

УДК 543.422.3:(546.732+546.733):

<sup>1</sup>Сухарева О.Ю., к.х.н., доц.; <sup>1</sup>Попович М.М., студ.; <sup>1</sup>Делеган-Кокайко С.В., к.х.н., викл.; <sup>2</sup>Молнар Д.І., к.х.н., доц.; <sup>1</sup>Сухарев С.М., д.х.н., проф.

## ВИЗНАЧЕННЯ КОБАЛЬТУ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: osukhareva@ukr.net

<sup>2</sup>Мукачівський державний університет, 89400, м. Мукачево, вул. Ужгородська, 26

Сполуки Кобальту входять до складу багатьох природних об'єктів, в т.ч. харчових продуктів, причому Кобальт входить до складу вітаміну В<sub>12</sub>, що може визначати біологічну цінність продуктів харчування, а при надмірних кількостях – сполуки Кобальту викликають ряд захворювань у людини [1-3].

Вміст Кобальту в харчових продуктах безпосередньо не нормується [4], проте його вміст нормується у ґрунтах с/г призначення як джерелі потрапляння Кобальту у продовольчу сировину на рівні 5,0 мг/кг [5].

Для контролю вмісту Кобальту в різноманітних об'єктах переважно використовуються методи атомно-абсорбційної спектроскопії та спектрофотометрія [6-9]. Спектрофотометричні методи визначення кобальту базуються у більшості випадків на використанні похідних α-нітросо-β-нафтолу з можливою модифікацією, а також утворенні йонних асоціатів (ЙА) роданідних комплексів Кобальту з основними барвниками [10-13]. Але такі аналітичні форми не є універсальними, потребують концентрування та розділення визначуваних компонентів, що ускладнює процедуру аналізу.

Цікавим є вирішення проблеми спектрофотометричного визначення Кобальту, яке базується на утворенні ЙА комплексних сполук Кобальту з органічними похідними гідрозину з ціаніновими барвниками, адже такі системи мають високу чутливість та достатню селективність [14]. В літературі запропоновано лише кілька таких аналітичних форм [15, 16], але вони мають або недостатню селективність, або недостатню чутливість. Тому пошук нових аналітичних

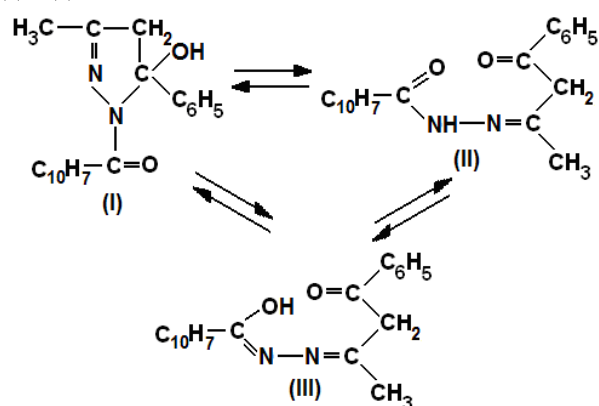
форм для спектрофотометричного визначення Кобальту є актуальним.

Дана робота присвячена вивченню можливості спектрофотометричного визначення Кобальту в харчових продуктах з використанням реагентів N'-[1-метил-3-оксо-3-фенілпропілен]нафталін-2-карбогідрозону (1-нафтоїл-3-метил-5-феніл-5-оксипіразолон) та астрафлосину FF.

### Експериментальна частина

Реагент N'-[1-метил-3-оксо-3-фенілпропілен]нафталін-2-карбогідрозон (МОФНК) одержаний за загальною методикою [17, 18] з 2-нафтілгідрозину та бензоїлацетону. Очищений реагент ідентифікували за даними елементного аналізу.

