

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  $\text{CuR}^+$ -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](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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Спосіб тест-визначення купруму(II). МПК G 01 N 21/29. О.А. Запорожець, Т.Є. Кеда, М.В. Іщенко [та ін.] – № а2012 10795; заявлено 14.09.2012.
- Спосіб тест-визначення нікелю(II). МПК G 01 N 21/29. О.А. Запорожець, Т.Є. Кеда, О.П. Яковчук. – № а2012 09454; заявлено 02.08.2012.
- Запорожець О. А. Имобилизованный 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.
- Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 311 с.
- 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

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  $\text{Cu(II)}$  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  $\text{Cu(II)}$  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, Є. 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 LD<sub>50</sub> при потрапленні до організму дорівнює 350 мг/кг

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-

© Ракс В., Моторикін Є., Левчик В., Зайцев В., 2013

чної фальсифікації. Зазначений на упаковках склад фармацевтичних препаратів інколи не відповідає дійсності. Як наслідок, їх застосування іноді не приводить до бажаного ефекту. Тому контроль вмісту складових компонентів препаратів є актуальним завданням, як для виробників, так і для споживачів. Так, наприклад, не існує уніфікованої методики прободготовки при кількісному визначенні ментолу, хоча хибний вміст компонентів часто пов'язаний з помилками, які виникають саме на цій стадії аналізу. На етапі підготовки зразків проб для аналізу все частіше використовують твердофазну екстракцію [23], статичний та динамічний парофазний метод [21], твердофазну мікроекстракцію [1, 3, 5, 12, 19, 21, 23, 24]. Але рідинно-рідинна екстракція на сьогодні все ще залишається найдоступнішим і найпоширенішим способом прободготовки в аналізі ментолу для більшості лабораторій [18, 20].

Раніше ментол здебільшого визначали фотометрично [22]. Зараз для його визначення використовують хроматографічні методи, які дають можливість аналізувати проби ментолу з високою точністю, чутливістю та селективністю. Перед визначенням ментолу високоефективною рідинною хроматографією (ВЕРХ) [7, 13, 18, 19, 23] через відсутність у ментолу груп з хромофорними властивостями необхідною стадією прободготовки є його хімічна модифікація. Найчастіше ментол у фармацевтичних препаратах визначають методом газової хроматографії [1, 6, 8, 10, 11–17], який не потребує попередньої дериватизації, що спрощує процедуру аналізу.

Мета роботи полягала в розробці методики рідинно-рідинного екстракційного вилучення ментолу з льодяників "Травісил" та наступним його газохроматографічним визначенням.

**Об'єкти та методи дослідження.** У роботі використовували гексан (х. ч.), ментол (х. ч.), спирт етиловий (96%), крезол перекристалізований, воду дистильовану, ментол (Fluka, 99%), гелій (ТУ 51-40-80), водень технічний, марки А ГОСТ 3022-80, повітря стиснене (ГОСТ 17433-80 клас).

Стандартний розчин ментолу (10,0 мг/мл) та крезолу (25,0 мг/мл) готували розчиненням їхньої наважки у етиловому спирті. Градувальні розчини ментолу з внутрішнім стандартом (крезолом) готували розбавленням стандартного розчину в 2, 4, 10 разів та додаванням по 2,0 мл вихідного розчину крезолу.

Аналіз проб проводили на газовому хроматографі Agilent Technologies 6890 N. Параметри газохроматографічного аналізу були наступними: капілярна колонка HP-5 довжиною 30 м, внутрішнім діаметром 0,32 мм, товщиною нерухомої фази 0,25 мкм. Газ-носіє – гелій, швидкість потоку 2 мл/хв. Температура печі – 108°C, температура випарника – 250°C, режим ділення потоку 1:100 (Split). Детектор полуменево-іонізаційний (ПІД), температура ПІД – 300°C.

