

УДК 543.068.8:547.466

Т. Кеда, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ**ВИЗНАЧЕННЯ ЕТИЛЕНДІАМІНТЕТРААЦЕТАТУ ВІЗУАЛЬНИМ ТЕСТ-МЕТОДОМ**

Для визначення ЕДТА розроблено індикаторну систему на основі іммобілізованої на поверхні силікагелю комплексної сполуки Cu(II) з 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолом. Руйнування комплексної сполуки на поверхні, що супроводжується контрастним кольоровим переходом, при рН розчину 3,5 відбувається при концентрації $\geq 1,0$ мкмоль/л ЕДТА. Показано перспективність застосування модифікованого сорбента як готової аналітичної форми для візуального тест-визначення 0,3–24 мг/л ЕДТА у високомінералізованих об'єктах, зокрема косметичних засобах. Розроблену методику апробовано для візуального тест-визначення ЕДТА у емульсійному окиснювачі для волосся.

Ключові слова: етилендіамінтетраацетат, 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол, модифікований кремнезем, візуальний тест-метод.

Вступ. Етилендіамінтетраацетат (ЕДТА) використовується як хелатуючий агент важких металів у різних галузях: у сільському господарстві, хімічній, харчовій, полімерній, текстильній, целюлозно-паперовій та фармацевтичній промисловості [1–4]. В останні роки його широко застосовують як стабілізатор і консервант харчових продуктів і косметичної продукції, а також як заміник фосфатів у миючих засобах [2, 3]. Однак вживання ЕДТА-вмісних харчових продуктів може призвести до негативних наслідків, зокрема порушення кальцієвого обміну, а використання косметичних та миючих засобів, що містять ЕДТА, – викликати дерматити та екземи [3, 4]. Тому інформація про вміст ЕДТА у таких об'єктах і надійний аналітичний контроль необхідні для вирішення питань безпеки споживачів.

Класичним методом визначення ЕДТА є комплексометрія [5], що широко застосовується для контролю якості фармпрепаратів [6, 7]. Однак цей метод не завжди відповідає вимогам чутливості для аналізу інших об'єктів. Більш чутливими методами визначення ЕДТА є потенціометрія й вольтамперометрія [8, 9], газова та рідинна хроматографія [10–12]. Недоліком цих методів є тривала пробопідготовка. Простішими є спектрофотометричні методики, що переважно базуються на руйнуванні забарвлених комплексних сполук, зокрема комплексу Cu(I) з батокупроїном [13], Vi(III) з пірокатехолом [14,] у присутності ЕДТА. Даних щодо використання модифікованих кремнеземів для сорбційно-спектрофотометричного та візуального тест-визначення (ВТ) визначення ЕДТА у літературі не відомо.

1-(4-Адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтол (АТАН), іммобілізований на силікагелі (HR-СГ), запропоновано для сорбційно-спектрофотометричного визначення Cu(II) у природних водах і візуального тест-визначення Cu(II) , Ni(II) і Zn(II) у біологічних рідинах [15–18]. HR-СГ характеризується простотою отримання, стабільністю модифікатора при зберіганні на повітрі і у високомінералізованих розчинах. Cu(II) взаємодіє у кислому середовищі з HR-СГ з утворенням на поверхні червоно-фіолетової комплексної сполуки найпростішого складу ($\text{CuR}^+-\text{СГ}$). Відомо [18], що у розчині комплексні сполуки ЕДТА з Cu(II) більш стійкі порівняно з АТАН. Це дає підставу припустити, що при обробці $\text{CuR}^+-\text{СГ}$ розчином ЕДТА комплекс буде руйнуватися. В даній роботі було досліджено взаємодію ЕДТА з $\text{CuR}^+-\text{СГ}$ з метою розробки методики його ВТ визначення у косметичних засобах.

Матеріали і методи дослідження. Для одержання твердофазного реагенту як матрицю було обрано мезопоруватий кремнезем – силікагель SG-60 ("Merck", Німеччина): $S_{\text{лит}}=490$ м²/г, $d_{\text{пор}}=6,0$ нм, $\text{pH}_{\text{сусл}}=7,5$. Модифікацію силікагелю здійснювали відповідно до рекомендацій [16], у роботі використовували $\text{CuR}^+-\text{СГ}$ з ємністю за Cu(II) 0,8 мкмоль/г. Розчин ЕДТА з концентрацією 1,0 мкмоль/л готували розчиненням наважки

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації х.ч. у бідистильованій воді з наступною стандартизацією відповідно до [19].

