



УКРАЇНА

(19) UA (11) 53234 (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 ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) u201004844

(22) 22.04.2010

(24) 27.09.2010

(46) 27.09.2010, Бюл. № 18, 2010 р.

(72) ЛІВЕНЦОВА ОЛЕНА ОЛЕГІВНА, БЕЛТЮКОВА СВІТЛАНА ВАДИМІВНА, ТЕСЛЮК ОЛЬГА ІВАНІВНА

(73) ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. О.В. БОГАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб тест-визначення бензойної кислоти, що включає відбір проби, взаємодію її з хімічним реагентом та вимірювання аналітичного сигналу, який **відрізняється** тим, що відокремлення бензойної кислоти здійснюють сорбцією на силікагелі, а виділену таким чином бензойну кислоту піддають взаємодії в шарі силікагелю з хлоридом тербію (III) в присутності α , α -дипіридилу та уротропіну при рН 6,8-7,2.

Корисна модель відноситься до аналітичної хімії, зокрема до способу тест-визначення консерванту - бензойної кислоти [див. Жунгietу Г.И. Хранение пищевых продуктов и кормов с применением консервантов. - К.: Картя Молдовеняскэ, 1982. - С.59] у безалкогольних напоях.

Відомий спосіб кількісного визначення бензойної кислоти в напоях, заснований на використанні сенсibiliзованої люмінесценції лантаніду [див. M.P.Aguilar-Caballeros, A. Gomez-Hens and D.Perez-Bendito. Simultaneous determination of benzoic acid and saccharin in soft drinks by using lanthanide-sensitized luminescence. Analyst, 1999, V.124, p.1079-1084]. Спосіб заснований на реєстрації сенсibiliзованої люмінесценції іона Tb(III) у присутності бензойної кислоти, триоктилфосфіноксиду і тритону X-100. Проте, визначенню заважає сахарин, котрий є у напоях, тому й визначення проводиться з розрешенням у часі. Використання такого прийому вимагає спеціального спектрофлуориметру, який дозволяє проводити такі вимірювання.

Найбільш близьким до заявленої корисної моделі є спосіб кількісного визначення бензойної кислоти у продуктах переробки плодів та овочів [див. ГОСТ 28467-90. Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения бензойной кислоты. - 1990. - 8с].

Спосіб заснований на відгонці бензойної кислоти з харчового продукту водяною парою, взаємодії її з гідрохлоридом гідроксиламіну і пероксидом водню у присутності іонів Cu^{2+} з утворенням забарвленого о-нітрозоефенольного

похідного, інтенсивність забарвлення якого вимірюють фотометрично. Визначення проводять наступним чином: у судину для перегонки вміщують наважку продукту (від 5 до 10г густого або від 5 до 10мл рідкого), додають розчин сірчаної кислоти і сірчаноокислої магнію. У мірну колбу-приймач вливають 10мл розчину гідроксиду калію з масовою концентрацією 56г/л. Відгонну колбу наповнюють на 3/4 об'єму розчином хлористого натрію і починають нагрівати при відкритому крані. Через декілька хвилин після закипання рідини в відгонній колбі кран закривають і починають відгін, регулюючи нагрівання колби так, щоб об'єм рідини в посудині для перегонки був приблизно 20мл. Відгонку закінчують після отримання 100мл відгону в приймальній колбі. Контроль вживаних реактивів здійснюють методом відгону з використанням води замість проби продукту і додаванням всіх реактивів, вказаних вище.

Потім по 20мл відгону вносять піпеткою в дві конічні колби. Після чого у відгін додають по 2мл розчинів сірчаноокислої міді, гідрохлориду гідроксиламіну і пероксиду водню, витримують і фотометрують, через 15 хвилин після зливання розчинів. Фотометрування розчину здійснюють при довжині хвилі 295nm при використанні спектрофотометра. Контрольним розчином служить розчин порівняння, що не містить бензойної кислоти. Вміст бензойної кислоти знаходять по градувальному графіку.

Цей спосіб обраний прототипом.

(13) U
(11) 53234
(19) UA

Спільною у прототипу і заявленої корисної моделі є наявність таких ознак:

- відбір проби;
- взаємодія проби з хімічним реагентом;
- реєстрація аналітичного сигналу.

Однак, спосіб за прототипом є досить трудомістким, тривалим, оскільки вимагає попереднього відгону бензойної кислоти з парою, і, відповідно, додаткових витрат реактивів - сірчаної кислоти, сірчанокислого магнію, гідроксиду калію, хлористого натрію. Крім того необхідна наявність досить складного пристрою для перегонки. Обов'язковою для цього методу є побудова градуального графіка при кожному визначенні, що також збільшує час проведення аналізу. Межа виявлення бензойної кислоти, що передбачається цим методом, недостатньо низька. Вона складає 2,5мкг/мл.