Згідно [17-19], гідрозони β-дикетонів у твердому стані та розчинах перебувають у циклічній оксипіразолоновій формі (I), а реалізація гідрозонної (II), енгідрозинової та енгідрозин-α-оксиазинової (III) форми реагентів можлива лише в процесі комплексоутворення (з d-металами), що і використано для досягнення поставленої мети:



Вихідний (0,01 моль/дм<sup>3</sup>) стандартний розчин МОФНК у диметилформаїді готували розчиненням точної наважки реагенту. Розчини реагенту менших концентрацій одержували відповідним розведенням вихідного диметилформаїдом (ДМФА).

Використовували водний стандартний розчин комерційного реагенту астрафлосин FF (СІ-сіль) концентрацією 0,001 моль/дм<sup>3</sup>.

Вихідний стандартний розчин Со(II) концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> готували з наважки Кобальту (II) сульфату кваліфікації «хч». Стандартизацію розчину проводили комплексометрично [20]. Розчини менших концентрацій готували відповідним розведенням вихідного безпосередньо перед дослідженням.

Кислотність середовища створювали ацетатно-амонійним буферним розчином, а її контроль проводили за допомогою рН-метра «ОР-211/1». В процесі дослідження використовували, також, розчини NaOH, ацетатної кислоти та H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (чистота використаних реагентів не нижче «чда»).

Спектрофотометричні дослідження проводили з використанням спектрофотометра «Specord M-40» та фотоелектроколориметра КФК-3. Визначення Кобальту методом електротермічної атомно-абсорбційної (ЕТААС) спектроскопії проводили на комплексі КАС-120.1 за умов:

- атомізація у режимі «газ-стоп»; коректор фону – дейтерієва лампа; об'єм аналізованої проби – 20 мкл; захисний газ – високочистий Аргон;

- резонансна довжина хвилі 240,7 нм; ширина щілини 0,4 нм; температура атомізації – 2800°C; хімічний модифікатор – Паладію нітрат.

Застосовували стандартний зразок розчину Кобальту (ДСЗУ 022.78-98).

ІЧ-спектри поглинання реєстрували на «Specord IR-75».

### Результати та їх обговорення

Попередні дослідження показали, що іони Со(II) при взаємодії з МОФНК в присутності H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> у слаболужному середовищі утворюють аніонний комплекс, який, в

присутності катіону астрафлосину (АФ), утворює йонний асоціат (ЙА), що придатний для спектрофотометричного або екстракційно-фотометричного визначення Кобальту. Утворені ЙА Кобальту з досліджуваними реагентами добре вилучаються толуеном та іншими гомологами бензену.

Особливістю взаємодії Со(II) з МОФНК є реалізація лігандом відкритої (II, III) форми, а в слаболужному середовищі у присутності H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, проходить окиснення Со(II) до Со(III) з утворенням аніонного комплексу, як було показано раніше [15, 16, 21]. Саме така поведінка ліганду забезпечує високу селективність утворення аніонного комплексу Кобальту, який здатний утворювати ЙА з катіоном АФ.

Було вивчено вплив різноманітних факторів (кислотність середовища, концентрація реагентів, кінетика окиснення Со(II) → Со(III), тощо) на процеси утворення та екстракції ЙА Кобальту, знайдені оптимальні умови. З огляду на специфіку поєднання реакції комплексоутворення та окиснення, важливе значення має порядок зливання реагентів і оптимальним є такий:

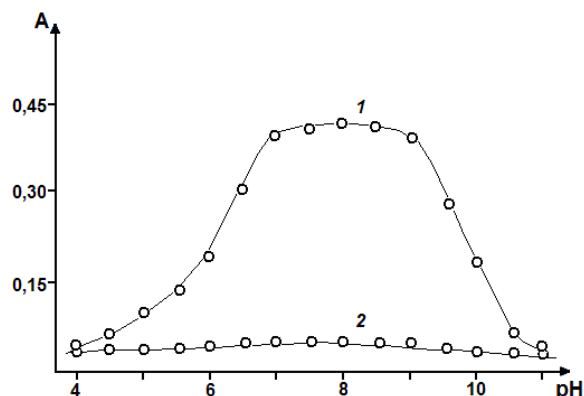
1. Со(II) + МОФНК (реакція комплексоутворення);
2. Додавання H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NaOH (окиснення Со(II) до Со(III));
3. Додавання АФ + буферний розчин (утворення ЙА);
4. Додавання толуену (екстракція ЙА).

