

УДК 543.422.3:547.176

Г.А. Петрушина, Л.П. Цыганок, А.Б. Вишникин

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОМОЩЬЮ $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$

Исследована реакция между аскорбиновой кислотой (АК) и 18-молибдо-2-фосфорным гетерополианионом (18-МФК). В недостатке АК 18-МФК восстанавливается практически мгновенно с образованием двухэлектронной гетерополисини (ГПС). Депротонированная форма $P_2Mo_{18}O_{62}^{8-}$ образуется полностью и устойчива в области рН 3.75—4.75. В спектре этой ГПС имеется максимум при 790 нм, а молярный коэффициент равняется $1.17 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹. В избытке аскорбиновой кислоты образуется четырехэлектронная ГПС. Она имеет максимум поглощения при 680 нм и молярный коэффициент $2.16 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹. Разработана простая, экспрессная и точная методика спектрофотометрического определения АК в фармацевтических препаратах, соках и напитках. Градуировочный график линеен в интервале 10^{-6} — 10^{-5} моль/л при использовании кюветы 5 см и 10^{-5} — 10^{-4} моль/л — для кюветы 0.5 см. Предел обнаружения составил $2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

ВВЕДЕНИЕ. Гетерополикомплексы (ГПК) имеют большое значение как аналитические реагенты в биохимии и медицине. Они являются лучшими аналитическими реагентами для определения ряда важных биологически активных веществ, обладающих восстановительными свойствами. Так, общепринятым способом определения фенолов является методика, основанная на взаимодействии с реактивом Фолина—Чиокальту [1]. В 1951 году на основе этого реагента была разработана методика определения протеинов [2]. Упомянутая статья является наиболее часто цитируемой в научной литературе, по состоянию на 2004 год число ссылок превышало 270000 [3]. Структура и формула вещества или смеси веществ, входящих в состав этого реактива, не известны, но ряд косвенных признаков позволяет отнести его к смешанным молибдо-вольфрамовым производным ГПК структуры Доусона. Другой реактив, предложенный Фолиным, является гетерополивольфрамоматом структуры Доусона $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$. Он нашел применение для определения мочевой кислоты, цистеина и др. [4].

До сих пор в анализе чаще использовалась 12-молибдофосфорная кислота в силу большей ее известности и доступности. В то же время ее применение связано с рядом существенных недостатков. Хотя в результате реакции восстановления образуется интенсивно окрашенная гетерополисинь (ГПС), скорость реакции невелика. Для интенсификации используют нагревание, но это приводит к ухудшению селективности и усложнению определения. Мо-

либденовый гетерополианион (ГПА) структуры Доусона $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ (18-МФК) достаточно хорошо изучен, он нашел применение в электрокатализе [5] и как активный компонент сенсоров [6]. В то же время его использование в аналитической химии носит эпизодический характер. Известно, что окислительная способность ГПА $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ выше, чем у 12-молибдофосфорной кислоты — вероятно, за счет наличия в его структуре двух поясов, каждый из которых состоит из шести октаэдров MoO_6 , с более низкой энергией несвязывающих t_{2g} -орбиталей $Mo(VI)$, являющихся акцепторами электронов. В отличие от молибденовых ГПК 12-го ряда его взаимодействие с АК и некоторыми другими веществами происходит практически мгновенно, окраска образующейся гетерополисини интенсивнее, комплекс более устойчив. К сожалению, недостаточная информация об этих и других полезных свойствах реагента не позволяет использовать его в анализе более широко.