В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб, в якому за рахунок застосування реакції взаємодії бензойної кислоти й іону тербію (III), використання твердофазної люмінесценції тербію на силікагелі, забезпечити спрощення апаратурного оформлення аналізу, скорочення часу проведення аналізу і зниження межі визначення бензойної кислоти.

Поставлена задача вирішена в способі тест-визначення бензойної кислоти, що включає відбір проби, взаємодію її з хімічним реагентом та вимірювання аналітичного сигналу тим, що відокремлення бензойної кислоти здійснюють сорбцією на силікагелі, а виділену таким чином бензойну кислоту піддають взаємодії в шарі сорбенту з хлоридом тербію (III) в присутності α, α -дипіридилу та уротропіну при pH 6,8-7,2.

Новим у корисній моделі, що заявляється є використання реакції взаємодії бензойної кислоти з іонами тербію(III), яка проходить у фазі сорбенту - силікагелі, з метою відокремлення кислоти із розчину і підсилення сенсibilізованої твердофазної люмінесценції іона Tb(III) у присутності донорно-активної речовини - α, α -дипіридилу та уротропіну при pH 6,8 - 7,2.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю заявлених ознак і досягненням технічного результату складається в наступному.

Підвищення селективності визначення, спрощення апаратурного оформлення, зниження межі виявлення стало можливим завдяки наступним прийомам.

1. Застосуванню реакції взаємодії бензойної кислоти з іонами тербію (III).

Застосування такого прийому дозволяє підвищити селективність визначення бензойної кислоти, тому, що ця реакція є для даного реагенту вибіркою в групі інших консервантів, наприклад, сорбінової кислоти, яка не виявляє реакції з іонами Tb(III).

2. Застосуванню сорбції комплексу бензойної кислоти з іонами Tb (III) на силікагелі.

Застосування такого прийому дозволяє поєднувати стадію попереднього відокремлення бензойної кислоти з отриманням сорбату комплексу, який проявляє люмінесцентні властивості в твердій фазі сорбенту, що дозволяє проводити тест - визначення бензойної кислоти, що виключає ста-

дію її відгонки та відповідним чином спрощує апаратурне оформлення.

3. Застосуванню тест-визначення бензойної кислоти у фазі сорбенту. Застосування такого прийому дозволяє виключити приготування розчинів для побудови градуального графіка окремого визначення, що скорочує час проведення аналізу.

4. Застосування сорбції бензойної кислоти на силікагелі веде до дегідратації комплексу у твердій фазі і, відповідно, зменшенню безвипромінювальних втрат енергії збудження, що сприяє збільшенню інтенсивності люмінесценції сорбату і зниженню межі визначення бензойної кислоти.

Сенсibilізована люмінесценція іона Tb (III) на сорбенті посилюється у присутності донорно-активної добавки - α, α -дипіридилу, який сприяє дегідратації утвореного комплексу і тим самим зменшенню безвипромінювальних втрат енергії збудження.

Інтенсивність люмінесценції ($I_{\text{люм}}$) сорбату тербію (III) залежить від кількості α, α -дипіридилу у розчині. Найбільша $I_{\text{люм}}$ виявляється при вмісті α, α -дипіридилу у розчині 0,05%.

Сорбат комплексу Tb (III) з бензойною кислотою володіє люмінесцентними властивостями в інтервалі значень pH від 4,5 до 9,0 з максимумом люмінесценції при pH 6,8-7,2. Для створення необхідного значення pH використовували розчин уротропіну 4%-го. Найбільша інтенсивність люмінесценції сорбату виявляється через 15 хвилин сорбції при змішуванні (Фіг.1).

Інтенсивність люмінесценції сорбату залежить від температури і часу його висушування. Оптимальне висушування сорбату відбувається при температурі 90°C протягом 10 хвилин (Фіг.2). При висушуванні силікагелю у мікрохвильовій печі час висушування зменшується до 3 хвилин.

Визначення бензойної кислоти проводили в безалкогольних напоях.

Приклад. Пробу, що аналізують (напій безалкогольний "Ананас") об'ємом 1мл змішують з 9мл дистильованої води. В три пробірки поміщають по 70мг силікагелю, додають 0,3мл розбавленого безалкогольного напою, в дві з них додають стандартний розчин бензойної кислоти в такій кількості, щоб $I_{\text{люм}}$ проби зросла приблизно у 2 та 4 рази. Потім додають 0,1мл розчину хлориду тербію $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 0,2мл 0,3%-го розчину α, α -дипіридилу, 0,2мл розчину уротропіну 4%-го та дистильовану воду до 5мл. Проводять сорбцію при змішуванні протягом 15 хвилин. Потім сорбент відфільтровують й висушують при температурі 90°C протягом 10 хвилин. Люмінесценцію сорбату комплексу збуджують при $\lambda_{\text{збуд.}}=365\text{нм}$. Інтенсивність люмінесценції сорбату Tb (III) вимірюють при $\lambda_{\text{випр.}}=545\text{нм}$. Вміст бензойної кислоти у безалкогольному напої визначають методом добавок розраховуючи концентрацію за формулою:

$$C = \frac{I_x \cdot C_1}{I_{x+\text{доб}} - I_x}, \text{мг/л}$$

де, C - концентрація бензойної кислоти у безалкогольному напої, мг/л;