**Підготовка проб льодяників "Травісил" для хроматографування.** В конічну колбу поміщали 5 льодяників "Травісил", 25,0 мл дистильованої води, закривали пробкою і струшували. Після повного розчинення льодяників додавали 12,5 мл гексану і ще струшували протягом 3 хв. Після розшарування фаз органічну фазу (верхній шар розчинника) за допомогою іділільної воронки відділяли від водної. Одержані екстракти доводили гексаном до об'єму 4,5 мл, приливали 0,5 мл розчину крезолу (25,0 мг/мл), щільно закривали та перемішували.

**Результати та їхнє обговорення.** Оптимізацію умов рідинно-рідинної екстракції проводили підбором розчинника, його об'єму, тривалості контакту фаз. В результаті експерименту встановлено, що льодяники "Травісил" (5 шт.) повністю розчиняються у воді

об'ємом 25,0 мл при механічному перемішуванні впродовж 60 хв. Встановлено, що ступінь вилучення ментолу з водного розчину гексаном становить 95,74%. При варіюванні об'єму розчинника виявлено, що ефективне вилучення ментолу з льодяників починається з екстракції 12,5 мл гексану, після чого кількість вилученого ментолу майже не змінюється (рис. 1).

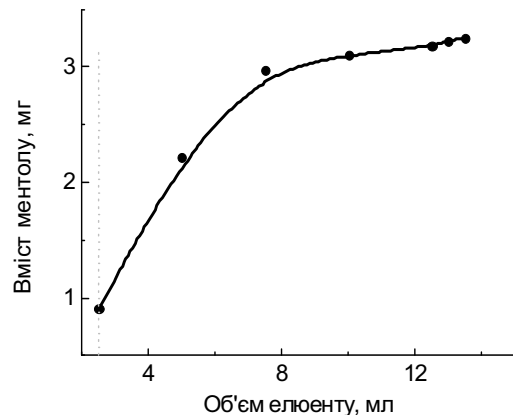


Рис. 1. Залежність кількості вилученого ментолу (мг) від об'єму елюенту (мл)

Умови хроматографічного розділення суміші, що містить ментол, оптимізували шляхом варіювання ступеня ділення потоку, регулюванням швидкості потоку газу-носія, підбором температурного режиму печі та внутрішнього стандарту. Встановлено, що оптимальне розділення компонентів проби досягається в ізотермічному режимі з температурою печі 108°C, при діленні потоку 1:100 та швидкості потоку газу-носія 33 см/сек (2,0 мл/хв). Про що свідчить мінімум на кривій Ван-Деемтера (рис. 2). За цих умов фактор асиметрії отриманих піків ментолу наближається до одиниці, час утримування складає 4,913 хв.

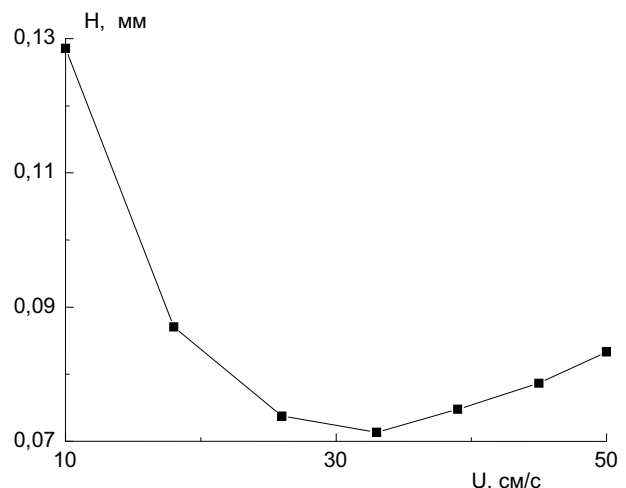


Рис. 2. Графік залежності висоти еквівалентної ефективної теоретичної тарілки (ВЕТТ) від швидкості потоку газу-носія – графічне зображення рівняння Ван-Деемтера

Внутрішнім стандартом було обрано циклічну ароматичну сполуку – крезол. Крезол відповідає всім вимогам внутрішнього стандарту – добре розчиняється у етиловому спирті, не розкладається при нагріванні, не взаємодіє з ментолом та добре з ним розділяється (час утримування 3,024 хв).