В роботі використовували методи молекулярної і атомної спектроскопії, потенціометрії, адсорбції, спектроскопії дифузного відбиття, кольорометрії (КМ) і стандартної кольорової шкали. Для реєстрації спектрів поглинання розчинів і дифузного відбиття сорбентів використовували спектрофотометр UNICO 2800 UV/VIS (США) і Spесord M40 (Німеччина) відповідно. Рівноважну або залишкову концентрацію Cu(II) у розчині визначали із застосуванням атомно-абсорбційного спектрометра "Сатурн" (Сєверодонецьк) зі стандартним пальником та пропан-бутановим полум'ям, стандартна лампа з порожнистим катодом для купруму (ширина щілини 0,1 нм), $\lambda = 324,7$ нм.

Взаємодію ЕДТА з модифікованим кремнеземом вивчали за статичних умов. Для цього розчин ЕДТА об'ємом 10–100 мл перемішували магнітною мішалкою впродовж 0,5–35 хв з $0,100 \pm 0,001$ г $\text{CuR}^+-\text{СГ}$. Суспензію центрифугували, декантували розчин, сорбенти висушували на повітрі і реєстрували спектри дифузного відбиття.

Результати та їхнє обговорення. З метою встановлення оптимальних умов взаємодії ЕДТА з $\text{CuR}^+-\text{СГ}$ дослідили десорбцію купруму(II) залежно від кислотності розчину, тривалості контакту фаз, концентрації металу у розчині, співвідношення об'єму проби та маси наважки. Встановлено, що Оптимальним є рН розчину 3,5. За цих умов за відсутності ЕДТА у розчині десорбція Cu(II) з поверхні $\text{CuR}^+-\text{СГ}$ не перевищує 5%. З рис. 1 видно, що у присутності ЕДТА рівновага десорбції в системі встановлюється впродовж ≥ 20 хв.

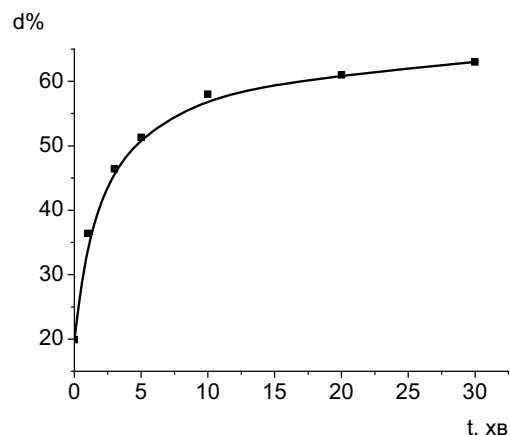


Рис. 1. Десорбція Cu(II) з $\text{CuR}^+-\text{СГ}$ у присутності 0,05 ммоль/л розчину ЕДТА залежно від тривалості контакту фаз; $\text{pH}=3,5$; $a_{\text{Cu}}=0,8$ мкмоль/г; $V/m=150$ мл/г

Відомо [20], що у розчині при рН 3,5 співіснують дві форми ЕДТА: H_2Y^{2-} та H_3Y^- , домінує діаніон (84%). Порівняння спектрів дифузного відбиття на рис. 2 HR-СГ (крива 1) з іммобілізованим комплексом до (крива 2) та

після обробки розчином ЕДТА (крива 3) вказує на руйнування комплексної сполуки (на поверхні $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ і перехід Cu(II) у розчин відповідно до схеми:

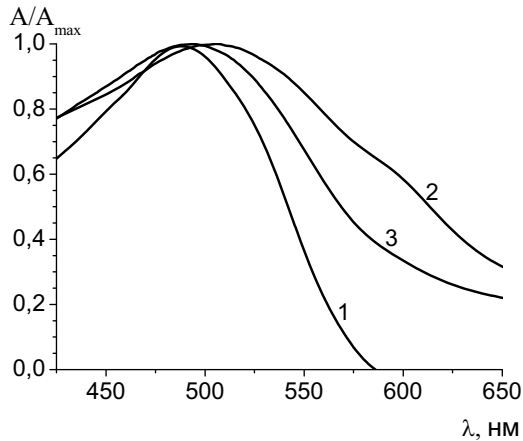
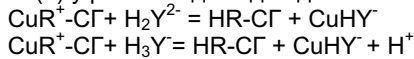


Рис. 2. Нормовані спектри дифузного відбиття HR-СГ (крива 1) та сорбентів $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ до (крива 2) та після обробки розчином ЕДТА (крива 3)

При цьому колір сорбентів змінюється від червоно-фіолетового ($\lambda_{\text{max}}=510$ і 590 нм) до помаранчевого ($\lambda_{\text{max}}=490$ нм) залежно від концентрації ЕДТА у розчині. Зі збільшенням концентрації ЕДТА у розчині інтенсивність довгохвильового максимуму (590 нм) у спектрах дифузного відбиття зменшується (рис. 3), що було покладено в основу методики ВТ визначення ЕДТА.

