

Бібліографічні посилання

1. **Боев А.И.** Способ идентификации сливочного масла методом газовой хроматографии / А.И. Боев, С.Ю. Никитина, К.К. Полянский // Сыроделие и маслоделие. – 2001. – № 2. – С. 42-43.
2. **ГОСТ Р 51471-99** «Жир молочный. Метод обнаружения растительных жиров газожидкостной хроматографией стеринов».
3. **ГОСТ 30623-98** «Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации».
4. **ДСТУ ISO 18609-2004** «Жири тваринні і рослинні та олії. Метод визначення вмісту неомильних речовин з використанням екстрагування гексаном».
5. **ДСТУ ISO 3594-2001** «Жир молочний. Виявлення рослинного жиру методом газорідної хроматографії стеринів (Контрольний метод)».
6. **ДСТУ ISO 6799-2002** «Жири та олії тваринні і рослинні. Визначення складу стеринової фракції. Газо-хроматографічний метод».
7. **ДСТУ ISO 3596-1-1998** «Визначення вмісту неомильних речовин з застосуванням екстракції діетиловим ефіром».
8. **ДСТУ ISO 5508-2001** «Жири та олії тваринні і рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот».
9. **Кириллова Л.Г.** Метод определения фальсификации сливочного масла / Л.Г. Кириллова, М.П. Алексюк., Л.В. Батищева // Переработка молока. – 2005. – № 1. – С 14.
10. **Полянский К.К.** Определение жирно-кислотного состава молочного жира и его фальсификации / К.К. Полянский, Л.В. Голубева, О.И. Долматова // Сыроделие и маслоделие. – 2002. – № 1. – С.10.
11. **Рудаков О.Б.** Качественная идентификация молочного жира по хроматографическим данным / О.Б. Рудаков, К.К. Полянский, М.П. Алексюк // ЖАХ. – 2002. – Т. 57, № 12. – С. 1267–1275.
12. **Рудаков О.Б.** Развитие метода интерпретации хроматограмм животных жиров / О.Б. Рудаков, К.К. Полянский // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2001. – № 10. – С. 40–42.

Надійшла до редколегії 15.05.08.

УДК 546.96

Ф. О. Чмиленко, С. М. Худякова, Ю. В. Левчакова

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

ВИЗНАЧЕННЯ РУТЕНІЮ(IV) У ПРИСУТНОСТІ ПЛАТИНИ(IV) ФОТОМЕТРИЧНИМ ТИТРУВАННЯМ 3-МЕТИЛ-2,6-ДИМЕРКАПТО-1,4-ТІОПРОНОМ

Показано застосування аналітичного реагенту 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірону для визначення рутенію(IV) у присутності платини(IV) фотометричним титруванням. Показано, що Pt(IV) є спектрофотометричним індикатором для кількісного визначення $\geq 0,25$ мкг/мл Ru(IV) у сульфатнокислому середовищі, незалежно від його форми існування в розчині.

Визначення мікроконцентрацій рутенію є складною аналітичною задачею. Це обумовлено багатоманітністю ступенів окиснення металу та їхніх хімічних форм існування в розчинах. Більшість методик спектрофотометричного визначення рутенію(IV) проводиться у хлориднокислих середовищах [1]. Традиційна техніка не-

© Ф. О. Чмиленко, С. М. Худякова, Ю. В. Левчакова, 2008

прямої фотометрії, відомо, зазвичай дозволяє визначати лише один елемент. Аналіз сумішей, навіть бінарних, є дуже складним і не завжди реалізується. Тому розробка простих та експресних фотометричних методів визначення рутенію у сумішах з супутніми благородними металами є актуальною. У разі визначення рутенію у присутності супутніх благородних металів велика роль належить органічним реагентам, а саме, сульфурвмісним. Розроблено фотометричну методику визначення компонентів бінарної системи Os(IV)–Ru(IV) з використанням як титранту сульфурвмісного органічного реагенту 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірону (H₂M). Показано можливість фотометричного визначення компонентів бінарних систем Os(VI)–Pt(IV) та Pd(II)–Os(VI) за допомогою даного органічного реагенту [2]. За кривими спектрофотометричного титрування можливе визначення субмікроеквімолярних компонентів даних сумішей як у хлоридному, так і у сульфатному середовищах.