Аскорбиновая кислота (витамин С) является одним из важнейших водорастворимых витаминов в рационе питания с нормой суточного потребления около 70 мг. Она необходима для роста тканей, костей, зубов, стенок кровеносных сосудов и участвует в усвоении железа и аминокислот. Используется в медицине для лечения и предотвращения цинги, лекарственных отравлений, болезней печени, аллергических реакций и атеросклероза. АК в природе входит в состав большинства свежих фруктов и фруктовых соков и часто добавля-

ется производителями в соки или безалкогольные напитки. Ее определение в соках и напитках становится все более важным. Она входит в состав или добавляется к определенным пищевым продуктам как консервант или антиоксидант. Большое число объектов анализа, в которых необходимо определять АК, привело к созданию необычайно большого числа методик анализа, большинство из которых спектрофотометрические [7, 8]. Преимущественное использование спектрофотометрических методов объясняется их достаточно высокой чувствительностью, простотой использования и доступностью оборудования.

В этой работе представлено исследование реакции взаимодействия между 18-МФК и АК. Полученные результаты использованы для разработки простой, экспрессной и довольно селективной спектрофотометрической методики определения АК. Методика использована для анализа соков и фармацевтических препаратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 18-молибдодифосфат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по методике [9]. Исходный 0.01 М раствор 18-МФК готовили растворением 0.7855 г полученной соли в колбе на 25 мл. 0.01 М раствор АК (х.ч.) готовили растворением точной навески вещества в свежепрокипяченной дистиллированной воде. Из-за быстрого окисления АК при контакте с воздухом новый раствор готовили каждый час. Ацетатный буферный раствор (рН 4) получали смешением 100 мл 1 М раствора ацетата натрия и 4.5 мл 5 М серной кислоты. Растворы глюкозы, лимонной кислоты, тиомочевины, сульфата натрия, нитрита натрия и других веществ готовили растворением точной навески вещества в дистиллированной воде непосредственно перед использованием.

Электрохимический синтез двухэлектронной (ГПС-2) и четырехэлектронной гетерополисинеи (ГПС-4) проведен с использованием графитовых электродов и разделением катодного и анодного пространства агар-агаровым мостиком (для устранения окисления синей продуктами реакции, образующимися на аноде) при контролируемом потенциале катода в растворе 18-МФК с концентрацией 10^{-3} моль/л в 0.5 М H_2SO_4 . Для контроля потенциала в качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали соответственно платиновую проволоку и хлоридсеребряный электрод (ХСЭ)-ЭВЛ-13М. рН растворов контролировали при помощи иономера ЭВ-74 со стеклянным

и хлоридсеребряным электродами. Спектры поглощения и оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 (ЛЮМО, Россия) снабженного стеклянными кюветами на 0.5 и 5 см.

Градуировочную зависимость для определения АК устанавливали следующим образом. В мерные колбы на 25 мл помещали 0.25 мл 0.01 М раствора ГПК, создавали рН 4 прибавлением 2 мл ацетатного буферного раствора, вводили аликвоту раствора АК, необходимую для создания ее концентрации в интервале от $5\cdot 10^{-7}$ до $8\cdot 10^{-5}$ М, и доводили дистиллированной водой до метки. Измеряли оптическую плотность при длине волны 790 нм в стеклянной кювете с толщиной поглощающего слоя 0.5 или 5 см относительно воды.

Для определения АК в фармацевтических препаратах взвешивали 10 таблеток и размельчали в порошок в ступке. Количество образца, соответствующее массе одной таблетки, растворяли в воде и доводили фильтрат водой до 250 мл. Отбирали определенный объем раствора образца в мерную колбу на 25 мл с целью создания концентрации АК, соответствующей середине градуировочного графика. Далее анализ проводили согласно вышеупомянутой методике.

В соках АК определяли так. Натуральные соки, свежеприготовленные или коммерчески доступные, приготовленные из концентратов, дважды фильтровали через плотный бумажный фильтр. С целью предотвращения окисления АК и ускорения процесса фильтрования его проводили при помощи водоструйного насоса на воронке Бюхнера. Сразу же отбирали аликвоту 1—2 мл исследуемого образца и проводили анализ, как описано выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Гетерополисинеи, образующиеся при химическом восстановлении 18-МФК, были впервые описаны Ву [10]. Поуп и Папаконстантиноу нашли при помощи электрохимических методов и при химическом восстановлении ионами Cr^{2+} , что в данной системе образуются двух-, четырех- и шестиэлектронные продукты восстановления, способные к обратному реокислению [11]. В то же время в литературе отсутствует важная информация об электронных спектрах растворов ГПС этого комплекса, влиянии на них кислотности раствора, о величинах молярных коэффициентов поглощения. Это препятствует выявлению и контролю оптимальных условий определения, усложняет интерпретацию