C_1 - концентрація стандартного розчину бензойної кислоти (добавка), мг/л;

I_x - інтенсивність люмінесценції сорбату комплексу проби, що аналізують;

$I_{x+доб}$ - інтенсивність люмінесценції сорбату комплексу з додаванням стандартного розчину бензойної кислоти.

В безалкогольному напої "Ананас" знайдено 0,032мг/л бензойної кислоти.

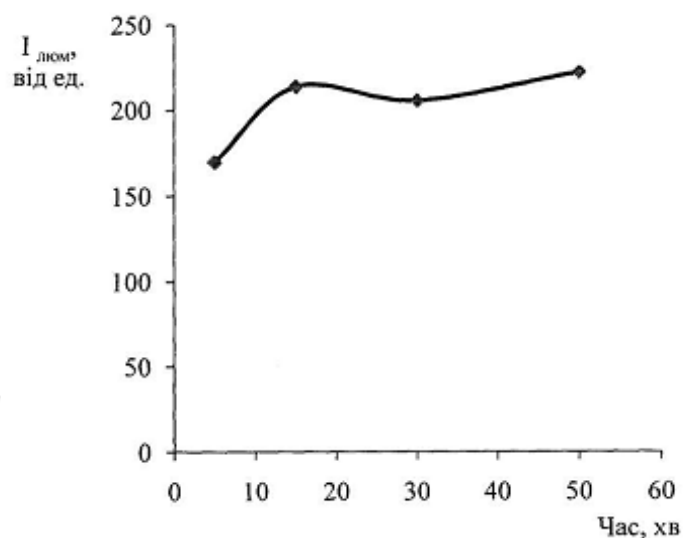
Вміст бензойної кислоти визначали в різних напоях, результати визначення бензойної кислоти приведені в таблиці.

Точність і відтворюваність визначення перевірена методом статистичної обробки результатів. При $n=5$ і $P=0,95$ величина відносного стандартного відхилення (S_r) складає 0,07-0,09. Межа виявлення бензойної кислоти складає $6 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

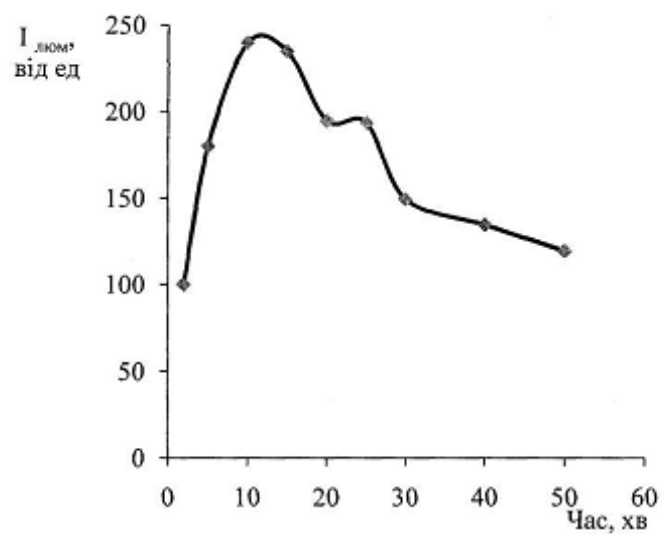
Таблиця

Результати визначення бензойної кислоти у безалкогольних напоях

Назва напою	Виробник	Знайдено, мг/л	S_r
Напій безалкогольний "Чай зелений"	Молдова, ТМ "Семерка"	0,04	0,04
Напій безалкогольний "Ананас"	Україна, Дні про петровська обл., ТМ "Біола"	0,032	0,05
Напій слабоалкогольний "Джин с вишневым соком"	Україна, Черкаська обл., ООО "Нові напої"	0,02	0,06
Напій безалкогольний "Спрайт"	Україна, Київська обл., ТМ "Кока - кола"	0,073	0,04
Напій безалкогольний "Та-рхун"	Україна м. Дніпропетровськ "Бон Буассон"	0,02	0,07



Залежність інтенсивності люмінесценції сорбату комплексу Tb (III) з бензойною кислотою від часу сорбції
Фіг. 1.



**Залежність інтенсивності люмінесценції сорбату
комплексу Tb (III) з бензойною кислотою від часу
висушування**
Fig. 2