



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 48504

(13) U

(51) МПК (2009)
G01N 33/02МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) u200908431

(22) 10.08.2009

(24) 25.03.2010

(46) 25.03.2010, Бюл.№ 6, 2010 р.

(72) ТЕСЛЮК ОЛЬГА ІВАНІВНА, ЛІВЕНЦОВА
ОЛЕНА ОЛЕГІВНА, БЕЛТЮКОВА СВІТЛАНА ВА-
ДИМІВНА(73) ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ.
О.В.БОГАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ, ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКА-
ДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

(57) Спосіб кількісного визначення сорбінової кислоти, що включає приготування проби, взаємодію її з хімічним реагентом і вимірювання інтенсивності флуоресценції розчину, який **відрізняється** тим, що пробу піддають взаємодії зі стандартним розчином хлориду тербію при рН 6,8-7,0 у присутності триоктилфосфіноксидом (ТОФО) і тритоном X-100 та вимірюють інтенсивність флуоресценції тербію (III) при $\lambda=545\text{nm}$, по величині якої визначають концентрацію сорбінової кислоти.

Корисна модель відноситься до аналітичної хімії, зокрема до способу визначення консервантів - сорбінової кислоти у напоях і соках.

Відомий спосіб визначення сорбінової кислоти методом високоефективної рідинної хроматографії (див. Дулина Е.В., Литинская В.В. Определение консервантов в пищевых продуктах и продовольственном сырье методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. - Вісник Харківськ. національн. унів. - 2005., Вип. 13(36), №669, с.134-138.).

Визначення проводять наступним чином: спочатку екстракційно вилучають сорбінову кислоту з проб, що аналізують. Компоненти, які заважають (білки, крохмаль) відокремлюють розчинами, що осаджують - реактивами Карреза. Потім проводять центрифугування. Отриманий водний розчин пререпускають крізь патрони Діапак С16. Для приготування елюенту розчин KH_2PO_2 , підкислений фосфорною кислотою до рН 2,4 змішують з ацетоннітрилом у співвідношенні 85:15. Елюювання здійснювали в ізократичному режимі зі швидкістю $0,15\text{cm}^3/\text{хв}$. Хроматограми проявляють при довжині хвилі світла 256nm. Межа визначення сорбінової кислоти становить 0,5мг/л.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є визначення сорбінової кислоти у харчових продуктах за допомогою фотоколориметричного методу. (Див. ГОСТ 26181-84 (СТ СЭВ 4228-83).

Продукты переработки плодов и овощей: Метод определения сорбиновой кислоты. - (Взамен ГОСТ 656-79; Введ. 01.07.85.) - М.: Изд-во стандартов, 1984.- 8с.).

Спосіб передбачає після пробопідготовки відгонку сорбінової кислоти водяною парою. В колбу для перегонки містять наважку продукту масою 5-10г або 5-10мл рідини, що аналізують, 10мл сірчаної кислоти та 10г сірчаноокислого магнію. Двугорлу колбу наповнюють на 3/4 об'єму розчином хлористого натрію починають нагрівати так, щоб об'єм рідини у посудині для перегонки був постійним і становив близько 20мл. Перегонку закінчують після отримання 100мл відгону. До 10мл відгону додають 4мл хромово-сірчаної кислоти для окислення сорбінової кислоти до малонового альдегіду. Отриману суміш підігрівують протягом 10 хвилин. Потім додають 4мл 2-тіобарбітурової кислоти та нагрівають ще 20 хвилин. При наявності сорбінової кислоти розчин забарвлюється у рожевий колір. Оптичну густину отриманого розчину вимірюють на фотоколориметрі або спектрофотометрі при довжині хвилі 532 nm.

Дане рішення обрано найближчим аналогом.

Найближчий аналог і корисна модель, що заявляється, мають такі спільні ознаки:

- приготування проби,
- взаємодія проби з хімічним реагентом

(13) U

(11) 48504

(19) UA

- вимірювання інтенсивності аналітичного сигналу.

Проте спосіб, запропонований за найближчий аналог, потребує попереднього відокремлення сорбінової кислоти відгонкою з водяною парою, що збільшує тривалість процесу, використання токсичних реагентів - хромово-сірчаної кислоти, та 2-тіобарбітурової кислоти. Все це ускладнює підготовку проби до аналізу, та збільшує час проведення аналізу.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб кількісного визначення сорбінової кислоти, в якому за рахунок заміни реагентів забезпечити підвищення чутливості визначення, а також виключити стадію відгонки сорбінової кислоти водяною парою з проби, яку аналізують, що веде до спрощення та скорочення часу проведення аналізу.