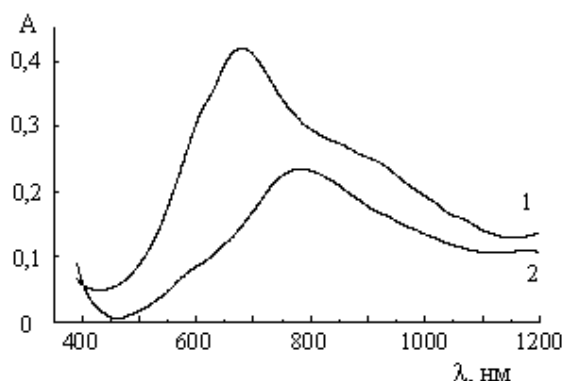


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ГПС-4 (1) и ГПС-2 (2), полученные при восстановлении 18-МФК АК. $C(18\text{-МФК}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 0.5$ см; $C(\text{АК}) = 5.7 \cdot 10^{-2}(1), 2 \cdot 10^{-5}$ М (2).

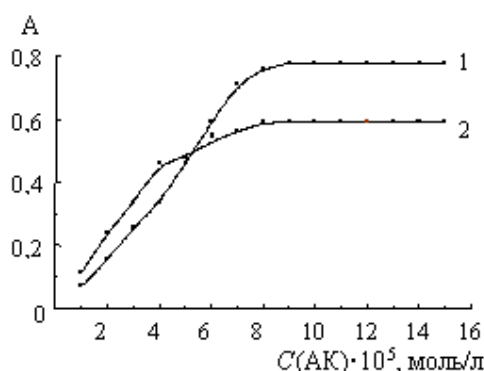


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов 18-МФК от концентрации АК. $C(18\text{-МФК}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 680$ (1), 790 нм (2); $l = 1$ см.

полученных спектральных данных.

При исследовании взаимодействия АК с 18-МФК оказалось, что в зависимости от соотношения их концентраций образуются два вида ГПС. До соотношения АК : 18-МФК = 1:1 накапливается двухэлектронная синь, начиная с соотношения 2:1 единственным продуктом является четырехэлектронная синь (рис. 1). В промежуточной области сосуществуют обе формы. На кривых насыщения, полученных для длин волн, соответствующих максимумам обеих форм (рис. 2), наблюдаются четкие перегибы при упомянутых соотношениях $C_{\text{АК}}/C_{\text{ГПА}}$. Следует отметить, что такой вид кривой был получен только тогда, когда каждый из растворов, отвечающий определенной точке кривой, был выдержан для установления равновесия в течение не менее 10 мин. Если ГПС-2 образуется довольно быстро, то ГПС-4 — несколько

медленнее. Уменьшение скорости присоединения очередных двух электронов (ГПС-2 → ГПС-4) можно объяснить как понижением разности редокс-потенциалов систем АК—ДГАК (дегидроаскорбиновая кислота) и ГПС-2—ГПС-4, так и ростом отрицательного заряда у ГПС-2, поскольку ГПС-2 при pH 4.0 полностью депротонирована.

Доказательством этому является и вид кривой потенциометрического титрования ГПА аскорбиновой кислотой (рис. 3). Величина первого скачка, соответствующая образованию ГПС-2, подтверждает большую разницу потенциалов систем ГПС-0—ГПС-2 и ГПС-2—ГПС-4. По результатам потенциометрического титрования 18-МФК аскорбиновой кислотой рассчитаны формальные потенциалы редокс-систем при pH 4.0: $E^f = \text{ГПС-0} \text{—ГПС-2} = 0.73$ В и $E^f = \text{ГПС-2} \text{—ГПС-4} = 0.31$ В. Эти данные коррелируют с данными авторов, полученными при анализе кривой потенциометрического титрования 18-молибдодифосфата ионами Cr^{2+} [11].

