

10. Mirzoyan F.V. The mechanism of interaction between molybdo-germanic acid and the basic dye crystal violet / F.V. Mirzoyan, V.M. Tarayan, E.Kh. Hairiyani, N.A. Grigorian // Talanta. – 1980. – V. 27. – P. 1055–1059.
11. Vishnikin A.B. Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium. // J.Molec.Liquids. – 2005. – V. 54, № 1 – P. 51–55.
12. Vishnikin A.B. Rapid, sensitive and selective spectrophotometric determination of phosphate as an ion associate of 12-molybdophosphate with Astra Phloxine / A.B. Vishnikin, M.E.A. Al-Shwaiyat, Ya.R. Bazel, V. Andrich // Microchimica Acta. – 2007. – V. 159, № 3–4. – P. 371–378.

Надійшла до редколегії 19.01.09.

УДК 543.422.3:546.18

С.В. Хлинцева, А.Б. Вишнікін

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ MAGIC ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТ-ІОНІВ

Розроблено нову спектрофотометричну методику визначення Фосфору за реакцією утворення іонних асоціатів (ІА) молібдофосфорного гетерополікомплексу з поліметиновим барвником астрафлосином S з попереднім концентруванням співосадженням з магнію гідроксидом. Молярний коефіцієнт ІА складає $1,1 \cdot 10^5$ моль⁻¹·л·см⁻¹. При 10-кратному концентруванні межа виявлення становить 4 нмоль/л.

Фосфор є одним з необхідних елементів для росту та життєдіяльності живих організмів [1]. Концентрації фосфору та азоту є одним з найважливіших параметрів екосистем при характеристиці річок, озер, морів та інших водних об'єктів. Створення простих, чутливих методик визначення фосфору є актуальним для лімнології, океанографії та хімії навколишнього середовища.

Найчастіше для визначення концентрації фосфат-іонів використовують метод молібдофосфорної сині, запропонований Мерфі та Райлі [7]. Цей метод чутливий (межа виявлення $3 \cdot 10^{-7}$ М), точний, відтворюваний та може бути реалізований в автоматизованому проточно-інжекційному варіанті [5]. Але дуже часто чисті поверхневі води містять набагато менші концентрації фосфату. Наприклад, поверхневі води озер та океанів, які очищуються природним чином за рахунок споживання фосфату фітопланктоном, містять менше 10 нмоль Р/л. Для визначення фосфату на цьому рівні були розроблені різноманітні варіанти попереднього концентрування на пінополіуретані [3;4], нафталіні [2], силікагелі [8] та інші. Але найбільш розповсюдженим для аналізу морських та озерних вод є метод MAGIC [6], запропонований в 1992 році Карл та Тін. У цьому методі концентрування відбувається за рахунок співосадження фосфату з магнію гідроксидом. Після відокремлення осаду центрифугуванням його розчиняли в HCl та визначали фосфор за методом молібдофосфорної сині. Зручність використання цього методу для визначення фосфору в морській воді обумовлена тим, що для осадження магнію гідроксиду використовують солі магнію, які там містяться. Однак враховуючи чутливість методу молібдофосфорної сині, зрозуміло, що для досягнення низької межі виявлення необхідно

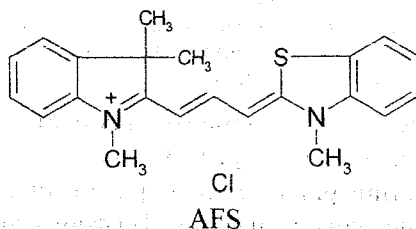
концентрувати пробу в 100 раз, використовуючи дуже великі об'єми проби, що вносить додаткові складнощі. Використання більш чутливої реакції для визначення фосфору після концентрування може значно спростити методику та покращити її хіміко-аналітичні властивості.

Метою даної роботи було вдосконалення методу MAGIC за рахунок використання для визначення ортофосфату реакції утворення ІА МФК з поліметиновим барвником астрафлосином S. Розроблений метод є більш чутливим, експресним та менш трудомістким.