Встановлено, що окиснення Со(II) → Со(III) проходить за оптимальної концентрації H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,2 об.%, при рН 9,5-9,7, а повнота окиснення досягається протягом 4 хвилин.

Вивчення впливу кислотності середовища на утворення та екстракцію толуеном ЙА Кобальту з МОФНК і АФ показало, що екстракція ЙА спостерігається при рН 7,0-9,0, що видно з даних рис. 1.

Початок екстракції ЙА Кобальту в нейтральному середовищі пояснюється, очевидно, таутомерією реагенту МОФНК (реалізація енгідразин- $\alpha$ -оксиазинової форми) з утворенням аніонного комплексу металу та ЙА, а різке падіння оптичної густини екстрактів у лужному середовищі

(рН > 9,0) зумовлено гідролізом комплексу Кобальту [14-16, 21].



**Рис. 1.** Вплив рН середовища на оптичну густину толуєних екстрактів Кобальту з МОФНК і АФ:  $C_{\text{Co(II)}}=1 \times 10^{-5}$ ;  $C_{\text{МОФНК}}=2 \times 10^{-4}$ ;  $C_{\text{АФ}}=3 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $l=0,5$  см;  $\lambda=560$  нм;  $\tau_{\text{екстр}}=3$  хв.; 1 – ЙА Кобальту; 2 – контрольний дослід.

Важливу роль на ефективність екстракції ЙА Кобальту з МОФНК і АФ відіграє концентрація ДМФА і оптимальною є його концентрація 30-40 об.%. Це забезпечує як пригнічення екстракції контрольного дослід, так і повноту вилучення толуєном ЙА Кобальту.

За рахунок специфіки утворення ЙА Кобальту з досліджуваними реагентами, в умовах їх надлишку, визначенню Кобальту не заважають 1000-кратні кількості лужних і лужноземельних металів і, понад 100-кратні кількості, інших d-металів, Al(III), Ga(III) та інших катіонів. Заважають рівні кількості Fe(II, III) та Mn(II). Вплив Fe(II, III) усувають додаванням фторидів, тоді як вплив Мангану прямим маскуванням усунути неможливо.

Хіміко-аналітичні характеристики ЙА Кобальту з МОФНК і АФ свідчать про перспективність такої аналітичної форми для екстракційно-фотометричного визначення Кобальту:  $\lambda_{\text{max}}=561$  нм (толуєнні екстракти);  $\epsilon_{561\text{нм}}=5,3 \times 10^4$ ;  $\text{LOD}=0,0093$  мг/дм<sup>3</sup>;  $\text{LOQ}=0,0236$  мг/дм<sup>3</sup>; лінійність градуєвального графіку – до 5,9 мг/дм<sup>3</sup>.

Методами дослідження складу комплексів [22] встановлено, що мольне відношення компонентів ЙА Со:МОФНК:АФ становить 1:2:1. ЙА Кобальту з даними реагентами були виділені із толуєних екстрактів в твердому стану і досліджений

методом ІЧ-спектроскопії. Результати дослідження показали, що ліганд (МОФНК) до складу ЙА Кобальту входить в енгідразин- $\alpha$ -оксиазинової формі і є двічі депротонуваним.

З огляду на високу чутливість і відносну вибірковість утворення ЙА Кобальту з МОФНК і АФ, запропонована аналітична форма використана для розробки методики екстракційно-фотометричного визначення Кобальту в харчових продуктах.

