

УДК 543.48:543.6

А.Н.Чеботарев, Е.В.Рабошвиль, И.С.Ефимова, А.Н.Захария

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 4-СУЛЬФО-2-(4'-СУЛЬФОНАФТАЛИН-1'-АЗО) НАФТОЛА-1

Разработана простая и надежная методика спектрофотометрического определения ванадия в пищевых продуктах и фармацевтических препаратах, основанная на реакции комплексообразования ванадия (V) с 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазин). Ионы, формирующие микро- и макросостав объектов, анализу не мешают. Диапазон определяемых концентраций составляет 0.26—1.79 мкг/мл.

**ВВЕДЕНИЕ.** Известно, что ванадий (V) широко используется не только в различных отраслях промышленности, но и играет важную роль в жизнедеятельности микроорганизмов, животных и человека [1]. Выступая в качестве эссенциального биоэлемента, он участвует в процессах нормализации углеводного обмена, снижения уровня холестерина, обладает противоопухолевыми свойствами и др. В связи с этим в ряде случаев его используют в фармацевтической отрасли. Вместе с тем повышенное содержание этого элемента ингибирует ряд ферментных систем, тормозит синтез жирных кислот и негативно влияет на живой организм [2].

Основными источниками поступления ванадия в организм человека являются пищевые продукты: рис, фасоль, овес, редис, пшеница, гречиха, горох и др., что и обуславливает необходимость его определения в указанных материалах.

В настоящее время одним из наиболее эффективных методов определения ванадия в объектах сложного химического состава является эмиссионный спектральный анализ с высокочастотной индуктивно-связанной плазмой (ВЧ-ИСП), в том числе в сочетании с масс-спектрометрией (ВЧИСП-МС) [3]. Однако амортизационные расходы на выполнение относительно небольшого числа анализов с использованием указанных методов достаточно велики. В связи с этим спектрофотометрия остается одним из наиболее доступных и простых методов определения ванадия, в том числе в продуктах питания, продовольственном сырье и фармацевтических препаратах. Для этого предлагаются различные органические реагенты: 4-(2-пиридил-азо)-резорцин [4], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [5],

1,5-дифенилкарбазид [6], 1-(2-гидрокси-4-метоксибензофенон)-4-фенилтиосемикарбазон [7], пирогаллоловый красный [8] и другие [9]. Однако при анализе объектов сложного химического состава, как правило, необходимо маскирование сопутствующих ионов или предварительное отделение ванадия от соответствующих макрокомпонентов, поэтому поиск новых аналитических реагентов, позволяющих повысить эффективность его спектрофотометрического определения, представляется актуальной задачей аналитической химии, а использование при этом азосоединений [9, 10] является особенно перспективным.

К одним из представителей азосоединений, в структуре которого в *орто*-положении к азогруппе находится ОН-группа, относится 4-сульфо-2-(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (кармоазин — КАН) [11]. Он широко применяется в качестве красителя в пищевой (Е122) [12], фармацевтической и текстильной промышленности [13]. Однако в практике аналитической химии при определении ванадия его не используют.

Ранее [14] нами установлено, что КАН является редокс-реагентом относительно ионов металлов в их высших степенях окисления: Mn(VII), Cr(VI), Se(VI), V(V), Ce(IV), Hg(II), с определенным значением окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) соответствующей редокс-пары. В работе [15] изучено комплексообразование КАН с V(V) и показано, что полученное комплексное соединение (КС) может быть использовано в качестве новой аналитической формы для селективного определения этого элемента.

Цель данного исследования состоит в разработке простой, надежной и чувствительной

спектрофотометрической методики определения ванадия в некоторых пищевых продуктах и фармацевтических препаратах с помощью КАН.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.** Исходный стандартный раствор ванадия (V) с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  М готовили растворением расчетных навесок ванадата аммония —  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (х.ч.) в дистиллированной воде. Концентрацию ванадия в полученном растворе устанавливали титриметрически [16]. Серию рабочих растворов для построения градуировочного графика готовили последовательным разбавлением исходного. Синтетический азокраситель 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 хорошо растворим в воде и устойчив на воздухе, как в твердом виде, так и в растворе [12]. Раствор КАН с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  М готовили растворением точной навески сухого реагента (х.ч.) в дистиллированной воде. Собственное светопоглощение водных растворов КАН характеризуется широкой полосой средней интенсивности с максимумом при  $\lambda_{\text{макс}} = 530$  нм [17].