Експериментальна частина

Реагенти та матеріали. Вихідний розчин 0,1 М Na_2MoO_4 готували розчиненням точної наважки перекристалізованого $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та зберігали у посуді з поліетилену. Розчин фосфату готували розчиненням калію дигідрофосфату кваліфікації «х. ч.». Розчин сульфатної кислоти готували розбавленням концентрованого розчину і стандартизували титруванням. Для приготування розчинів використовували дистильовану воду, вміст Фосфору в якій не перевищує 10^{-8} М і не заважає визначенню. Вихідний розчин MgCl_2 готували розчиненням точної наважки перекристалізованого препарату MgCl_2 .

Розчин барвника астрафлосину S (AFS) готували розчиненням точної наважки препарату у водно-етанольній суміші.



Оптичну густина вимірювали на спектрофотометрах СФ-26 та SPECORD М-40. Кислотність середовища контролювали за допомогою універсального іоніміру ЕВ-74 зі скляним електродом. Як електрод порівняння використовували хлоридсрібний електрод ЕВЛ-1МЗ. Для розділення розчину та осаду використовували центрифугу.

Методика визначення ортофосфату. У колбу на 25 мл вносять певну аліквоту розчину ортофосфату, яка містить 0,4 – 8,5 нмоль фосфору(V), 3 мл 0,17 М розчину MgCl_2 , додають при перемішуванні 5 мл 0,1 М NaOH , доводять дистильованою водою до позначки, перемішують розчин і дають відстоятися 5 хв. Розподіляють перемішану суспензію по центрифужних пробірках ємністю 5 мл. Центрифугують 5 хв на швидкості 2500 об/хв. Осад розчиняють у 0,5 М H_2SO_4 загальним об'ємом 2,5 мл. Додають 2,8 мл 0,01 М Na_2MoO_4 та 0,8 мл $1,00 \cdot 10^{-4}$ М AFS. Доводять об'єм до 10 мл. Оптичну густина вимірюють у кюветах з товщиною поглинаючого шару $l=5$ см при довжині хвилі 580 нм відносно води. Оптична густина контрольного розчину складала 0,14 і враховувалася при підрахунках концентрації ортофосфату.

Результати та їх обговорення

З літератури відомо, що найкращими колекторами для співосадження фосфатів є гідроксиди магнію(II) та заліза(III) [7,8]. Було детально вивчено вплив концентрації іонів магнію(II) та заліза(III) на утворення ІА ГПК з AFS (рис. 1). Показано,

що вплив магнію(II) на оптичну густину розчину ІА є несуттєвим при концентраціях менших за 0,05 М. При більших концентраціях світлопоглинання починає збільшуватися за рахунок того, що навіть після перекристалізації не вдається повністю позбавитися домішок фосфору(V) або силіцію(IV), які можуть підвищувати світлопоглинання як контрольного, так і робочого розчину за рахунок утворення відповідних ГПК і далі ІА.

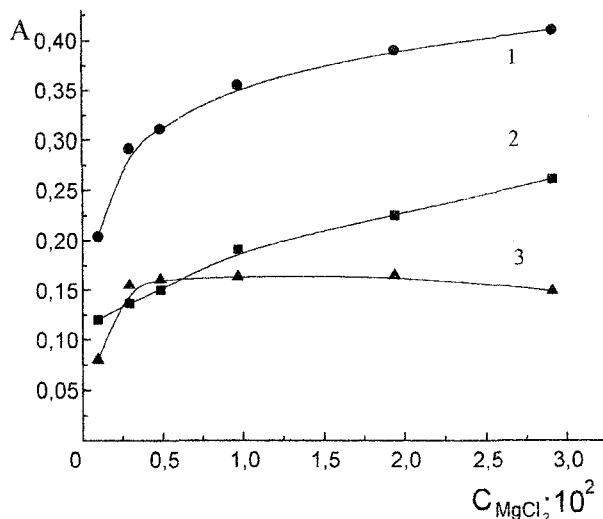


Рис. 1. Вплив концентрації $MgCl_2$ (1) та $Fe_2(SO_4)_3$ (2) на утворення ІА МФК з астрафлосином S. $C_P = 3,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $A_{контр} = 0,110$

У той же час іони заліза(III) сильно заважають вже починаючи з концентрації $\geq 1 \cdot 10^{-4}$ М. Залізо(III) здатне окиснювати барвник, оскільки до його структури входить атом сірки. Більш того, співосадження фосфатів з гідроксидом заліза(III) відбувається в дуже вузькому інтервалі рН [7], що призводить до ускладнення визначення та погіршення відтворюваності.