**Методика визначення Кобальту в харчових продуктах.** Наважку зразків харчових продуктів мінералізують згідно [23]. 1,0 см<sup>3</sup> розчину мінералізату переносять у ділильну лійку, додають 0,5 см<sup>3</sup> розчину МОФНК у ДМФА (0,01 моль/дм<sup>3</sup>), перемішують і нейтралізують кислоту розчином луку до рН ~ 9,5-10,0. Додають 0,3 см<sup>3</sup> 3% розчину H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і залишають на п'ять хвилин. Далі додають 0,2 см<sup>3</sup> насиченого водного розчину NaF (для усунення впливу Феруму), 0,3 см<sup>3</sup> водного розчину АФ (0,001 моль/дм<sup>3</sup>) і буферним розчином з рН 8,0 доводять до об'єму 5,0 см<sup>3</sup>. Додають 5,0 см<sup>3</sup> толуєну, екстрагують протягом двох хвилин, після розшарування фаз екстракт відділяють (за необхідності центрифугують) і вимірюють оптичну густину екстрактів при  $\lambda=560$  нм у кюветах з  $l=1,0$  см відносно екстракту контрольного дослід (готують аналогічно, в який разом з розчином МОФНК додають 0,1 см<sup>3</sup> насиченого розчину Трилону Б).

Концентрацію Кобальту знаходять за градуєвальним графіком або методом добавок. Результати апробації розробленої методики екстракційно-фотометричного визначення Кобальту у харчових продуктах представлені у табл. 1.

Аналіз даних табл. 1 показує, що запропонована методика екстракційно-фотометричного визначення Кобальту у харчових продуктах має задовільні метрологічні характеристики, хоча за збіжністю результатів дещо поступається методу ЕТААС. В той же час, запропонована нами методика є простою у виконанні і при цьому дає надійні результати, тому дана методика екстракційно-фотометричного визначення Кобальту може бути рекомендована як альтернативна.

**Таблиця 1.** Результати визначення вмісту Кобальту у деяких харчових продуктах ( $n=6$ ;  $P=0,95$ )

Досліджуваний зразок	Знайдено Co ( $X \pm \delta / S_r$ ) за пропонованою методикою, мг/кг	Знайдено Co ( $X \pm \delta / S_r$ ) методом ЕТААС, мг/кг
Цибуля червона (сорт «Марс»)	0,029±0,003 / 0,097	0,031±0,002 / 0,078
Виноград чорний (сорт «Молдова»)	0,038±0,003 / 0,091	0,036±0,003 / 0,069
Буряк столовий	0,022±0,002 / 0,099	0,023±0,002 / 0,084
Капуста білокачанна	0,018± 0,002/ 0,097	0,017±0,002 / 0,083
Молоко коров'яче цільне	0,073±0,006 / 0,084	0,076±0,004 / 0,058

Примітка. ЕТААС – електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія.

### Висновки

Знайдено оптимальні умови утворення та екстракції толуеном йонних асоціатів Кобальту з реагентами N'-[1-метил-3-оксо-3-фенілпропілен]нафталін-2-карбогідразону та астрафлосином FF, встановлено причини високої селективності визначення Кобальту. Показано, що в реакцію комплексоутворення з реагентом МОФНК вступають йони Co(II), які кількісно окиснюються до Co(III) в лужному середовищі гідроген пероксидом. Хіміко-аналітичні характеристики пропонованої аналітичної форми для екстракційно-фотометричного визначення Кобальту свідчать про її перспективність. Розроблено та апробовано нову методику екстракційно-фотометричного визначення Кобальту в харчових продуктах, яка має задовільні метрологічні характеристики.

### Список використаних джерел

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VIII групп. Под ред. В.А. Филова. Л.: Химия, 1989. С. 592.
2. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. С. 496.
3. Карпук Н.А., Карпук И.Ю. Комплексная диагностика аллергии на металлы in vitro у больных с непереносимостью металлов. *Иммунология, аллергология, инфектология*. 2012, 2, 80-88.
4. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. Утверждены приказом МОЗ № 5061-89. Введены с 01.08.1989.
5. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. *ГН 2.1.7.2041-06*. Введены 01.04.2006.