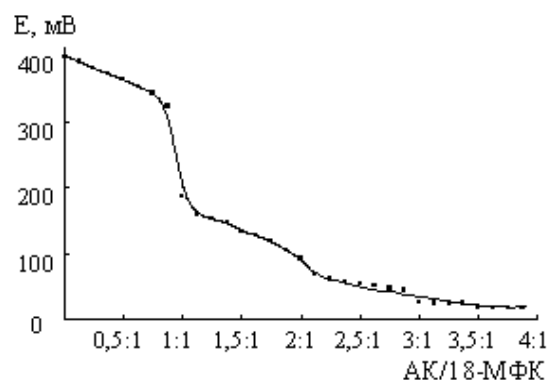


Рис. 3. Кривая потенциометрического титрования 18-МФК аскорбиновой кислотой при pH 4.0; $V(18\text{-МФК}) = 2$ мл; $C(18\text{-МФК}) = 10^{-2}$ М.

При pH 4.0 максимум основной полосы поглощения растворов двухэлектронной ГПС находится при 790 нм, молярный коэффициент составляет $1.17 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹, для четырехэлектронной ГПС соответственно — 680 нм и $2.16 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹ (рис. 1). Для подтверждения образования ГПС-2 и ГПС-4 эти вещества были получены также параллельно электролизом желтого 18-МФК с контролем потенциала катода. Степень восстановления контролировали титрованием ГПС раствором перманганата калия. Полученные результаты указывают на идентичность спектров веществ, образующихся путем химического восста-

новления и в результате электролиза.

Спектры поглощения молибденовых ГПС структур Кеггина и Доусона практически не отличаются по числу и форме присутствующих в них полос поглощения. В спектрах поглощения изученных ГПС справа от основной полосы присутствует интенсивное плечо примерно при 950 нм, отвечающее одной или двум полосам. Поглощение в этой области обычно относят к межвалентному переносу электрона $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ между октаэдрами MoO_6 , связанными углами [12]. Полосы при 570 нм и 690 или 760 нм связывают с усиленными из-за делокализации электронов *d-d*-переходами (${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ и ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E$ соответственно [12]).

Положение максимумов полос поглощения растворов ГПС-2 и ГПС-4 зависит от кислотности раствора. Для ГПС-2 максимум полосы поглощения смещается гипсохромно от $\lambda = 820$ нм при pH 5.0 до $\lambda = 760$ нм при pH 2.0, что связано с протонизацией ГПС, приводящей к понижению заряда полианиона. Примечательно, что выше и ниже этих значений характер спектров уже не меняется. Это свидетельствует о том, что при pH 2.0 и ниже существует двухпротонированная ГПС $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, а выше pH 4.0 — полностью депротонированная ГПС. При подкислении основная полоса ГПС-4 также смещается гипсохромно. Такое направление сдвига наблюдалось для β -изомеров ГПС Si(IV) и P(V) [13]. Можно поэтому предположить изомеризацию $\alpha \rightarrow \beta$, происходящую при восстановлении. Для ГПС-4 полностью депротонированную форму при pH больше 5 получить не удастся из-за высокого отрицательного заряда.

И скорость, и полнота восстановления 18-МФК зависят от кислотности среды. На рис. 4 представлена зависимость образования ГПС-2 от pH рас-

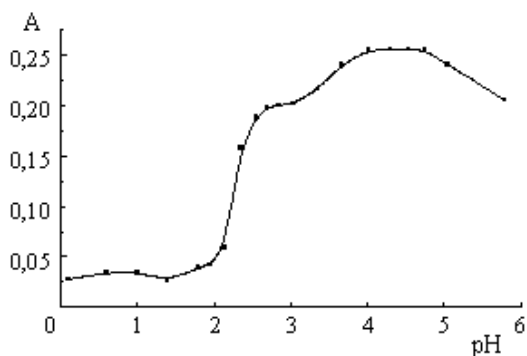


Рис. 4. Зависимость восстановления 18-МФК аскорбиновой кислотой от pH раствора. $C(18\text{-МФК}) = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{АК}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 790$ нм, $l = 1$ см.