В качестве объектов анализа выбраны пищевые продукты: фасоль, овес, пшеница, горох, гречиха и фармпрепарат – поливитамины VITRUM Century. Пробоподготовку проводили методом мокрой минерализации с использованием концентрированных минеральных кислот ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), согласно рекомендациям [18], по ниже приведенным методикам.

Оптимальную кислотность среды реакции комплексообразования ванадия с КАН создавали с помощью  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а pH растворов контролировали на предварительно откалиброванном иономере ЭВ-74 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3. Оптическую плотность калибровочных растворов КС и растворов аналитов измеряли на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», С.-Петербург, РФ) в кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Для построения градуировочного графика в термостойкие стаканы емкостью 50 мл вносили определенные объемы стандартного раствора ванадия, подкисленные  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 0,0, соответствующие количества раствора КАН, корректировали значение кислотности среды. Полученные реакционные растворы помещали в микроволновую печь (частота излучения 2450 МГц) на 6 мин. После охлаждения растворы

переносили в мерные колбы на 50 мл, вводили 25 % об. этанола для стабилизации полученных КС, доводили объем до метки дистиллированной водой и перемешивали. Оптическую плотность полученных растворов регистрировали в диапазоне длин волн  $\lambda = 250\text{—}700$  нм, по отношению к раствору КАН.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** На основании проведенных спектрофотометрических исследований получены электронные спектры светопоглощения растворов реагента и его КС с ванадием в водном и водно-этанольном растворах (рис. 1).

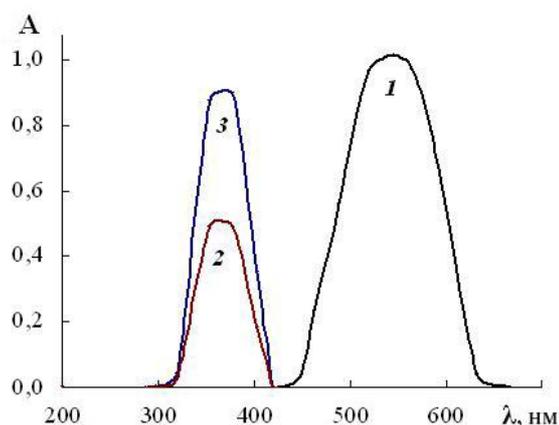


Рис. 1. Электронные спектры светопоглощения раствора кармоазина (1), комплексного соединения ванадия в водном растворе (2) и водно-этанольном растворе (3).  $C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{КАН} = 3 \cdot 10^{-5}$  М.

Как видно, максимум светопоглощения КАН наблюдается при 530 нм (кривая 1), а комплекса – при 365 нм (кривые 2 и 3). При этом введение в реакционную смесь до 25 % об. этанола способствует увеличению интенсивности светопоглощения КС почти вдвое. Неизменность максимума светопоглощения дает нам основание утверждать, что этанол сольватирует объемную молекулу КС по гидрофобному механизму. Это способствует её гидрофиллизации и удерживанию в растворе. Подтверждением сольватирующего и стабилизирующего эффектов этанола служит постоянство интенсивности светопоглощения водно-этанольного раствора КС в течение недели. В то же время в водном растворе после окончания реакции комплексообразования через 5–10 мин начинается помутнение и формирование хлопьевидной взвеси. Наблюдаемый значитель-

ный гипсохромный сдвиг (165 нм), несомненно, является свидетельством нарушения сопряженности  $\pi$ -связей в хромофорной системе реагента вследствие комплексообразования, сопровождающегося окислительно-восстановительной реакцией. Для установления состава комплекса ванадия с КАН в водно-этанольном растворе реагирующих компонентов пользовались спектрофотометрическими методами: насыщения по металлу, изомолярных серий Остромысленского–Жоба и Бента–Френча [19]. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что оптимальное соотношение реагирующих компонентов в системе V : КАН = 1:3.