Поставлену задачу вирішено у способі кількісного визначення сорбінової кислоти, який включає приготування проби, взаємодію її з хімічними реагентами - хлоридом тербію (III), донорно-активною речовиною триоктилфосфіноксидом (ТОФО), неіоногенною поверхнево-активною речовиною тритоном X-100 при pH 6,8-7,0 з подальшим вимірюванням інтенсивності флуоресценції тербію (III) при $\lambda=545\text{nm}$.

Новим у корисної моделі, що заявляється, є використання гасіння в присутності сорбінової кислоти сенсibilізованої флуоресценції іона тербію в комплексі з донорно-активною речовиною триоктилфосфіноксидом (ТОФО) та неіоногенною поверхнево-активною речовиною тритоном X-100.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак, що заявляється і досягнутим результатом можна пояснити слідуючим. Спрощення та скорочення часу проведення аналізу, підвищення чутливості стало можливим завдяки використанню гасіння в присутності сорбінової кислоти сенсibilізованої флуоресценції іона тербію в комплексі з ТОФО та тритоном X-100 внаслідок руйнування цієї комплексної сполуки.

Іони Tb(III) у розчинах простих солей проявляють люмінесцентні властивості, які зумовлені переходами електронів у 4f-оболонці. Однак інтенсивність їх люмінесценції незначна, через те, що сили осциляторів цих переходів невеликі. Згідно теорії, органічні ліганди поглинають енергію збудження і можуть передавати її на іон лантаніду, підсилюючи її на 3-4 порядки величини. Відомо, що ТОФО використовують в якості другого ліганду у різнолігандних комплексних сполуках Tb(III), причому значне зростання люмінесцентного сигналу досягається у присутності тритону X-100 (див. R. Brennetot, J.Georges. Spectrochim Acta a mol. biomol spectrosc, 2000, V.56, №4, p.703-715).

Триплетний рівень ТОФО складає 21980cm^{-1} , що значно більше енергії резонансного рівня іона тербію (III) (20500cm^{-1}). Величина енергії триплетного рівня тритону X-100 складає 20750cm^{-1} . Мабуть, у даному випадку виникає передача енергії

збудження з триплетного рівня ТОФО на триплетний рівень тритону X-100, а потім на енергетичний рівень тербію $^5\text{D}_4$ (20500cm^{-1}). Це значно скорочує ступінь безвипромінювальних втрат енергії збудження і сприяє підвищенню інтенсивності флуоресценції комплексної сполуки.

Інтенсивність флуоресценції тербію у розчині оптимальна при вмісті ТОФО - $3\cdot 10^{-4}$ моль/л (рис.1). Оптимальна кількість тритону X-100 становить 0,4мл (1%-ний водний розчин) (рис.2).

При додаванні до комплексної сполуки сорбінової кислоти спостерігається гасіння аналітичного сигналу в широкому інтервалі кислотності (pH 3,0-9,5). Максимальне гасіння спостерігається при pH 6,8-7,0. В способі, що пропонується, для створення pH розчину (6,8-7,0) використовується уротропін (0,2мл 40 %-ого водного розчину).

Гасіння інтенсивності флуоресценції Tb(III) в комплексі з ТОФО та тритоном X-100 у присутності сорбінової кислоти спостерігається в інтервалі концентрації останньої 0,01-0,5мг/мл (рис.3). Прямолінійна залежність аналітичного сигналу спостерігається в інтервалі концентрацій сорбінової кислоти 0,05-0,3мг/мл ($R=0,985$) (рис.4).

Побудова калібрувального графіка

У мірні пробірки об'ємом 10мл вміщують 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0мл стандартного розчину сорбінової кислоти (1мг мл). У кожен пробірочку додають по 1мл розчину хлориду тербію ($0,01\text{моль/л}$), 0,3мл етанольного розчину ТОФО ($0,01\text{моль/л}$), 0,4мл 1%-ого водного розчину тритон X-100 і 0,2мл 40%-ого водного розчину уротропіну. Об'єм розчину в кожній пробірці доводять бідистильованою водою до мітки та перемішують. Інтенсивність люмінесценції цих розчинів вимірюють при $\lambda_{\text{макс}}=545\text{nm}$. За отриманими даними будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис концентрацію сорбінової кислоти, а на осі ординат - значення інтенсивності люмінесценції.