При вивченні впливу концентрації $MgCl_2$ на ступень співосадження ортофосфату встановлено, що оптимальною є його концентрація в інтервалі від $3 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ М (рис. 2).

Ступень співосадження фосфору не залежить від концентрації NaOH в інтервалі $(1-5) \cdot 10^{-2}$ М. Також показано, що при швидкості центрифугування 2000-2500 об/хв достатньо 5 хвилин для повного співосадження і утворення міцної плівки осаду на дні центрифужної пробірки, і збільшення часу центрифугування не призводить до поліпшення результатів.

У випадку, коли початковий та кінцевий об'єми однакові (без концентрування), градувальна залежність лінійна в інтервалі концентрацій фосфору $3 \cdot 10^{-8}$ – $6 \cdot 10^{-7}$ М. Покращити ефективність концентрування ортофосфату можна шляхом збільшення об'єму вихідного розчину. Відповідні результати наведені в таблиці. Кількісно втрати P(V) оцінювали за критерієм R, який розраховували як відношення знайденої концентрації P(V) у розчині, який фотометрується, до теоретично розрахованої концентрації. При розрахунках виходили з попередньо визначеного значення молярного коефіцієнта, який складав для ІА $(AFS)_3PMo_{12}O_{40}$ $1,1 \cdot 10^5$ моль⁻¹·л·см⁻¹. Як видно, реально досягнутий ступень концентрування дещо менший за

теоретично розрахований, що можна пояснити втратами за рахунок неповного співосадження та залишків на стінках посуду. Але, з іншого боку, оптична густина робочих розчинів була майже незмінною (4-й стовпчик), що свідчить про повноту співосадження для всього вивченого діапазону співвідношень об'ємів вихідного і кінцевого розчинів.

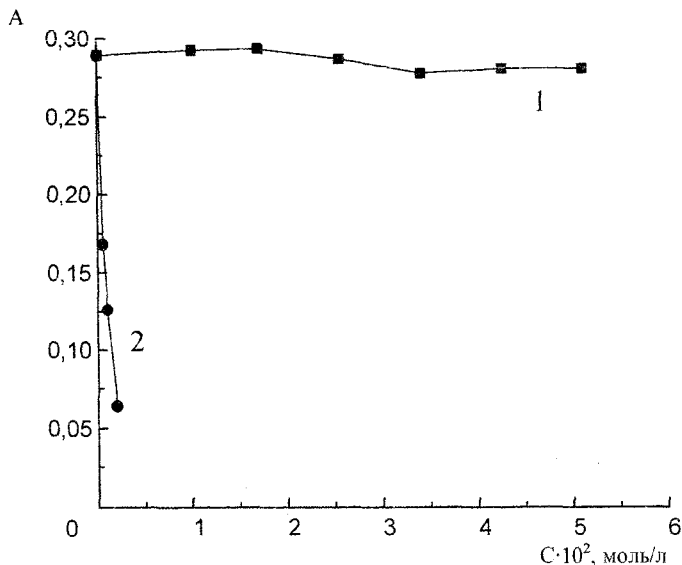


Рис. 2. Залежність світлопоглинання робочого (1), контрольного (2) розчинів та різниці між ними (3) від концентрації $MgCl_2$ при співосадженні $P(V)$ на $Mg(OH)_2$. $C_p = 2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л

Розрахована за 3S критерієм межа виявлення при 10-кратному концентруванні становить 4 нмоль/л.