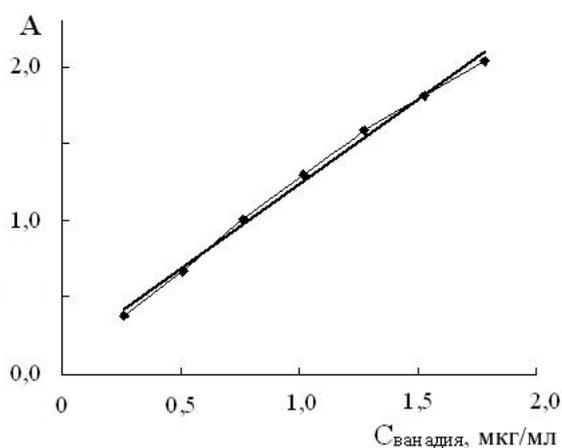


Рис. 2. Зависимость интенсивности светопоглощения растворов продуктов взаимодействия в системе V(V) —КАН от концентрации ванадия ( $y = 1.0988x + 0.1341$ ,  $R^2 = 0.9952$ ).  $C_{V(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{КАН} = 3 \cdot 10^{-5}$  М.

Исследование основной аналитической зависимости показало (рис. 2), что в установленных условиях градуировочные графики спектрофотометрического определения ванадия с КАН линейны в диапазоне концентраций 0.26—1.79 мкг/мл, а аналитическая форма характеризуется достаточно высоким молярным коэффициентом светопоглощения  $\epsilon_{365} = 1.6 \cdot 10^4$ .

В связи с высокой вероятностью присутствия в анализах исследуемых материалов других компонентов рассматривали их влияние на результаты спектрофотометрического определения ванадия. В указанных ниже соотношениях определению ванадия с КАН не мешают:  $Na^+$  (1:1000);  $K^+$  (1:1000);  $Mg^{2+}$  (1:1000);  $Ca^{2+}$  (1:100);  $Zn^{2+}$  (1:100);  $Mn^{2+}$  (1:2500);  $Ni^{2+}$  (1:2000);  $Cu^{2+}$  (1:100);

$Co^{2+}$  (1:2000);  $Cd^{2+}$  (1:100);  $Al^{3+}$  (1:100);  $Fe^{3+}$  (1:100);  $Cr^{3+}$  (1:10);  $Ti^{4+}$  (1:100);  $Ce^{4+}$  (1:50);  $HCO_3^-$  (1:1000);  $F^-$  (1:2000);  $Cl^-$  (1:1000);  $Cr_2O_7^{2-}$  (1:10);  $MoO_4^{2-}$  (1:2000);  $WO_4^{2-}$  (1:2000).

Высокая селективность соответствующей редокс-реакции объясняется способностью КАН вступать в реакции комплексообразования по окислительно-восстановительному механизму только с металлами переменной валентности в их высших степенях окисления, без введения вспомогательных веществ или наложения внешнего потенциала.

Время, затрачиваемое на определение элементов, в том числе ванадия, в объектах различного природного происхождения лимитируется процедурой их предварительного преобразования в аналит. Далее приведены методики пробоподготовки некоторых продуктов питания (фасоль, овес, пшеница, горох, гречиха) и фармацевтического препарата (поливитаминный комплекс VITRUM Century), модифицированные с учетом природы и химического состава их макроосновы.

Пробоподготовку пищевых продуктов проводили описанным ниже способом. Навеску воздушно-сухой пробы измельчали в электрической мельнице и высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при 110—120 °С в течение 30—60 мин, озоляли при 250—300 °С и прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 5 ч. Полученный остаток растворяли в “царской водке” либо в смеси минеральных кислот (нитратная, хлоратная, сульфатная), которую добавляли к пробе порциями по 10 мл при нагревании на электроплитке до получения прозрачного раствора. Последний переносили в мерную колбу на 50 мл, разбавляли дистиллированной водой до метки и перемешивали. Полученный аналит использовали для прямого определения ванадия в анализируемых объектах без дополнительных физико-химических процедур.