Приклад.

Для приготування робочого розчину харчового напою, що аналізують, 10мл харчового напою вмістили у колбу об'ємом 100мл та доводили дистильованою водою до мітки (розчин А).

У пробірочку вмістили 1,0мл розчину А і додавали всі реагенти, як при побудові калібрувального графіка. Суміш перемішували та вимірювали інтенсивність люмінесценції тербію при $\lambda=545\text{nm}$. Концентрацію сорбінової кислоти визначали за калібрувальним графіком.

Точність результатів аналізу перевіряли методом "введено-знайдено" (табл.1). Чутливість способу, яка визначена за допомогою стандартних розчинів сорбінової кислоти, складає 0,1мг/мл.

Результати визначення сорбінової кислоти у харчових напоях наведені у таблиці 2. Точність і достовірність визначення перевірена шляхом статистичної обробки результатів визначення. При $n=5$, $P=0,95$ величина відносного стандартного відхилення складає 0,03-0,07.

Таблиця 1

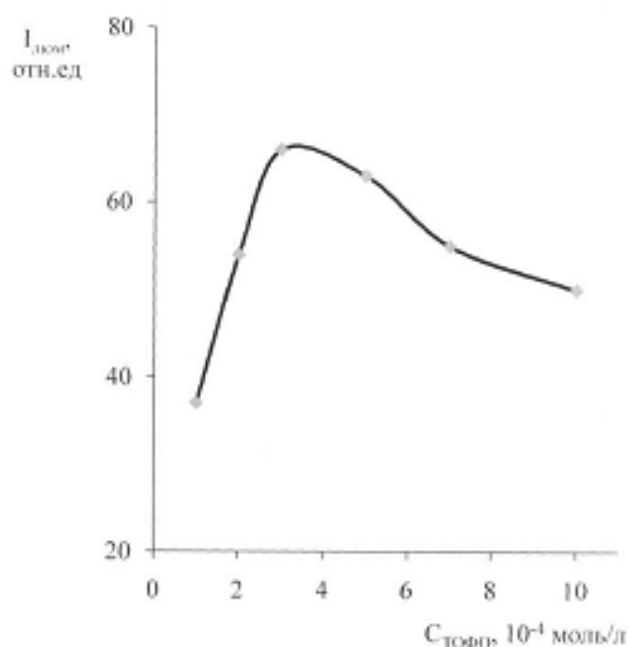
Правильність визначення сорбінової
кислоти методом введено-знайдено" ($n=5$; $P=0,95$)

№ п/п	Введено, мг/мл	Знайдено, мг/мл	S_r , %
1.	0,10	0,115±0,52	4,9
2.	0,15	0,147±0,97	3,8
3.	0,20	0,205±1,24	3,1

Таблиця. 2

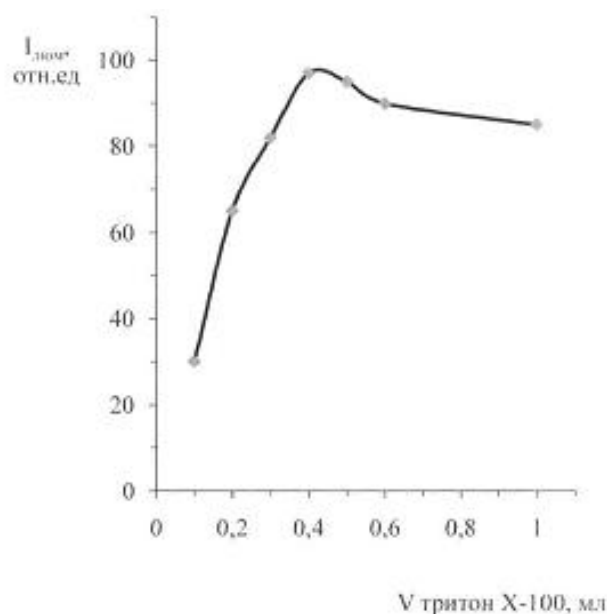
Результати визначення сорбінової кислоти
у харчових напоях методом "введено-знайдено" ($n=5$; $P=0,95$)