Метою даної роботи є розробка умов визначення рутенію(IV) у присутності платини(IV) фотометричним титруванням розчином H₂M.

Експериментальна частина

Розчин Ru(IV) готували сплавленням наважки 0,5 г порошкоподібного рутенію з 5-кратним надлишком окиснювальної суміші NaNO₃ та NaOH (1 : 3) при 600 °C з наступним розчиненням одержаного плаву у 6 М HCl кваліфікації «ос. ч.». Доводили до мітки даною кислотою у мірній колбі ємністю 50 мл та стандартизували йодометрично [3]. Стан Ru(IV) контролювали згідно електронних спектрів поглинання [4].

0,01 М розчин Pt(IV) готували розчиненням точної наважки металеві платини у суміші HCl : HNO₃ (3 : 1) з наступним 2-кратним розпарюванням з H₂SO₄ (1 : 5) до початку виділення білої пари SO₃ і доводили водою до мітки в мірній колбі.

H₂M синтезували та стандартизували згідно методик, представлених у [5]. Робочі розчини готували розведенням вихідного дистильованою водою в день проведення експерименту.

Ресстрацію електронних спектрів поглинання проводили на спектрофотометрі SPECORD M-40. Фотометричне титрування проводили на фотоелектричному колориметрі КФК-2 в кюветах з товщиною поглинаючого шару 5 см. Для титрування використовували мікробюретки ДСТ 20292-74 ємн. 1–2 мл.

У кювету вносили відповідні кількості вихідних розчинів Ru(IV) або його суміш з Pt(IV), доводили загальний об'єм до 20 мл 2 М HCl (1 М H₂SO₄) та титрували розчином H₂M з інтервалом його додавання 30 с.

Результати та їх обговорення

Для раціонального практичного застосування обраного методу для визначення Ru(IV) у системі Ru(IV) – Pt(IV) необхідно було врахувати стан Ru(IV) у розчині, оскільки це значною мірою визначає напрямок та ступінь перебігання аналітичної реакції, а також відповідність точок перегинів на кривих титрування певній стехіометрії. Літературні дані про поведінку хлорокомплексів Ru(IV) у воді і розчинах HCl протиречливі через різницю в умовах виконання експерименту та багатоманітність гідролізованих форм Ru(IV), так як не завжди досягаються рівноваги в розчині аналіта.

У робочих розчинах Ru(IV), приготованих розведенням вихідного 2 М HCl (1 М H₂SO₄), з концентрацією 1×10^{-4} М за спектрами поглинання встановлено домінування хімічної форми $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$. Установлено, що при фотометричному титруванні Ru(IV) розчином H₂M на фоні 2 М HCl (1 М H₂SO₄) домінує відновлення Ru(IV) до Ru(III). Вимірювання реальних потенціалів систем Ru(IV)/Ru(III) та

H_2M /дисульфід, що становили 0,94 В та 0,16 В відповідно, підтверджує можливість окисно-відновного процесу у системі $\text{Ru(IV)}-\text{H}_2\text{M}$. При цьому зниження оптичної густини максимуму світлопоглинання H_2M у видимій області спектру (рис. 1) пов'язано зі зменшенням концентрації реагенту відповідно зі стехіометрією даного окисно-відновного процесу (1 : 1).