Визначено ступінь чистоти індивідуальних сполук та розчинника. Для ментолу та крезолу він відповідно складає 99,29 і 99,65%; для спирту та гексану – 99,85 й

99,95%. Таким чином чистота індивідуальних сполук та розчинників є задовільною для приготування стандартних, калібрувальних, аналізуючих розчинів з подальшим їх хроматографуванням.

За допомогою програмного забезпечення за даними хроматограм отриманих при хроматографуванні градувальних розчинів, побудовані калібрувальна таблиця та калібрувальний графік з коефіцієнтом кореляції 0,99996. На всьому робочому діапазоні концентрацій відносно стандартне відхилення не перевищує 0,04.

З урахуванням отриманих даних проведений газохроматографічний аналіз зразків льодяників "Травісил". Вміст ментолу в льодяниках "Травісил", з поправкою на ступінь вилучення при екстракції (80,98%), складає 3,93 мг для льодяників "Травісил" зі смаком м'яти, 3 мг – для льодяників "Травісил" зі смаком апельсина (таблиця), що перевищує вміст, зазначений на упаковці (2 мг). Межа виявлення та межа кількісного визначення відповідно дорівнюють 0,003 мг/мл та 0,01 мг/мл. Типову хроматограму зразку льодяників "Травісил" наведено на рис. 3.

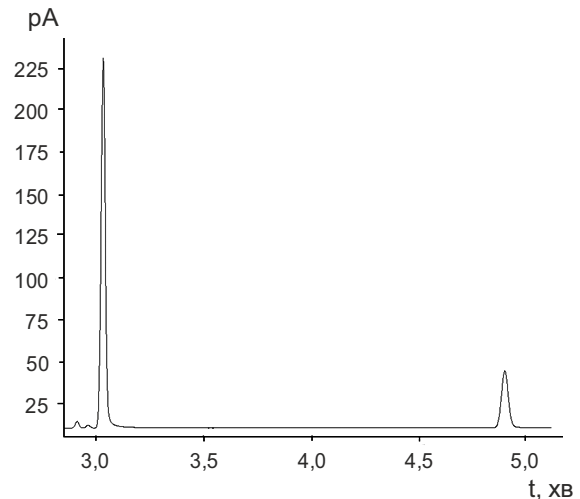


Рис. 3. Хроматограма зразка льодяників "Травісил": пік з часом утримування 4,913 хв – пік ментолу, 3,024 хв – крезолу

Таблиця

Результати газохроматографічного визначення ментолу в льодяниках "Травісил".

Назва льодяників	Площа піка, пА*с	Вміст ментолу, мг	Кількість аналізів	Стандартне відхилення	Відносне стандартне відхилення
"Травісил" зі смаком апельсина	338,1	3,0 ± 0,3	3	0,12	0,04
"Травісил" зі смаком м'яти	395,0	3,9 ± 0,3	3	0,10	0,04

**Висновки.** Підібрані умови рідинно-рідинної екстракції та газохроматографічного визначення ментолу у льодяниках "Травісил". Встановлено, що ментол з водних розчинів найкраще вилучається гексаном. Газохроматографічне розділення відбувається в ізотермічному режимі на колонці HP-5. Вміст ментолу розраховано за методом внутрішнього стандарту. Як внутрішній стандарт використано крезол. На всьому робочому діапазоні концентрацій відносно стандартне відхилення не перевищує 0,04, що корелює з даними роботи [20]. Тривалість хроматографічного аналізу складає 6 хв. Знайдений вміст ментолу у льодяниках "Травісил" перевищує дані, зазначені на упаковці (2 мг).