твора. ГПС-2 образуется полностью и устойчива только в области pH 3.75—4.75, где она депротонирована ($\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{8-}$). Постепенное уменьшение светопоглощения и скорости восстановления при возрастании кислотности связано с уменьшением разности редокс-потенциалов систем 18-МФК и АК и, следовательно, смещением равновесия $\text{H}_2\text{АК} + \text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{8-} + \text{АК}$ влево. Наличие небольшой площадки при pH 2.5—3.0 может быть объяснено существованием в этой области монопротонированной формы $\text{HP}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{7-}$. ГПС-2 неустойчива при pH больше 5.0. Из приведенного ясно, что результатом реакции АК и 18-МФК в аналитических условиях (избыток реагента) является ГПС-2, которую мы использовали как аналитическую форму при разработке методики определения АК.

Чтобы расширить интервал определяемых концентраций, градуировочные графики строили, используя кюветы с толщиной слоя 0.5 и 5 см. Эти графики описываются уравнениями: $A = (5870 \pm 80) \cdot C$ для интервала концентраций АК 10^{-5} — 10^{-4} моль/л при использовании кювет с $l = 0.5$ см и $A = (55800 \pm 900) \cdot C$ для интервала концентраций АК $5 \cdot 10^{-7}$ — $8 \cdot 10^{-6}$ моль/л и кюветы с $l = 0.5$ см; $R = 0.9994$. Наклон градуировочных графиков находится в хорошем соответствии с ранее определенной величиной молярного коэффициента для ГПС-2 и подтверждает количественное образование ГПС в условиях предложенной методики. Предел обнаружения АК составил $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Чтобы оценить возможные аналитические применения вышеописанной спектрофотометрической методики, было изучено влияние веществ, обычно сопровождающих АК в реальных образцах. Для этого анализировали искусственно приготовленные образцы, содержащие АК и различные количества мешающих веществ. Допустимой концентрацией считалась та, которая давала относительную погрешность не более чем $\pm 5\%$ (табл. 1).

Как известно, гетерополианионы фосфора могут быть расположены в следующий ряд по возрастанию способности к восстановлению: $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-} < \text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-} < \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} < \text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$. Молибденовые гетерополикомплексы фосфора реагируют с восстановителями средней силы как в кислой, так и в щелочной среде, в то время как вольфрамовые восстанавливаются только в щелочной среде. При pH 4.0 формальные редокс-потенциалы 18-МФК составляют: $E_1^0(\text{ГПС-0}/\text{ГПС-2}) = 0.6$ В, $E_2^0(\text{ГПС-2}/\text{ГПС-4}) = 0.31$ В. Для 12-молиб-

Т а б л и ц а 1

Влияние сопутствующих веществ на определение аскорбиновой кислоты ($C(АК) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Вещество	Допустимая концентрация, моль/л
Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	0.1*
NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , Cl ⁻	0.1*
Al ³⁺ , Zn ²⁺	0.01*
Cu ²⁺	4·10 ⁻³
Fe ²⁺ , Fe ³⁺	6·10 ⁻⁴
NaNO ₂	2.0·10 ⁻⁴
Na ₂ SO ₃	4.8·10 ⁻³ *
Цистеин	2·10 ⁻⁵
Гидрохинон	4·10 ⁻⁶
Гидразин	1.2·10 ⁻²
Глюкоза, сахароза	0.1*
Тиомочевина	2·10 ⁻²
Парацетамол, никотинамид	2·10 ⁻²
Норэпинефрин, метилдопа	2·10 ⁻⁵
Лимонная кислота	0.1*

* Максимально исследованная концентрация.