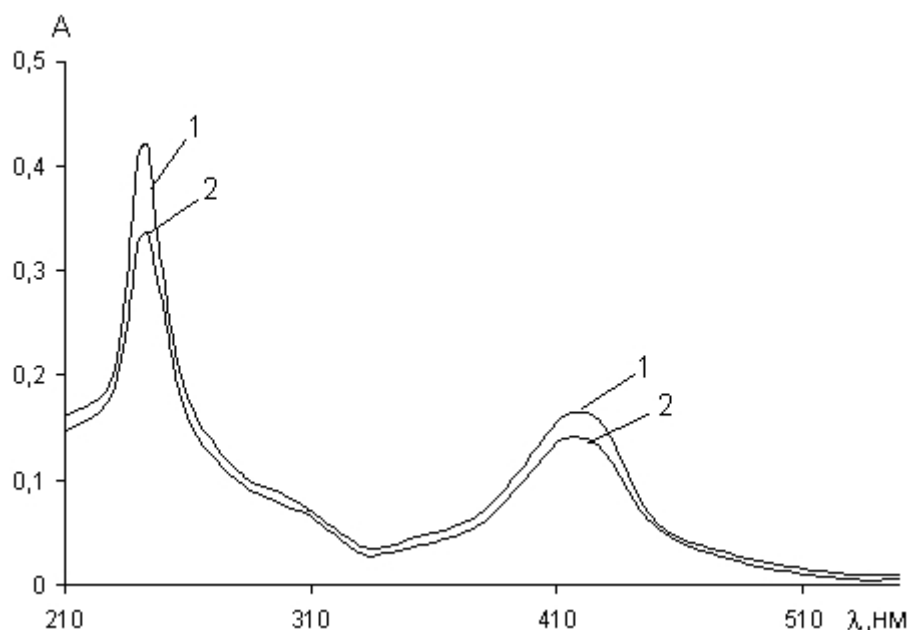


Рис. 1. Електронні спектри поглинання H_2M (1), системи $\text{Ru(IV)} - \text{H}_2\text{M}$ (2) в 2 М HCl ; $C(\text{Ru(IV)}) = 2.0 \times 10^{-5}$ М, $C(\text{H}_2\text{M}) = 2.0 \times 10^{-5}$ М; $l = 1$ см

На отриманих ν -подібних кривих фотометричного титрування перша точка перегину відповідає молярному співвідношенню 1 : 1 (рис. 2). При збільшенні молярного співвідношення в даній системі утворюється малостійка біядерна сполука Ru(III) зі співвідношенням 2 : 1, спектр якої також подібний до спектра H_2M .

Нами отримано спектр поглинання розчину Ru(IV) після його зберігання в 2 М HCl протягом 1 року при (20 ± 5) °С. Співставлення його зі спектром свіжо-приготованого розчину аналіта в 2 М HCl свідчить про зміну хімічної форми Ru(IV) . Враховуючи, що кінцевими продуктами гідролізу комплексу $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ є димерні комплекси Ru(IV) , то отриманий спектр за спектрофотометричними характеристиками було віднесено до цих форм [1; 6]. У збережених розчинах Ru(IV) відмічалось зменшення концентрації даного іона, можливо, внаслідок сорбції склом. При титруванні отриманих у такий спосіб хімічних форм Ru(IV) розчином H_2M також домінує окисно-відновний процес, завдяки високому окисно-відновному потенціалу (E°) пари $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}/[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ (0,96 В). Але точки перегинів на одержаних фотометричних кривих титрування не відповідали певній стехіометрії, подібно до кривих рис. 2. Можливо це пов'язано з присутністю суміші димерних комплексних форм з різним складом та реакційною здатністю, що обумовлює глибину перебігу відповідних реакцій у системі $\text{Ru(IV)}-\text{H}_2\text{M}$.

Згідно отриманих експериментальних даних встановлено, що незалежно від форми існування Ru(IV) у водних розчинах при фотометричному титруванні суміші Ru(IV) та Pt(IV) розчином H_2M першою перебігає реакція взаємодії Ru(IV) з даним реагентом. У ході титрування Ru(IV) та Pt(IV) з їхніми молярними співвідношен-

