



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA (11) 97180 (13) C2
(51) МПК
G01N 33/02 (2006.01)

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) а201005036

(22) 26.04.2010

(24) 10.01.2012

(46) 10.01.2012, Бюл.№ 1, 2012 р.

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

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

(56) Aguilar-Caballeros M.P., Gomez-Hens A., Perez-Bendito D. Simultaneous determination of benzoic acid and saccharin in soft drinks by using lanthanide-sensitized luminescence. Analyst, 1999, V.124, p. 1079-1084.

Теслюк О.І. Комплекси Eu(III) та Tb(III) з похідними хінолонкарбонової кислоти та застосування їх в

аналізі. Автореферат дис. канд. хім.наук. Одеса – 2001.

CZ 277865 B6, 28.04.93.

RU 2084871 C1, 20.07.1997.

JP 58022957 A, 10.02.1983.

Leather Alfred Norman «The detection of benzoic acid». Analyst, 1931, 56, P.299-304.

ГОСТ 28467-90. Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения бензойной кислоты.

(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.

Винахід належить до аналітичної хімії, зокрема до способу тест-визначення консерванту - бензойної кислоти (див. Жунгиету 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 сенсibilізованої 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 сенсibilізованої 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 заявленого винаходу є спосіб кількісного визначення бензойної кислоти у продуктах переробки плодів та овочів (див. ГОСТ 28467 - 90. Продукты переработки плодов и ово-

щей. Метод определения бензойной кислоты. 1990, 8 с).

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-нітрозифенольного похідного, інтенсивність забарвлення якого вимірюють фотометрично. Визначення проводять наступним чином: у судину для перегонки вміщують наважку продукту (від 5 до 10 г густого або від 5 до 10 мл рідкого), додають розчин сірчаної кислоти і сірчаноокислого магнію. У мірну колбу-приймач вливають 10 мл розчину гідроксиду калію з масовою концентрацією 56 г/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 відгінній колбі кран закривають і починають відгін, регулюючи нагрівання колби так, щоб об'єм рідини в судині для перегонки був приблизно 20 мл. Відгонку закінчують після отримання 100 мл відгону в приймальній колбі. Контроль застосованих реактивів здійснюють методом відгону з використанням води замість проби продукту і додаванням

(13) C2

(11) 97180

(19) UA

всіх реактивів, вказаних вище.

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

Цей спосіб вибраний за прототип.

Спільним у прототипі і заявленому винаході 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 градувального графіка при кожному визначенні, що також збільшує час проведення аналізу. Межа виявлення бензойної кислоти, що передбачається цим методом, недостатньо низька. Вона складає 2,5 мг/мл.

В основу винаходу поставлена задача створити спосіб, в якому за рахунок застосування реакції взаємодії бензойної кислоти й іону тербію (III), використовуювання 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 рН 6,8 - 7,2.

Новим у винаході, що заявляється є використання реакції взаємодії бензойної кислоти з іонами тербію (III), яка проходить у фазі сорбенту - силікагелю, 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 рН 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. Застосування 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 вибірковою в групі інших консервантів, наприклад, сорбінової кислоти, яка не виявляє реакції з іонами Tb(III).

2. Застосування 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 стадію її відгонки та відповідним чином спрощує апаратурне оформлення.

3. Застосування тест-визначення бензойної кислоти у фазі сорбенту. Застосування такого прийому дозволяє виключити приготування розчинів для побудови градувального 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 має люмінесцентні властивості в інтервалі значень рН від 4,5 до 9,0 з максимумом люмінесценції при рН 6,8 - 7,2. Для створення необхідного значення рН використовували 4 % розчин уротропіну. 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 1 мл змішують з 9 мл дистильованої води. В три пробірки поміщають по 70 мг силікагелю, додають 0,3 мл 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 0,1 мл розчину хлориду тербію $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 0,2 мл 0,3 %-вого розчину α, α -дипіридилу, 0,2 мл розчину уротропіну 4 %-вого та дистильовану воду до 5 мл. Проводять сорбцію при змішуванні протягом 15 хвилин. Потім сорбент