#### Список використаних джерел

1. Герасимчук Т., Ефремова А., Дидух И., Левин М. // Проблемы качества лекарственных средств. – 2004. – №4. – С. 23–33.
2. Angelini G. Menthol / G. Angelini, D. Bonamonte, C. Foti // Annali Italiani di Dermatologia Clinica e Sperimentale. – 2004. – Vol. 58, № 1. – P. 29–32.
3. Arthur C.L. Automation and optimization of solid-phase microextraction / C.L. Arthur, L.M. Killam, K.D. Buchholz // Anal. Chem. – 1992. – Vol. 64, № 17. – P. 1960–1966.
4. Fragrance material review on menthol / S.P. Bhatia, D. McGinty, C.S. Letizia, A.M. Api // Food Chem. Toxicol. – 2008. – Vol. 46. – P. 209–214.
5. Bicchi C. Reliability of fibres in solid-phase microextraction for routine analysis of the headspace of aromatic and medicinal plants / C. Bicchi, C. Cordero, E. Liberto // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1152, № 1–2. – P. 138–149.
6. Coleman W.M. Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatographic-Mass Selective Detection Analysis of Selected Sources of Menthol / W.M. Coleman, S.N. Lawson // J. Chromatogr. Sci. – 1998. – Vol. 36, № 8. – P. 401–405.
7. Chakir S. High-performance liquid chromatographic analysis of glucuronic acid conjugates after derivatization with 4-bromomethyl-7-methoxycoumarin / S. Chakir, P. Leroy, A. Nicolas // J. Chromatogr. A. – 1987. – Vol. 395. – P. 553–561.
8. Gallagher P. A stability and validation study of 1% w/w menthol in aqueous cream / P. Gallagher, S. Jones // International Journal of Pharmacy Practice. – 1997. – Vol. 5, № 2. – P. 101–104.
9. Menthol: a natural analgesic compound / N. Galeotti, L. Di Cesare Mannelli, G. Mazzanti et al. // Neurosci. Lett. – 2002. – Vol. 322, № 3. – P. 145–148.
10. Gleispach H. Investigation on the determination of menthol from urine by gas-liquid chromatography / H. Gleispach, E. Schandara // Fresenius' Z. Anal. Chem. – 1970. – Vol. 252, № 2–3. – P. 140–143.

11. Simultaneous GC determination of turpentine, camphor, menthol and methyl salicylate in a topical analgesic formulation / E. González-Peñas, M. López-Alvarez, F. Martínez De Narvajas, A. Ursúa // Chromatographia. – 2000. – Vol. 52, № 3–4. – P. 245–248.

12. Guo F.-Q. Comparison between solid phase micro-extraction and simultaneous distillation extraction methods for analysis of aroma components in tobacco flavor / F.-Q. Guo, J. You, K.-J. // Zhong Zhongnan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban) / J. Cent. South Univ. (Science and Technology). – 2005. – Vol. 36, № 5. – P. 828–832.

13. Determination of l-menthol in pharmaceutical products by high performance liquid chromatography with polarized photometric detection / K. Hamasaki, K. Kato, T. Watanabe et al. // J. Pharm. Biomed. Anal. – 1998. – Vol. 16, № 8. – P. 1275–1280.

14. Hausner H. Differential transfer of dietary flavour compounds into human breast milk / H. Hausner, L.P. Wender // Physiol. Behav. – 2008. – Vol. 95, № 1–2. – P. 118–124.

15. Valdez J. Sensitive and selective gas chromatographic methods for the quantitation of camphor, menthol and methyl salicylate from human plasma / J. Valdez, D. Martin, M. Mayersohn // J. Chromatogr. B. – 1999. – Vol. 729, № 1–2. – P. 163–171.

16. Kaffenberger R.M. Determination of menthol and menthol glucuronide in human urine by gas chromatography using an enzyme-sensitive internal standard and flame ionization detection / R.M. Kaffenberger, M.J. Doyle // J. Chromatogr. B. – 1990. – Vol. 527, № 1. – P. 59–66.

17. Klimek R. Essential Oils. – Light and Food Industry's Publishing, 1957. – P. 123–124.

18. Enantiomeric analysis of (+)-menthol and (–)-menthol by fluorogenic derivatization and liquid chromatography / Lin Y.-T., Wu H.-L., Kou H.-S. et al. // J. Chromatogr. A. – 2005. – Vol. 1087, № 1–2. – P. 223–228.

19. Parkin J.E. High-performance liquid chromatographic assay of menthol using indirect photometric detection / J.E. Parkin // J. Chromatogr. A. – 1984. – Vol. 303. – P. 436–439.