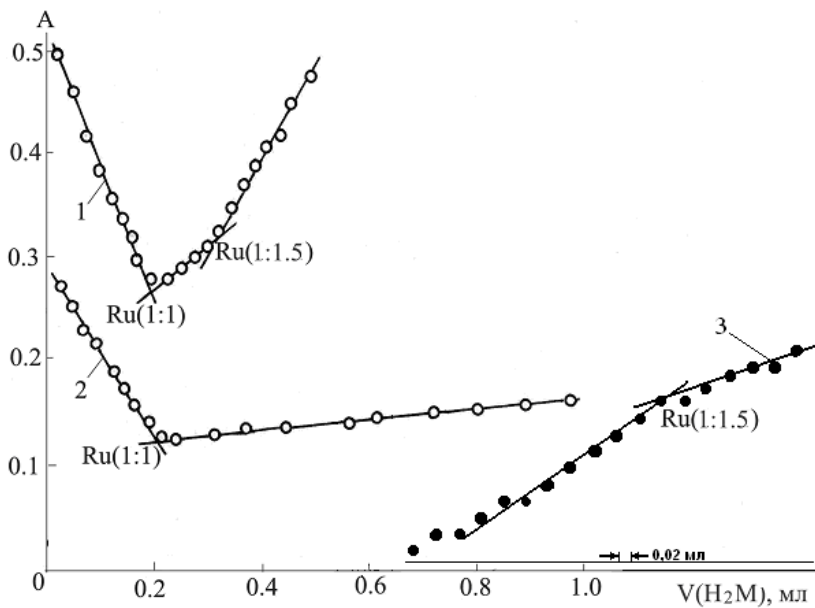


Рис. 2. Криві фотометричного титрування 18.9 мкг рутенію(IV) $8,5 \times 10^{-4}$ М H_2M : 1 – 440 нм; 2 – 490 нм; 3 – 540 нм; 2 М HCl ; $V_{\text{проби}} = 15$ мл

нями у суміші від 1 : 1 до 1 : 3 до 3 : 1 (2 М HCl , 490 нм) отримано різні криві титрування (рис. 3). При цьому довжина хвилі відповідала максимуму світлопоглинання комплексів, що утворюються у системі $Pt(IV)-H_2M$.

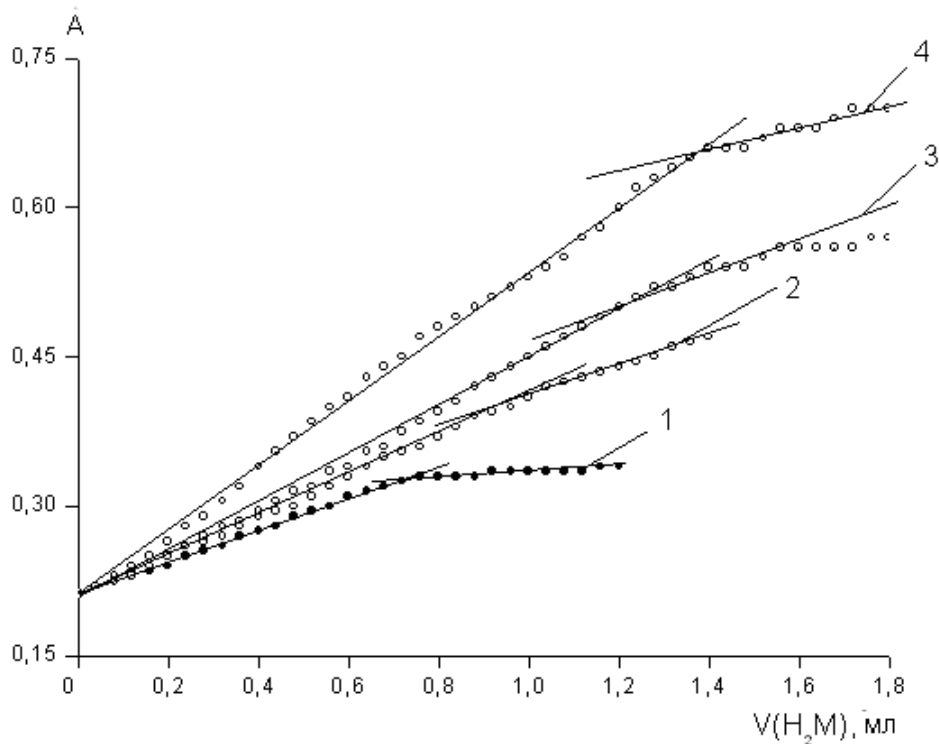


Рис. 3. Криві фотометричного титрування бінарної суміші $Ru(IV)-Pt(IV)$ (мкг): 1 – $Ru(30,3) - Pt(58,5)$; 2 – $Ru(30,3) - Pt(117,0)$; 3 – $Ru(30,3) - Pt(175,5)$; 4 – $Ru(30,3) - Pt(234,0)$; 2 М HCl ; $\lambda = 490$ нм; $C(H_2M) = 1,2 \times 10^{-3}$ моль/л, $V_{\text{пр}} = 20$ мл