дофосфата, согласно данным [14], эти величины составляют 0.32 и 0.06 В соответственно.

Как и реактив Фолина, 18-МФК вступает в реакцию с полифенолами. Тем не менее последняя реакция довольно медленная. Так, восстановление ГПК норадреналином за 1 ч происходит примерно на 50 % и только через день развитие окраски прекращается ($\epsilon_{810} = 1.05 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹).

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа соков на содержание аскорбиновой кислоты предложенным и стандартным методами (мг/100 мл ± Δ для n=4 и P=95 %)

Сок	Декларируемое содержание АК	Найдено предложенным методом	S _r	Найдено стандартным методом [15]	S _r
Ананасовый “Моя Семья”	20	11.0 ± 0.2	0.015	11.5 ± 0.3	0.019
Ананасовый “Santal”	10	9.6 ± 0.2	0.015	9.6 ± 0.2	0.024
Апельсиновый “Sandora”	22.3	23.3 ± 0.9	0.024	23.9 ± 0.6	0.015
Апельсиновый “Santal”	30	29.7 ± 0.4	0.008	30.0 ± 1.0	0.021
Апельсиновый “RICH”	—	32.4 ± 0.8	0.015	32.2 ± 0.9	0.018
Апельсиновый	50 [16]	43.2 ± 0.3	0.004	43.0 ± 1.6	0.024
Лимонный	50 [16]	41.7 ± 0.7	0.011	43.8 ± 1.4	0.020

Существенным преимуществом предложенного реагента по сравнению с молибдофосфатами структуры Кеггина является его более высокая устойчивость по отношению к оксикислотам. Так, 12-МФК и 11-молибдовисмутофосфат разрушаются начиная с 5·10⁻⁴ М лимонной кислоты. Оксикислоты также препятствуют использованию наиболее популярных аналитических форм — комплексов Fe(II) с фенантролином и Cu(I) с неocupроном. Тем самым, все эти реагенты нельзя использовать для анализа природных и коммерческих соков и напитков с большим содержанием лимонной кислоты.

Определение АК проводилось в ананасовых соках “Моя Семья” и “Santal”, апельсиновых соках “Santal”, “Sandora” и “RICH”, свежевыжатых апельсиновом и лимонном соках. Значения концентрации АК, найденные при анализе ее содержания в соках, согласуются со значениями, указанными в литературе и близки к декларируемому содержанию (табл. 2). Правильность результатов была подтверждена сравнением с данными, полученными с использованием стандартной методики (с 2,6-дихлорфенолиндофенолом) [15].

Результаты анализа фармацевтических препаратов согласно предложенной и стандартной методикам во всех случаях находились в соответствии с указанной производителем на упаковке и подтвердили правильность и высокую точность разработанной методики (табл. 3). Относительное стандартное отклонение не превышало 0.02.

ВЫВОДЫ. Для определения АК часто используют реакции восстановления некоторых металлов (Fe(III), Cu(II)) с последующим комплексообраз-

Т а б л и ц а 3

Результаты определения аскорбиновой кислоты в фармацевтических препаратах согласно предложенной и стандартной методикам (мг/таблетка $\pm \Delta$, $n=5$, $P=95\%$)

Препарат, производитель	Декларируемое содержание АК	Найдено предложенным методом	S_r	Найдено стандартным методом [15]	S_r
Celaskon, Zentiva, Чехия	250	251.1 \pm 1.0	0.003	250 \pm 5.0	0.015
Spofavit, Zentiva, Чехия	60	60.9 \pm 0.8	0.011	61.0 \pm 1.5	0.020
Витамин С, ОАТ КВЗ, Украина	25	23.4 \pm 0.4	0.013	23.5 \pm 0.6	0.021

разованием с органическими реагентами. Эти методики не экспрессные. Методики, использующие гетерополианионы структуры Кеггина, несмотря на их простоту, устойчивость и интенсивную окраску продуктов восстановления, не нашли широкого распространения. Одной из главных причин является то, что скорость реакции между кеггиновским ГПА и восстановителем обычно является очень малой.