Для пробоподготовки фармпрепаратов таблетку фармацевтического препарата ( $m = 1.45$  г) растирали в фарфоровой ступке, переносили в фарфоровый тигель, озоляли (250—300 °С) и прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 3—4 ч. Полученный остаток растворяли в 15 мл “царской водки”, переносили в мерную колбу на 50 мл, доводили объем дистиллированной водой до метки и перемешивали.

**Результаты определения ванадия в некоторых пищевых продуктах и фармацевтическом препарате VITRUM Century ( $n=3$ ,  $P=0.95$ )**

Образец (содержание V, мкг/100 г)	Сопутствующие ионы	Найдено V, мкг/100 г	$S_r$ , %
Фасоль (190–300)	K, Ca, Si, Mg, Na, S, P, Cl, Al, B, Fe, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, Se, Ti, Zn, Cr, F, I	$202.6 \pm 0.3$ *	6.1
		$202.1 \pm 0.2$ **	3.9
Овес (200–290)	Fe, K, Ca, Si, Mg, Na, S, F, Cl, Al, B, I, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Se, Ti, F, Sr, Cr, Zn, Zr	$212.4 \pm 0.3$ *	5.9
		$210.2 \pm 0.2$ **	3.2
Пшеница (150–200)	Fe, K, Ca, Si, Mg, Na, S, F, Cl, Al, I, Co, Mn, Cu, Mo, Se, Ni, Ti, F, Sr, Cr, Zn	$152.0 \pm 0.3$ *	6.0
		$151.8 \pm 0.2$ **	4.4
Горох (18.6–150)	K, Ca, Mg, Na, P, Fe, Al, B, Co, Mn, Cu, Mo, Ni, Sn, Se, Sr, Ti, Zn, Cr, Zr, F, I	$133.72 \pm 0.1$ *	1.0
		$135.84 \pm 0.1$ **	0.5
Гречиха (53–170)	K, Ca, Mg, Na, P, Fe, B, Co, Mn, Cu, Ni, Sr, Ti, Cr, Zn, Zr, I, F	$82.78 \pm 0.1$ *	1.0
		$83.88 \pm 0.2$ **	2.0
Поливитамины VITRUM Century (10 мкг/1 табл)	Ca, Cu, P, Fe, Na, Mg, Zn, Cr, Mn, Mo, Ni, K, I, Cl, Se, Si, B	$9.6 \pm 0.05$ *	2.4
		$10.1 \pm 0.05$ **	0.9

\* Найдено по градуировочному графику, \*\* методом стандартных добавок.

Измерения выполняли следующим образом. В химический стакан на 50 мл прибавляли 10 мл подготовленного, как указано выше, раствора аналита, подкисляли до pH 0.0 с помощью  $H_2SO_4$ , вводили 5 мл КАН ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) и корректировали значение кислотности. Полученные растворы помещали в микроволновую печь на 6 мин, охлаждали, переносили в мерную колбу на 50 мл, добавляли 12.5 мл этанола, разбавляли до метки дистиллированной водой и перемешивали. Оптическую плотность измеряли при  $\lambda = 365$  нм по отношению к раствору КАН, а концентрацию ванадия в анализируемых образцах определяли методом градуировочного графика и стандартных добавок.

Предлагаемые методики определения ванадия с КАН использовали при анализе некоторых продуктов питания и фармацевтического препарата. Результаты определения ванадия и его среднестатистическое содержание в соответствующих материалах [20] представлены в таблице. Их правильность контролировали методом стандартных добавок.