Для одержання стандартної кольорової шкали серію розчинів об'ємом $15,0$ мл з рН $3,5$ і концентрацією ЕДТА від $1,0$ до $82,0$ мкмоль/л перемішували магнітною мішалкою з $0,100 \pm 0,001$ г $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ ($a_{\text{Cu}}=0,8$ мкмоль/г) впродовж 30 хв. Сорбенти після розділення фаз відокремлювали декантацією, висушували на повітрі і реєстрували спектри дифузного відбиття у діапазоні $400\text{--}700$ нм. За даними спектрів сорбентів з використанням методу кольориметрії [21] були обраховані основні координати кольору. Крок стандартної кольорової шкали обирали так, щоб зміна показника загальної кольорової відмінності ΔE на 10 відносних одиниць спостерігалась при концентрації ЕДТА у розчині, мг/л: $0,3, 0,6, 1,5, 3,0, 6,0, 15, 24$.

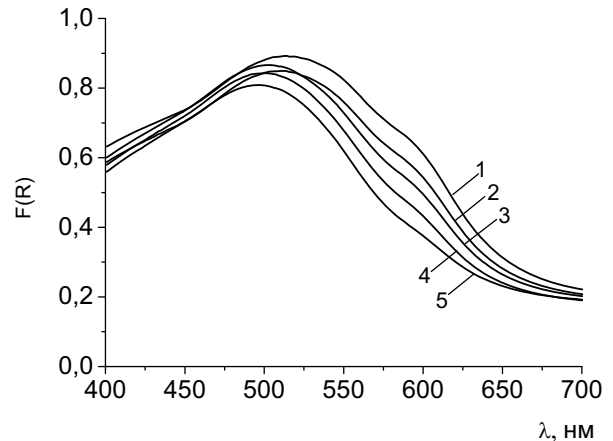


Рис. 3. Спектри дифузного відбиття сорбентів $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ до (1) та після обробки розчинами ЕДТА (2–5), $V/m=150$ мл/г; рН=3,5; $C_{\text{ЕДТА}}$, мкмоль/л: 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5)

Результати дослідження впливу сторонніх іонів на визначення ЕДТА ВТ методом наведено в табл. 1. Як критерій впливу іонів, що заважають визначенню, обирали зміну аналітичного сигналу у спектрах дифузного відбиття сорбентів і зміну концентрації Cu(II) у розчині при введенні стороннього іону на $\pm 5\%$. Видно, що вибіркковість визначення ЕДТА щодо аніонів і іонів металів є цілком достатньою для контролю ЕДТА у високомінералізованих об'єктах, зокрема косметичних засобах.

Визначення ЕДТА у емульсійному окиснювачі для волосся "Developer easy". У скляні стакани ємністю 50 мл вводили проби "Окиснювача" об'ємом $1,00$ та $2,00$ мл, доводили вміст до загального об'єму $15,0$ мл бідистильованою водою, додавали $0,1$ моль/л HNO_3 до рН $3,5 \pm 0,1$ (контролювали рН-метром), $0,100 \pm 0,001$ г $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ і перемішували магнітною мішалкою впродовж 30 хв. Розчин декантували, сорбенти висушували на повітрі і забарвлення сорбентів порівнювали із стандартною кольоровою тест-шкалою. Правильність методики контролювали методом "введено-знайдено". Аналіз аліквот різного об'єму проводили для доведення відсутності систематичної похибки та впливу матриці. Результати ВТ визначення ЕДТА у пробах "Окиснювача" наведено у табл. 2. Видно, що розроблена методика характеризується задовільними правильністю та збіжністю.

Таблиця 1

Вплив сторонніх іонів на визначення $2,0$ мкмоль/л ЕДТА з $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ (рН $3,5$, $V/m=150$ мл/г)

Іони	Не заважають кратні кількості	Іони	Не заважають кратні кількості	Сполуки	Не заважають кратні кількості
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, HPO_4^{2-} , Cl^- , F^-	2000	K^+ , Na^+	2500	Аскорбінова кислота	1000
HCO_3^-	1000	Ca^{2+} , Mg^{2+}	2000	Гліцин	200
Cit^{3-}	500	Fe^{2+}	200	Фенілаланін	100
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	100				

Таблиця 2

Результати визначення вмісту ЕДТА у емульсійному окиснювачі для волосся "Developer easy" ВТ методом ($V=15,0$ мл, $m_{\text{наважки}}=0,100$ г, $n=10$, $P=0,95$)