6. Мясо и мясные продукты. Определение никеля, хрома и кобальта методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. *ГС 1.7.226-2.006-14*. Проект ГОСТ Р.
7. Барсуков В.И., Бирюков А.В. Определение кобальта в почвах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы. *Вестник ТГТУ*, 2013, 19(3), 648-652.
8. Марченко З., Бальцезак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. С. 711.
9. Почвы. Определение подвижных соединений кобальта по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО. *ГОСТ Р 50687-94*. Введен 01.07.1995.
10. Balogh J., Molnar J., Hargitai-Toth A. Extraction-photometric determination of nickel(II) and cobalt(II) with basic dyes. *ACH – Models in Chemistry*. 1999, 136(4), 415-420.
11. Балог Й.С., Молнар Д.І., Тирчо Ю.Б., Мушкало І.Л. Селективне екстракційне фотометричне визначення кобальту(II) з карбоціаніновими барвниками. *Укр. хім. журн.* 2001, 64(9), 40-44.
12. Базель Я.Р., Кушнір Л.І., Коржакова Е.П., Студеняк Я.І., Толмачев А.А. Екстракція роданидних комплексів елементів основними красителями из водно-органіческих сред. Екстракційно-фотометричне визначення кобальта. *Журн. аналит. хімії*. 1994, 49(7), 686-690
13. Камбурова М., Александров А. Екстракційно-фотометричне визначення кобальта в почвах хлоридом нітротетразолового голубого. *Журн. аналит. хімії*. 1999, 54(3), 277-280.
14. Сухарев С.М. Комплекси металів з органічними похідними гідразину в спектроскопічних методах аналізу природних і технічних об'єктів. *Автореф. дис. на ... докт. хім. наук. 02.00.02. ФХІ НАНУ, Одеса*, 2012.
15. Сухарев С.М., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю. Аналітичне використання гідразонів. *Укр. хім. журн.* 2012, 78(1), 35-46.

16. Савчин О.І., Чундак С.Ю., Студеняк Я.І. Комплексоутворення та екстракція d-елементів з саліциліденгідразами карбонових кислот. I. Екстракційно-фотометричне визначення кобальту. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія хімія*. 1999, 4, 80-83.
17. Юсупов В.Г., Якимович С.М., Насирдинов С.Д., Парпиев Н.А. Взаимодействие β-дикетонів с ацилгидразами. *Журн. орган. химии*. 1980, 16(2), 415-420.
18. Leovac V.M., Vjelica L.J., Jovanovic L.S., Chundak S.Yu. Complexes of iron(III) with benzoilacetone 1-naphthoylhydrazone. *Polyhedron*. 1986, 5(4), 983-990.
19. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Г. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. Ташкент: «Фан», 1988. С. 164.
20. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: *Химия*, 1970. С. 360.
21. Чундак С.Ю., Сухарев С.М., Леовац В.М. Особливості комплексоутворення деяких 3d-металів з гідразами β-дикетонів та основним барвником астрафлосином. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія*. 1998, 3, 150-152.
22. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: *Химия*, 1986. С. 432.
23. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсических элементов: *ГОСТ 26929-94*. Введен 01.01.98.

Стаття надійшла до редакції: 02.09.2015.

## THE DETERMINATION OF COBALT IN FOOD PRODUCTS

**Sukhareva O.Yu., Popovych M.M., Delean-Kokajko S.V., Molnar J.I., Sukharev S.M.**

The interaction of Co(II) with N'-[1-methyl-3-oxo-3-phenylpropilen]naphthalin-2-carbohydrazones and astraflorin FF have been investigated for obtaining of ionic associates which are suitable for development of extraction-photometric determination of Cobalt. It is shown that Co(II) in the alkaline environment in presents H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxygenized to Co(III) and formation of ionic associates with studies reagents. The high selectivity of Cobalt ionic associates formation was observed and in result it is possible to use these analytical forms for extraction-photometric determination of Cobalt with next chemical-analytical characteristics:  $\epsilon_{561} = 5,3 \times 10^4$ ; LOQ – 0,0236 ppm; superior limit of determination – 5,9 ppm. The new procedure of Cobalt extraction-photometric determination was developed and approved on the samples of food products. The developed procedures are simple in implementation and have satisfactory metrology characteristics.