Данные, полученные методами градуировочного графика и стандартных добавок, как видно из таблицы, коррелируют между собой и входят в диапазон реальных содержаний ванадия в

исследуемых объектах, что свидетельствует об отсутствии систематических ошибок и правильности полученных значений. Установлено, что влияние на целевую реакцию не оказывают ионы Mn, Cr и Se, сопутствующие ванадию в анализируемых образцах. Связано это с тем, что одним из необходимых и важных условий взаимного окисления–восстановления иона металла с КАН является величина ОВП их редокс-пары и строго определенное значение pH комплексообразования, что, в свою очередь, исключает возможность его реакции с сопутствующими ванадию компонентами. Поэтому присутствие сопутствующих ионов, входящих в состав анализируемых объектов, не мешает определению ванадия и не влияет на правильность полученных результатов.

Предложенная нами новая аналитическая форма на основе комплексного соединения КАН с ванадием (V) позволила разработать достаточно простую и надежную методику спектрофотометрического определения ванадия в некоторых продуктах питания (фасоль, овес, пшеница, горох, гречиха) и фармацевтическом препарате (поливитаминовый комплекс VITRUM Century) в диапазоне определяемых концентраций 0.26—1.79 мкг/мл. Установлено, что определению не

мешают ионы, формирующие микро- и макро- состав анализируемых объектов.

**РЕЗЮМЕ.** Розроблено просту і надійну методику спектрофотометричного визначення ванадію в харчових продуктах і фармацевтичних препаратах, яка заснована на реакції комплексоутворення ванадію (V) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафтальн-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазін). Іони, що формують мікро- та макро- склад об'єктів, аналізу не заважають. Діапазон визначаних концентрацій становить 0.26—1.79 мкг/мл.

**SUMMARY.** A simple and reliable method was developed for the spectrophotometric determination of vanadium in foods and pharmaceuticals based on the vanadium (V) complexation reaction with 4-sulfo-2(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1 (karmoazin). The ions that forming the micro- and macro composition of analyzed objects don't interfere to determine. The detectable concentrations range is 0.26—1.79 mcg/ml.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев М.А., Городецкий В.К., Аниськина А.П. и др. // Вопросы медицинской химии. -2000. -**46**, № 4. -С. 67—71.
2. Скальный А.В, Рудаков И.Л. Биоэлементы в медицине. -М.: Мир, 2004.
3. Zu Liang Chen, Gary Owens // Anal. Chim. Acta. -2008. -**607**, № 1. -P. 1—14.
4. Taylor M.J.C., Marshall G.D., Williams S.J.S., van Staden J.F. // Ibid. -1996. -**329**, № 3. -С. 275—284.
5. Дрозд А.В., Леонова Н.А. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2010. -**932**. -Вип. 19(42). -С. 182—187.
6. Jamaluddin M.A., Banoo Saera // Talanta. -1999. -**48**, № 5. -P. 1085—1094.
7. Alk M.A., El-Asmy A.A., Yossef W.M. // Anal. Sci. -2005. -**21**, № 11. -P. 1325—1335.
8. Abbaspour A., Mirzajani R. // Spectrochim. Acta. Pt A. -2006. -**64**, № 3. -P. 646—652.
9. Музгин В.Н. Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л. Аналитическая химия ванадия. -М.: Наука, 1981.
10. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. -М.: Наука, 1982.
11. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Методы и объекты химического анализа. -2009. -**4**, № 1. -С. 11—14.
12. Aguilar F., Charrondiere U.R., Dusemund B. et al. // Europ. Food Safety Authority J. -2009. -**7**, №11. -P. 1332—1372.
13. Коган И.М. Химия красителей. -М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1956.
14. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С., Качан С.В. // Вестн. Одесс. национ. ун-та. -2009. -**14**. -Вып. 11—12. -С. 23—47.
15. Чеботарев А.Н., Рабошвиль Е.В., Ефимова И.С. // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 3. -С. 20—25.
16. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1964.
17. Чеботарев А.Н., Ефимова И.С. // Методы и объекты химического анализа. -2009. -**4**, № 1. -С. 11—17.
18. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. -М.: Химия, 1984.
19. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1976.
20. Химический состав пищевых продуктов: Справочник / Под ред. И.М.Скурихина, М.Н.Волгарева. -2-е изд., перераб. и доп. -М.: Агропромиздат, 1987.

Одесский национальный университет  
им. И.И.Мечникова

Поступила 26.02.2014