$V_{\text{аліквоти}}=1,00$ мл			$V_{\text{аліквоти}}=2,00$ мл		
Введено, мг/л	Знайдено, $x \pm \Delta x$, мг/л	Sr	Введено, мг/л	Знайдено, $x \pm \Delta x$, мг/л	Sr
0	$0,6 \pm 0,1$	0,22	0	$1,4 \pm 0,2$	0,21
2,6	$3,3 \pm 0,6$	0,27	4,4	$5,7 \pm 0,7$	0,18

Примітка. У спостереженні брали участь 10 спостерігачів. Заявлений склад окиснювача: цетеариловий спирт, органічний пероксид (9%), вазелінове масло, ПЕГ-20, ланоліновий спирт, гліцерин, ацетамінофен, фосфатна кислота, етидроновна кислота, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_4$, Na_2SnO_4 , Na_4EDTA .

Висновки. Проведені дослідження дають змогу стверджувати, що при рН розчину $3,5$ при концентрації $\geq 1,0$ мкмоль/л ЕДТА відбувається його взаємодія з ім-

мобілізованою на силікагелі комплексною сполукою Cu(II) з 1-(4-адамантил-2-тіазолілазо)-2-нафтолом з утворенням у розчині купрум(II) етилендіамінтетрааце-

тату (CuNY). Інтенсивність довгохвильового максимуму у спектрах дифузного відбиття сорбентів ($\lambda=590$ нм) зменшується зі збільшенням концентрації ЕДТА у розчині, що покладено в основу методики ВТ визначення. Порівняно з кращим комерційним аналогом – тест-смужками QUANTOFIX®, що запропоновані для аналізу миючих та чистячих засобів, промивних вод хімічних комбінатів у діапазоні концентрації ЕДТА 100–500 мг/л розроблена індикаторна система $\text{CuR}^+\text{-СГ}$ є у понад 300 разів чутливішою.

Автор висловлює подяку завідувачу кафедри аналітичної хімії проф. Запорожець О.А. за участь у обговоренні результатів дослідження і підготовці матеріалу статті, а також магістру Топольняк Є.В. за допомогу при проведенні експерименту.

Список використаних джерел

- Hart J. Roger. Ethylenediaminetetraacetic Acid and Related Chelating Agents / Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2000.
- Продовольственное сырье и пищевые продукты гигиенические требования по применению пищевых добавок. СанПиН 2.3.2.1293-03. – [Введ. 2000–03–15]. М. – 2003. – 230 с.
- Lanigan R. S. Final report on the safety assessment of EDTA, calcium disodium EDTA, diammonium EDTA, dipotassium EDTA, disodium EDTA, TEA-EDTA, tetrasodium EDTA, tripotassium EDTA, trisodium EDTA, HEDTA, and trisodium HEDTA / R. S. Lanigan, T. A. Yamarik. – 2002. – Int. J. Toxicol. – Vol. 21. – P. 95–142.
- Edetic acid (EDTA) in Drinking-water / Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization. – Geneva. – 1998. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.who.int/water_sanitation_health.
- Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка – М.: Химия, 1970. – 360 с.
- The British Pharmacopoeia. – London: Her Majesty's Stationery Office, 1990. – P. 205. – Vols. I and II.
- The United States Pharmacopoeia XXIII and National Formulary XVIII, The US Pharmaceutical Convention / Rockville M.D. – 1995.

Т. Кеда, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА ВИЗУАЛЬНЫМ ТЕСТ-МЕТОДОМ

Для определения ЭДТА разработана индикаторная система на основе иммобилизованного на поверхности силикагеля комплексного соединения Cu(II) с 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтолом. Разрушение комплексного соединения на поверхности, которое сопровождается контрастным цветным переходом, при pH раствора 3,5 происходит при концентрации $\geq 1,0$ мкмоль/л ЭДТА. Показано перспективность применения модифицированного сорбента как готовой аналитической формы для визуального тест-определения 0,3–24 мг/л ЭДТА в высокоминерализованных объектах, в частности косметических средствах. Разработанную методику апробировано для визуального тест-определения ЭДТА в эмульсионном окислителе для волос.

Ключевые слова: этилендиаминтетраацетат, 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтол, модифицированный кремнезем, визуальный тест-метод.