Предлагаемый 18-МФК реагирует с АК и некоторыми другими веществами, включая цистеин, почти мгновенно, окраска полученной ГПС устойчива по меньшей мере сутки. Молярный коэффициент поглощения двухэлектронной ГПС — $1.17 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹ — выше, чем для кеггиновских ГПС ($\epsilon_{710}(\text{H}_2\text{PbMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}) = 6.0 \cdot 10^3$ моль⁻¹·л·см⁻¹).

Разработанная методика характеризуется высокой точностью. Раствор реагента устойчив к хранению в течение длительного времени и не нуждается в стандартизации. Очевидным преимуществом 18-МФК является его устойчивость к окислителям, что особенно важно при определении АК в напитках и соках с высокой концентрацией лимонной кислоты.

Высокая реакционная способность 18-МФК по отношению к ряду веществ, таких как адреналин, метилдопа, цистеин, парацетамол (при нагревании) перспективна для разработки методик определения этих веществ. Скорость восстановления зависит не только от температуры, но и от pH, что позволяет разработать методики одновременного определения двух или более веществ кинетическими методами. Поскольку процессы восстановления ГПА обратимы, возможно определение окислителей с помощью предварительно полученных ГПС.

Таким образом, разработана экспрессная и недорогая спектрофотометрическая методика опре-

деления АК в соках, напитках и фармацевтических препаратах.

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічне відновлення 18-молібдо-2-фосфатного гетерополіаніона аскорбіновою кислотою. В залежності від співвідношення концентрацій реагенту та відновника утворюється двоелектронна (надлишок реагенту, $\lambda_{\text{max}} = 790$ нм, $\epsilon = 1.17 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹) та чотириелектронна (надлишок аскорбінової кислоти, $\lambda_{\text{max}} = 680$ нм, $\epsilon = 2.16 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹) гетерополісині. Розроблено просту, експресну та селективну методику спектрофотометричного визначення АК у фармацевтичних препаратах, соках та напоях. Межа визначення склала $2.4 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

SUMMARY. Electrochemical reduction of the 18-molybdo-2-phosphate heteropolyanion and reduction by ascorbic acid is investigated. Depending on a ratio of concentration of a reagent and a reducer there are formed 2-e heteropolyblue (in the excess of the reagent, $\lambda_{\text{max}} = 790$ nm, $\epsilon = 1.17 \cdot 10^4$ mol⁻¹·l·cm⁻¹) and 4-e heteropolyblue (in the excess of the ascorbic acid, $\lambda_{\text{max}} = 680$ nm, $\epsilon = 2.16 \cdot 10^4$ mol⁻¹·l·cm⁻¹). A simple and rapid spectrophotometric method for the precise and accurate spectrophotometric determination of ascorbic acid in pharmaceutical formulations, juices and beverages is developed. The detection limit of the method is of $2 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹.

1. Folin O., Ciocalteu V. // J. Biolog. Chem. -1927. -**73**, № 2. -P. 627—650.
2. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr L., Randall R.J. // Ibid. -1951. -**193**. -P. 265—275.
3. Lowry O.H., Kresge N., Simoni R.D., Hill R.L. // Ibid. -2005. -**280**, № 28. -P. 226—228.
4. Folin O. // J. Biolog. Chem. -1933. -**101**, № 2. -P. 111—125.
5. Sadakane M., Steckhan E. // Chem. Rev. -1998. -**98**. -P. 219—237.
6. Крутоверцев С.А., Иванова О.М., Сорокин С.И. // Журн. аналит. химии. -2001. -**56**, № 11. -С. 1207—1210.
7. Запорожец О.А., Крушинская Е.А. // Там же. -2002. -**57**, № 4. -С. 343—354.