відфільтровують й висушують при температурі 90 °С протягом 10 хвилин. Люмінесценцію сорбату комплексу збуджують при $\lambda_{збув.} = 365$ нм. Інтенсивність люмінесценції сорбату Tb(III) вимірюють при $\lambda_{випр.} = 545$ нм. Вміст бензойної кислоти у безалкогольному напої визначають методом добавок розраховуючи концентрацію за формулою:

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

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» визначено 0,032 мг/л бензойної кислоти.

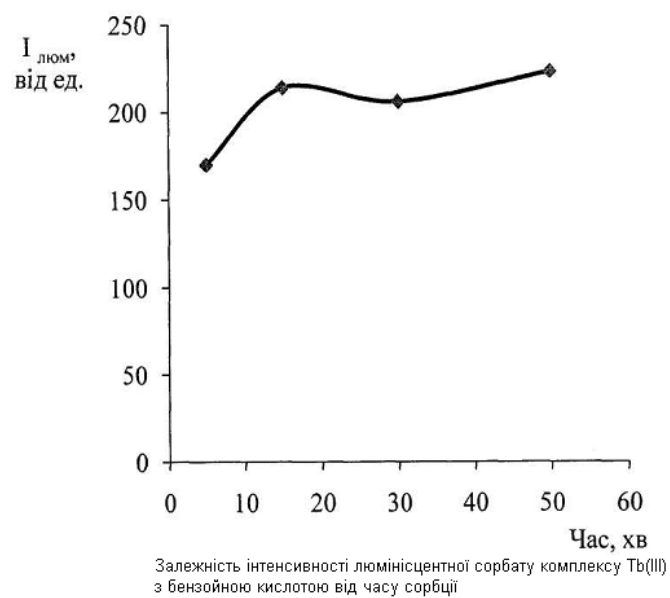
Вміст бензойної кислоти визначали в різних напоях, результати визначення бензойної кислоти приведені в таблиці.

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

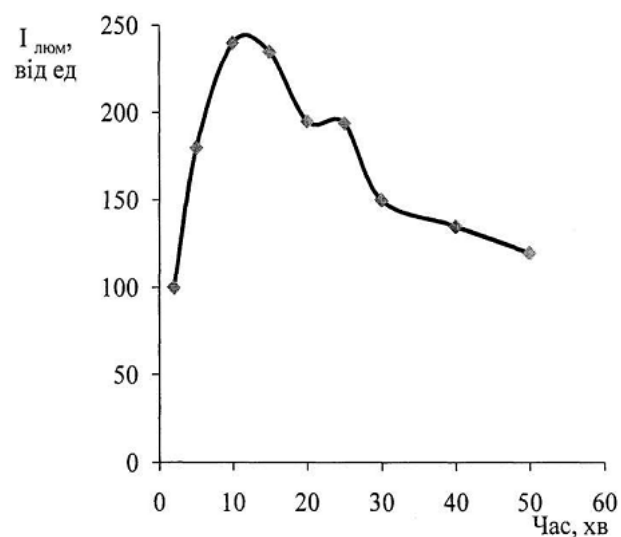
Результати визначення бензойної кислоти у безалкогольних напоях

Таблиця

Назва напою	Виробник	Визначено, мг/л	Sr
Напій безалкогольний «Чай зелений»	Молдова, ТМ «Семерка»	0,04	0,04
Напій безалкогольний «Ананас»	Україна, Дніпропетровська обл., ТМ «Біола»	0,032	0,05
Напій слабоалкогольний «Джин з вишневим 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 «Тархун»	Україна м. Дніпропетровськ «Бон Буассон»	0,02	0,07



Фіг. 1



Фіг. 2