук: 02.00.02, Киевский нац. ун-т им. Т. Шевченко. Киев, 1984.
6. Вишнікін А.Б. Модифіковані форми гетерополіаніонів у спектроскопічних методах аналізу: Автореф. дис. док. хім. наук: 02.00.02, Фіз.-хім. інститут ім. О.В. Богатського. Одеса, 2012.
7. Качан І.А. Імобілізовані на кремнеземі іонні асоціати молібденових гетерополикислот – нові аналітичні форми для визначення P, Si, Sb, окисників та відновників: Автореф. дис. канд. хім.

наук: 02.00.02, Київський нац. ун-т ім. Т. Шевченка. Київ, 2009.

8. Симаненко Т.В., Вишнікін А.Б., Циганок Л.П. Сорбция ионных ассоциатов кристаллического фиалетового с гетерополикосплексами структуры Кеггина на пенополиуретане. *Вопросы химии и хим. технологии.* 2006, 6, 17–21.

9. Чухахин М.С., Сухановская А.И., Красильщик В.З. Методы анализа чистых химических реактивов. Москва: Химия, 1984. С. 280.

10. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. Москва: Высшая школа, 1968. С. 279.

11. Штокало М. Й., Костенко Е.Е., Жук И.З. Определение микроколичеств свинца методом твердофазной производной спектрофотометрии. *Журн. аналит. химии.* 1992. 47 (10-11), 1827–1832.

12. Костенко Е.Є. Полімерні іоніти з іммобілізованими барвниками у гібридних спектрофотометричних методах аналізу: Автореф. дис. док. хім. наук: 02.00.02, Харківський нац. ун-т ім. В.М. Каразіна. Харків, 2012.

13. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия. *Журн. аналит. химии.* 1995. 50 (5), 484–491.

14. Николаева Т. М., Лазарев А.И. Определение железа методом твердофазной спектрофотометрии. *Заводск. лабор.* 1992. 58 (10), 10–19.

15. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. Модифицирование катионообменника КУ-23 4-(2-пиридилазо)резорцином для

концентрирования и фотометрического определения тяжелых металлов. Журн. аналит. хим. 1989. 44 (9), 1594–1598.

16. Костенко Є. Є. Хіміко-аналітичні властивості азобарвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8, та використання їх в аналізі харчових об'єктів. *Укр. хим. журн.* 2011. 77 (8), 107–115.

17. Костенко Є. Є. Хіміко-аналітичні властивості сульфоталеїнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17×8 та їх використання в аналізі харчових об'єктів. *Методи та об'єкти хім. аналізу.* 2011. 6 (1-2), 56–70.

18. Мясоедова Г. В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. Москва: Наука, 1984. С. 164

19. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. Твердофазная спектрофотометрия. Журн. аналит. химии. 1988. 43 (9), 1547–1560.

20. Костенко Е. Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсеназо III. Журн. аналит. химии. 2000. 55 (7), 719–722.

21. Костенко Е. Е. Твердофазне спектрофотометричне визначення купрум(II) з арсеназо III. *Наук. праці УДУХТ.* 2001. 9, 41–45.

22. Предельно допустимые концентрации элементов в питьевой воде: СанПин 2.1.4.1116-02. Київ: Держстандарт України, 2002. 10 с.