Компоненти системи титруються сумарно, і встановити молярні співвідношення, з якими вони відтитровуються в хлориднокислому середовищі, виявилось неможливим. На нашу думку, це пов'язано не тільки з інертністю хлоридних комплексів Pt(IV), але і з тим, що Pt(IV) може утворювати з даним реагентом комплексні сполуки з молярними співвідношеннями від 1 : 1 до 1 : 4 (останні утворюються через 1 год). У присутності Ru(IV) в даних кількостях по відношенню до Pt(IV), можливо, збільшується швидкість комплексоутворення останньої з H_2M , і утворюється суміш її метилтіопірондимеркаптидних комплексів.

У сульфатному середовищі компоненти суміші Ru(IV) та Pt(IV) у співставлених молярних кількостях також титруються сумарно, а молярні співвідношення до реагенту складають 1 : 1,5 та 1 : 1 відповідно. У ході титрування комплексоутворенню Pt(IV) передує утворення малостійкої біядерної сполуки Ru(III) зі співвідношенням 2 : 1. Результати відтворювані, але точка перегину на кривій титрування не чітка (рис. 4, кр. 1). Збільшення молярного надлишку платини до 2-кратного призводить до появи точки перегину, що відповідає відтитруванню тільки Ru(IV) зі співвідношенням 1 : 1,5 та намічається точка перегину для Pt(IV) (рис. 4, кр. 2).

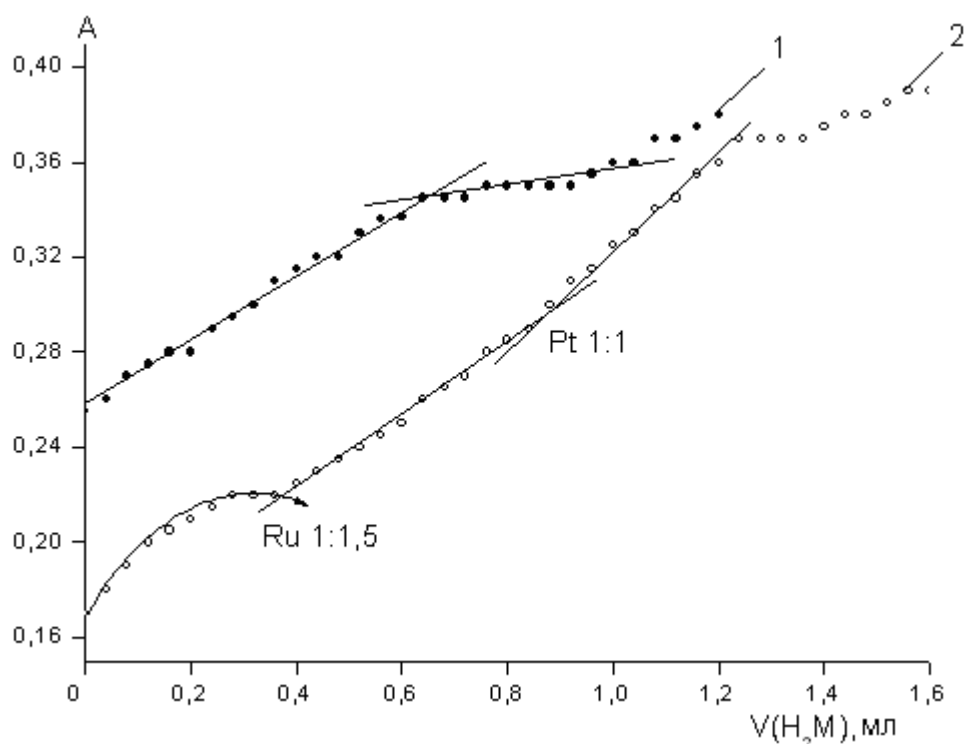


Рис. 4. Криві фотометричного титрування бінарної суміші Ru(IV)–Pt(IV) (мкг):
1 – Ru(30,3) – Pt(58,5); 2 – Ru(30,3) – Pt(117,0); 1 М H_2SO_4 ;
 $C(H_2M) = 1,2 \times 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 490$ нм, $V_{пр} = 20$ мл