T. Keda, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

VISUAL TEST DETERMINATION OF ETHYLENEDIAMINETETRAACETATE

The indicator system for ethylenediaminetetraacetate (EDTA) determination on the base of the complex compound of Cu(II) with 1-(4-adamantyl-2-thiasolyazo)-2-naphthol immobilized on silica surface was developed. The destruction of complex compound accompanied with the contrast color change occurs at pH 3,5 and EDTA concentration $\geq 1,0$ $\mu\text{mol/L}$. The modified sorbent was shown to be promising as a ready-to-use analytical form for sorption-spectroscopic and visual test determination of 0,3–24 mg/L EDTA in highly mineralized samples, particularly in cosmetic products. The method was applied to the visual test determination of EDTA in the oxidizing emulsion for hair.

Key words: ethylenediaminetetraacetate, 1-(4-adamantyl-2-thiasolyazo)-2-naphthol, modified silica, visual test method.

УДК 543.544:547.596.2

В. Ракс, канд. хім. наук, С. Моторикін, студент, В. Левчик, провідний інж.,
В. Зайцев, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВИЗНАЧЕННЯ МЕНТОЛУ У ЛЬОДЯНИКАХ "ТРАВИСИЛ"

Оптимізовано умови рідинно-рідинної екстракції та газохроматографічного аналізу ментолу у льодяниках "Травісил". В цих умовах досліджено зразки льодяників "Травісил" на вміст ментолу.

Ключові слова: рідинна екстракція, ментол, газохроматографічний аналіз.

Вступ. Ментол – циклічний терпеновий спирт, який отримують синтетично, або виділяють з м'ятних ефірних олій. Завдяки своїм анестезуючим, антисептичним властивостям, дуже малій токсичності (летальна доза LD₅₀ при потрапленні до організму дорівнює 350 мг/кг

8. Fayyad M. Indirect trace determination of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in water by potentiometric stripping analysis / Fayyad M., Tutunji M., Taha Z. // Anal. Lett. – 1988. – Vol. 21. – p. 1425–1432.

9. Determination of EDTA species in water by square-wave voltammetry using a chitosan-coated glassy carbon electrode / Changzhi Zhao, Yuzhen Pan, Yan Su [et al.] // Water Research. – 2003. – Vol. 37. – P. 4270–4274.

10. Determination of EDTA in water samples by SPE-gas chromatography/mass spectrometry / R. Kubota, M. Tahara, K. Shimizu [et al.] // Journal of Water and Environment Technology. – 2010. – Vol. 8, № 4. – P. 347–353.

11. Development and validation of a method for the determination of EDTA in non-alcoholic drinks by HPLC / C. E. Cagnasso, L. B. Lopez, V. G. Rodriguez [et al.] // J. Food Compos. Anal. – 2007. – Vol. 20. – P. 248–251.

12. Dodi A. Determination of ethylenediaminetetraacetic acid at very low concentrations by high-performance liquid chromatography coupled with electrospray mass spectrometry / A. Dodi, V. Monnier // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol. 1032. – P. 87–92.

13. Determination of ethylenediaminetetra-acetic acid in foods by colorimetry / T. Hamano, Y. Mitsuhashi, S. Yamamoto [et al.] // J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol. – 1987. – Vol. 34. – P. 603–607.

14. Sensitive spectrophotometric method for the determination of ethylenediaminetetraacetic acid in foods / Takashi Hamano, Yukimasa Mitsuhashi, Nobuaki Kojima [et al.] // Analyst. – 1993. – Vol. 118 – P. 909–912.

15. Linnik R.P. Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water / R.P. Linnik, O.A. Zaporozhets // Anal. Bioanal. Chem. – 2003. – Vol. 375. – P. 1083–1088.

16. Спосіб тест-визначення купруму(II). МПК G 01 N 21/29. О.А. Запорожець, Т.Е. Кеда, М.В. Іщенко [та ін.] – № а2012 10795; заявлено 14.09.2012.

17. Спосіб тест-визначення нікелю(II). МПК G 01 N 21/29. О.А. Запорожець, Т.Е. Кеда, О.П. Яковчук. – № а2012 09454; заявлено 02.08.2012.

18. Запорожець О. А. Иммобилизованный на кремнеземе АТАН в анализе сосуществующих форм меди в природных водах / О. А. Запорожець, Р. П. Линник, О. Б. Воловенко // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – т. 2, № 1. – С. 40–50.

19. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 311 с.

20. Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии / М. И. Булатов. – Л.: Химия, 1984. – 184 с. 21. Кириллов Е.А. Цветоведение / Е.А. Кириллов. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.

Надійшла до редколегії 03.06.13

ваги, а при попаданні на шкіру 3300 мг/кг ваги) він широко використовується в фармацевтичних препаратах, як ароматизатор у харчовій промисловості [18, 2, 9], при виробництві косметичних і некосметичних засобів [4]. На сьогодні в Україні лікарські препарати зазнають зна-