Вплив об'єму вихідного розчину на ступінь концентрування при співосадженні $P(V)$ з $Mg(OH)_2$

V, мл	$C_p \cdot 10^7$, моль/л	$A_{хол.}$	A	Ступінь концентрування (теор.)	R, %
12	3,3	0,111	0,321	1,2	95,6
20	2	0,124	0,32	2	89,2
25	1,6	0,139	0,329	2,5	86,0
50	0,8	0,186	0,333	5	66,7
100	0,4	0,209	0,345	10	69,4

Вплив сторонніх іонів перевіряли на розчинах, що містили $3,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л $P(V)$. Більшість іонів металів не заважають у міліграмових кількостях. Перешкоджаючий вплив $Si(IV)$ та $As(V)$ може бути усунено за допомогою маскуючих реагентів, наприклад, тартратної кислоти та тіосульфату.

Таким чином, показано що на відміну від заліза(III) застосування солей магнію(II) не впливає реакцію утворення ІА молібдофосфорного гетерополікомплексу з поліметинним барвником астрафлосином S. Вдосконалено метод MAGIC і значно покращені чутливість та експресність визначення ортофосфату у водах, зменшено трудомісткість.

Бібліографічні посилання

1. Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии / Д. Корбридж. – М., 1982. – 680 с.
2. Трохименко О.М. Спектрофотометрическое определение P(V) в виде ассоциата молибдофосфата с бриллиантовым зеленым / О.М. Трохименко, Т.В. Сотник, Б.И. Набиванец // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 68. – С. 87-105.
3. Трохименко О.М. Сорбция желтых молибдофосфорных гетерополикомплексов на ППУ / О.М. Трохименко, Т.В. Сотник, Б.И. Набиванец // Журн. общей химии. – 1999. – Т. 69, № 2. – С. 215-218.
4. Abbas M.N. Diffuse reflectance spectroscopic determination of phosphate with applications of chromaticity coordinates and color temperature. // Anal.Sci. – 2003. – V. 19, № 9. – P. 1303-1308.
5. Estela J.M. Flow analysis techniques for phosphorus: an overview / J.M. Estela, V. Cerda // Talanta. – 2005. – V. 66, № 2. – P. 307-331.
6. Karl D.M. MAGIC: a sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments / D.M. Karl, G. Tien // Limnol. Oceanogr. – 1992. – V. 37. – P. 105-116.
7. Murphy J. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters / J. Murphy, J.P. Riley // Anal. Chim. Acta – 1962. – V. 27. – P. 31-36.
8. Nagai M. Sensitive spectrophotometric determination of P(V) using silica-gel collectors / M. Nagai, M. Sugiyama, T. Hori // Anal. Sci. – V. 20. – P. 341-344.

Надійшла до редколегії 19.01.09

УДК 543.544.14

Я.В. Степневская, А. А. Черемисинова

Украинский государственный химико-технологический университет

АНАЛИЗ СМЕСИ ОРТО-, ПИРО-, ТРИПОЛИ- И МЕТАФОСФАТОВ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Розроблена проста та експресна методика розділення та кількісного визначення орто-, піро-, триполі-, та метафосфатів методом іонообмінної елюентної хроматографії у харчових продуктах з використанням іонообмінної смоли – аніоніту IF-23 виробництва ДП «Смоли».

Фосфаты используют при различных технологиях производства продуктов [1; 4; 5; 9]. Это мясо- и рыбо- перерабатывающие производства, сыроварение, производства хлебобулочных изделий, алкогольных и безалкогольных напитков, консервирование, в качестве биоактивных добавок и во многих других отраслях пищевой промышленности. Эффект успешного применения фосфатов в пищевой промышленности обусловлен длиной молекулярной цепи полифосфатов и их буферной способностью. Последняя используется для стабилизации мускульного рН-уровня сырого мяса. Более того, полифосфаты с увеличенной длиной цепочки обладают бактериостатическим действием.

Благодаря полианионному эффекту (отрицательному поверхностному заряду) фосфаты способствуют стабилизации дисперсии, эмульсии и суспензии. Высоким специфическим эффектом влагосвязываемости и удержания актомиозина в мясной