20. Analysis of menthol in three traditional Chinese medicinal herbs and their compound formulation by GC-MS / R. Lin, J. Tian, G. Huang et al. // Biomed. Chromatogr. – 2002. – Vol. 16. – P. 229–233.

21. Determination of household chemicals using gas chromatography and liquid chromatography with tandem mass spectrometry / R. Trenholm, B. Vanderford, J. Drewes, S. Snyder // J. Chromatogr. A. – 2008. – Vol. 1190. – P. 253–262.

22. Determination of menthol and caffeic acid in bohe dispensing granules / T. Zhang, J.-Y. Wu, J.-S. Tao, Y.-F. Zhang, Y. Wu, J. He // Chinese Pharm. J. – 2007. – Vol. 42 (4). – P. 301–303+304.

23. Zhang Z. Quantitative Extraction Using an Internally Cooled Solid Phase Microextraction Device / Z. Zhang, J. Pawliszyn // Anal. Chem. – 1995. – Vol. 67. – P. 34–43.

24. Comparison of simultaneous distillation extraction and solid-phase micro-extraction for determination of volatile constituents in tobacco flavor / K.-J. Zhong, W.-Z. Wei, F.-Q. Guo, L.-F. Huang // J. Cent. South Univ. T. – 2005. – Vol. 12, № 5. – P. 546–551.

В. Ракс, канд. хим. наук, Е. Моторькин, студент, В. Левчик, ведущий инж.,  
В. Зайцев, д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Украины,  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕНТОЛА В ЛЕДЕНЦАХ "ТРАВИСИЛ"

*Подобраны условия жидкостной экстракции и газохроматографического определения ментола в леденцах "Трависил". Установлено, что ментол из водных растворов лучше извлекается гексаном. Газохроматографическое разделение происходит в изотермическом режиме на колонке НР-5. Содержание ментола рассчитано за методом внутреннего стандарта. Во всем рабочем диапазоне концентраций относительное стандартное отклонение не превышает 0,04, что коррелирует с литературными данными. Время хроматографического анализа составляет 6 мин. Найденное количество ментола в леденцах "Трависил" превышает данные, указанные на упаковке (2 мг).*

*Ключевые слова: жидкостная экстракция, ментол, газохроматографический анализ.*

V. Raks, PhD, E. Motorykin, Student, V. Levchyk, lead engineer,  
V. Zaitsev, Professor,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### DETERMINATION OF MENTHOL IN CANDY "TRAVISIL"

*Conditions of the liquid-liquid extraction and gaschromatography analysis of menthol in candy "Travisil" were optimized. Samples of candy "Travisil" was analyzed in these conditions.*

*Key words: liquid-liquid extraction, menthol, gaschromatography analysis.*

УДК [543.422.3-76:543.421:543.427.4:543.068.53] + 546.98

О. Воловенко, аспирант, О. Запорожець, д-р хим. наук,  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### ВЗАЄМОДІЯ ПАЛАДІЮ(II) З ІММОБІЛІЗОВАНОЮ НА СИЛІКАГЕЛІ ЧЕТВЕРТИННОЮ АМОНІЙНОЮ СІЛЛЮ

*Досліджено сорбцію паладію(II) з розбавлених водних розчинів тетрадециламоній нітратом, нековалентно іммобілізованим на поверхні на силікагелю (ТДАН-СГ) залежно від концентрації хлориду та кислотності середовища. Встановлено, що за умов утворення в розчині ацидокомплексу  $[PdCl_4]^{2-}$ , ізотерма сорбції має Н-тип та формально лінеаризується у координатах Ленгмюра з  $a_{max} = 13$  мкмоль/г. Вилучення паладію(II) модифікованим сорбентом обумовлено утворенням на поверхні його асоціату складу  $(TДАН)_2[PdCl_4]$ .*