Об'єкт аналізу	Введено мг/мл	Знайдено мг/мл	S_r %
Сік яблучний "Біола"	0,1	0,112±0,045	6,1
-	0,2	0,205±0,098	3,3
Сік яблучний "Jaffa"	0,1	0,118±0,056	5,9
-	0,2	0,220±0,090	4,8
Сік яблучний "Одеський консервний завод"	0,1	0,098±0,041	5,1
-	0,2	0,205±0,088	3,9
Сік мультивітамінний "Sandora"	0,1	0,096±0,067	6,0
-	0,2	0,197±0,099	4,2
Вода фруктова "Ананас" "Біола"	0,1	0,115±0,066	6,6
-	0,2	0,210±0,095	4,5
Вино рожеве "Ізабелла" Закарпаття, с Берегове	0,1	0,099±0,044	5,7
-	0,2	0,201±0,089	4,3



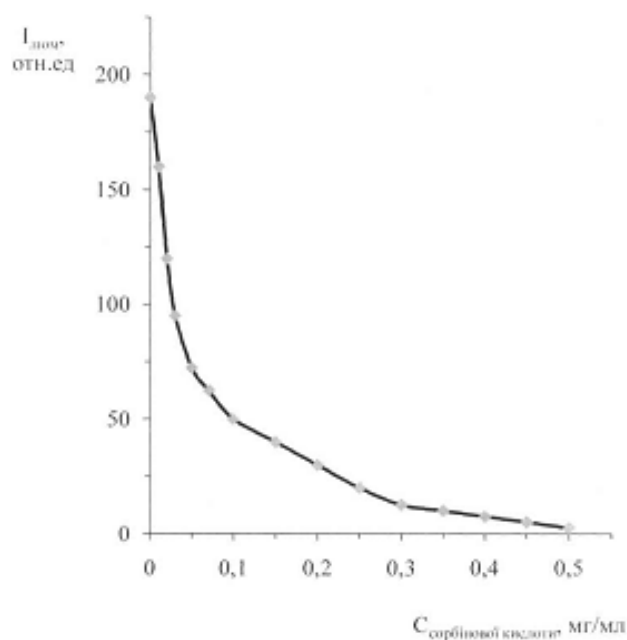
Залежність інтенсивності люмінесценції Tb(III) у комплексі з ТОФО від
концентрації ТОФО. ($C_{\text{Tb}^{3+}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$).

Рис. 1



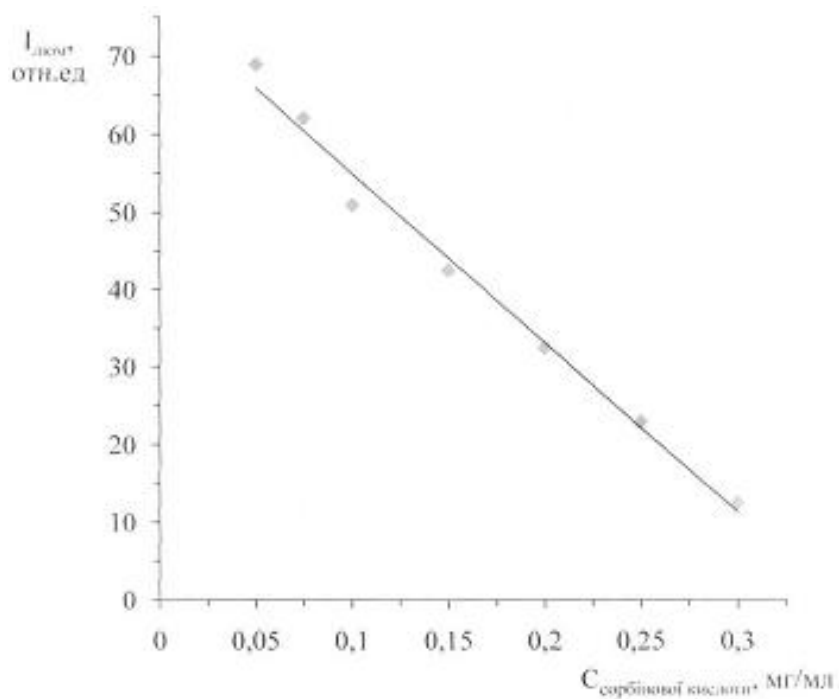
Залежність інтенсивності люмінесценції Tb(III) у комплексі з ТОФО від об'єму 1%-ного водного розчину тритону X-100.
($C_{Tb^{3+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{ТОФО} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Рис. 2



Гасіння інтенсивності люмінесценції комплексу Tb(III)-ТОФО-тритон X-100 у присутності сорбінової кислоти ($C_{Tb^{3+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{ТОФО} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Рис. 3



Калібрувальний графік для визначення сорбінової кислоти

Рис. 4