8. Arya S.P., Mahajan M., Jain P. // Anal. Sci. -1998. -14. -P. 889—895.
9. *Руководство по неорганическому синтезу: В 6 т. / Пер. с нем. под ред. Г. Брауэра.* -М.: Мир, 1986.
10. Wu H. // J. Biol. Chem. -1920. -43. -P. 189—220.
11. Papaconstantinou E., Pope M.T. // Inorg. Chem. -1967. -6, № 6. -P. 1152—1155.
12. Sanchez C., Livage J., Launay J.P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1982. -104, № 2. -P. 3194—3202.
13. Дорохова Е.Н., Тарасова Н.С. // Журн. неорганической химии. -1978. -№ 6. -С. 1529—1534.
14. Омельченко В.А., Цыганок Л.П., Вишник А.Б. и др. // Кирдинац. химия. -1990. -16, № 2. -С. 212—217.
15. Cunniff P. Official methods of analysis of the AOAC, 16-th. ed. -Maryland: AOAC International, 1999.
16. Девис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С. -М.: Мир, 1999.

Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара

Поступила 25.09.2009

УДК 543.33:546.55:546.06

В.Н. Лещенко, Е.Б. Андрианова, А.Я. Грицкив, А.К. Трофимчук

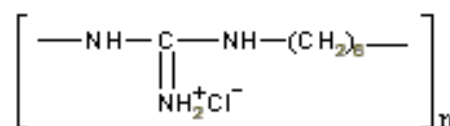
СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТРИЛОНА Б, ФИКСИРОВАННОГО НА СИЛИКАГЕЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИАМИНАМИ

Синтезирован супрамолекулярный сорбент с функциональными этилендиаминтетраацетатными группами, определены оптимальные условия его получения. Изучены его сорбционные свойства по отношению к ионам меди (II), никеля (II), цинка (II), свинца (II), кадмия (II) и кобальта (II), установлены условия группового концентрирования и последующей десорбции переходных металлов. Разработана методика их сорбционно-атомно-эмиссионного определения в природных и питьевых водах.

ВВЕДЕНИЕ. Широкое использование сорбционных методов разделения и концентрирования элементов требует поиска и разработки новых типов сорбентов. Избирательность и эффективность сорбентов определяется, прежде всего, наличием в полимерной матрице или поверхностном слое сорбента функционально-аналитических групп, которые в соответствии с природой содержащихся в них донорных атомов и их стехиометрическими возможностями образуют различающиеся по устойчивости комплексы с ионами металлов. Структура и свойства матрицы также существенно влияют на свойства сорбента. Извлечение ионов металлов из растворов комплексообразующими сорбентами на основе кремнезема — один из наиболее перспективных методов концентрирования микроэлементов [1—3].

Широкие возможности открываются с применением сорбентов, в которых закрепление органического комплексообразующего реагента на поверхности происходит через промежуточный слой полимерных молекул, в качестве которого часто используют полиамины. Нами показано, что

для этих целей целесообразно использовать водорастворимый полимер полигексаметиленгуанидин хлорид (ПГМГХ) [4]:



где n в промышленных образцах находится в пределах от 30 до 90. Фиксация полигексаметиленгуанидин хлорида на поверхность силикагеля происходит за счет многоцентрового связывания ПГМГ с силанольными группами поверхности, а также за счет сил Ван-дер-Ваальса. В то же время часть аминогрупп не участвует во взаимодействии с поверхностью и может выступать в качестве “активных” групп для дальнейшего взаимодействия с органическими реагентами, в состав которых входят кислотные группы (—SO₃H, —COOH). В связи с этим представляет интерес изучение взаимодействия силикагеля с фиксированным на поверхности полигексаметиленгуанидин хлоридом с динатриевой солью этилендиаминтетраацетатной кислоты

© В.Н. Лещенко, Е.Б. Андрианова, А.Я. Грицкив, А.К. Трофимчук, 2010