*Ключові слова: сорбція, паладій(II), четвертинна амонійна сіль.*

**Вступ.** Паладій знаходить широке застосування у багатьох галузях промисловості, зокрема, у виробництві автомобільних каталізаторів, призначених для усунення шкідливих викидів двигунів внутрішнього згорання [1], як альтернатива золоту у гальванічних елементах. У хімічній промисловості паладій є невід'ємною складовою схеми переробки нітратної кислоти, широко застосовується у виробництві синтетичних полімерів, зокрема каучуків та найлону. Сплави, що містять паладій, знаходять використання у створенні паливних елементів [2]. Впродовж останніх 20 років Pd використовують у медицині для виготовлення зубних протезів та створення препаратів для лікування онкозахворювань [2]. Паладій належить до групи ксенобіотиків. Потрапляючи в організм людини викликає алергічні реакції, мутації, зниження імунітету і порушення обміну речовин [1, 3]. Тому контроль вмісту паладію у різноманітних об'єктах є актуальною задачею аналітичної хімії.

Низький вміст паладію у різноманітних об'єктах вимагає застосування для його визначення високочутливих методів, таких, як атомно-абсорбційний аналіз з електротермічною чи полуменевою атомізацією, мас-спектрометричний та атомно-емісійний з індуктивно-зв'язаною плазмою, нейтроноактиваційний та інші [4]. Однак застосування їх для рутинного аналізу обмежене високою вартістю обладнання та його обслуговування, необхідністю залучення висококваліфікованого персоналу. Перспективними вбачаються комбіновані спектроскопічні методи, що поєднують вилучення модифікованими сорбентами з наступним визначенням безпосередньо у фазі концентрату [4, 5]. Перевагами таких методів є висока чутливість (за рахунок концентрування аналіту), простота виконання, екологічна безпечність, низька вартість обладнання [6]. Для вилучення паладію застосовують сорбенти різної природи – неорганічні та синтетичні іонообмінні матеріали, активоване вугілля та кремнезему, модифіковані органічними реагентами

різної природи, що містять донорні атоми азоту та(або) сірки [7]. Раніше органо-мінеральні аніоніти на основі силікагелів, модифікованих четвертинними амонійними солями (ЧАС), було запропоновано для вилучення і визначення аніонних поверхнево-активних речовин, а також кобальту, феруму і вісмуту у формі їх ацидокомплексів [8]. Відомо, що паладій також утворює ацидокомплекси з хлоридом, однак відомостей щодо застосування таких сорбентів для його вилучення та визначення у літературі не знайдено. Тому метою даної роботи було дослідити взаємодію паладію(II) з силікагелем, модифікованим ЧАС – тетрадециламоній нітратом (ТДАН-СГ). Цей сорбент було обрано з огляду на його фізичну та хімічну стійкість, високі швидкості седиментації та масообміну [9].

**Реагенти та розчини.** В роботі використовували гексан, хлороформ, тетрадециламоній нітрат (ТДАН) кваліфікації ч.д.а.; 5-(4-диметиламінобензиліден)-роданін (ДМАБР), кваліфікації ч.д.а.; оцтову та мурашину кислоти, кваліфікації х.ч.; HCl, NaOH, кваліфікації ос.ч.; мезопоруватий силікагель (СГ) SG-60 (Merck, Німеччина) з характеристиками:  $S_{плт}=490$  м<sup>2</sup>/г;  $d_{пор}=6,0$  нм; рН суспензії = 6,5–7,5. Робочі розчини паладію(II) готували розбавленням стандартного зразку, концентрацією 1,0 мг/мл (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України) в 2,0 М хлоридній кислоті. Розчини необхідної концентрації готували розбавленням відповідних робочих розчинів безпосередньо перед початком аналізу.

**Апаратура та обладнання.** Спектри поглинання розчинів реєстрували спектрофотометром UNICO UV-VIS 2800 (США), спектри дифузного відбиття (СДВ) – за допомогою спектрофотометра SPECORD M40 (Carl Zeiss, Jena, Німеччина). Кислотність розчинів контролювали скляним електродом за допомогою "Иономера лабораторного И-160 М" (Беларусь). Зважування здійснювали на аналітичних терезах ABS 80-4 (Kern & Sohn GmbH, Німеччина). Розчини перемішували магнітною мішалкою MM-5 (Україна).