У ході збільшення молярного надлишку Pt(IV) по відношенню до Ru(IV) можливе його кількісне визначення $\geq 0,25$ мкг/мл в 1 М H_2SO_4 , незалежно від його форм існування в розчині. Роздільне титрування компонентів даної системи Ru(IV) – Pt(IV) можливе в разі їхнього молярного співвідношення до 1 : 3 в аліквоті 20 мл.

Таким чином, Pt(IV) може бути використана як спектрофотометричний індикатор для кількісного визначення Ru(IV) у сульфатнокислому середовищі. Для цьо-

го необхідно лише створити в досліджуваному розчині молярний надлишок Pt(IV) для отримання певних кривих титрування, на яких перша точка перегику відповідає відтитруванню тільки Ru(IV).

Результати визначення вмісту Ru(IV) у присутності Pt(IV) представлено в табл. 1. Таким чином, 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірон є перспективним фотометричним титрантом для визначення Ru(IV).

Таблиця 1

Правильність і відтворюваність спектрофотометричного визначення рутенію(IV) з використанням платини(IV) як індикатора

Введено Ru (мкг) + Pt (мкг)	Знайдено Ru, мкг ($x \pm \Delta x$)/Sr, n=4, P=0.95	Знайдено Pt , мкг ($x \pm \Delta x$)/Sr, n=4, P=0.95
Ru(25,2) + Pt(87,8)	(25,23 \pm 0,03) / 0,02.	(87,81 \pm 0,04) / 0,01.
Ru(30,3)+ Pt(58,5)	(30,29 \pm 0,04) / 0,03.	(58,52 \pm 0,03) / 0,02.
Ru (30,3)+ Pt(117,0)	(30,31 \pm 0,06) / 0,02.	(117,05 \pm 0,02) / 0,03.

Бібліографічні посилання

1. **Аналитическая** химия металлов платиновой группы / Сост. и ред. Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. – М., 2003. – 592 с.
2. **Худякова С. М.** Метилтіопірондимеркаптиди як аналітичні форми для концентрування та визначення Осмію / С. М. Худякова // Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Д., 2006. – 20 с.
3. **Буслаева Т. М.** Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Рутений, осмий / Т. М. Буслаева, С. А. Симанова // Журн. коорд. химии. – 2000. – Т. 26, № 6. – С. 403–411.
4. **Звягинцев О. Е.** Химия рутения / О. Е. Звягинцев, Н. И. Колбин, А. Н. Рябов. – М., 1965. – 300 с.
5. **Чмиленко Ф. А.** Комплексообразование осмия(IV) с 3-метил-2,6-ди-меркапто-1,4-тіопіроном и его аналитическое применение / Ф. А. Чмиленко, С. Н. Худякова // Журн. аналит. химии. – 2005. – 60, № 11. – С. 1141–1146.
6. **Башилов А. В.** Спектрофотометрическое определение рутения в растворах нитрозо- и сульфатокомплексов с использованием микроволнового излучения / А. В. Башилов, С. Ю. Ланская, Ю.А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 2003. – 58, № 9. – С. 918–954.

Надійшла до редколегії 15.05.08

УДК 543.422.3:547.176

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

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОПОЛИКОМПЛЕКСА СТРУКТУРЫ ДОУСОНА

Досліджено відновлення 18-молібдодифосфорного гетерополікомплекса аскорбіновою кислотою. Розроблена експресна методика спектрофотометричного визначення аскорбінової кислоти у фармацевтичних препаратах та харчових продуктах.

Аскорбиновая кислота (АК) является важным витамином и участвует в окислительно-восстановительных процессах в организме человека, способствует повы-

© А. Б. Вишникин, Г. А. Петрушина, Л. П. Цыганок, 2008