

УДК 543.422:541.491:546.815:546.48:546.49

## Фотометричне визначення етилмальтолу у вигляді різнолігандного комплексу з залізом(III) та ксиленоловим оранжевим

Є.Є. Костенко, В.М. Іщенко

Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна

Дана робота присвячена розробці нової методики фотометричного визначення етилмальтолу (EtMal) у вигляді різнолігандного комплексу з залізом(III) та ксиленоловим оранжевим (КО). Визначені оптимальні умови утворення різнолігандного комплексу в системі Fe(III)–КО–EtMal. Встановлено, що для зв'язування  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> заліза(III) у комплекс потрібні наступні умови: рН 1,5; концентрація етилмальтолу  $(0,1-1,0) \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>; концентрація ксиленолового оранжевого  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Закон Бера виконується в інтервалі концентрацій заліза(III)  $(0,2-2,0) \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> та в інтервалі концентрацій EtMal  $(0,1-1,0) \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Розглянутий хімізм комплексоутворення в системі Fe(III)–КО–EtMal. Встановлено наступне співвідношення компонентів у комплексі Fe(III):КО:EtMal=1:1:1. На основі отриманих даних розроблено методику фотометричного визначення етилмальтолу в безалкогольних напоях. Методика передбачає селективне фотометричне визначення 0,15 мкг/см<sup>3</sup> EtMal. Визначенню не заважають 1000-кратний надлишок Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, 100-кратний надлишок NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, сахароза, сорбіт, ксиліт, маніт, ванілін.

**Ключові слова:** етилмальтол, комплексоутворення, метал, фотометричне визначення, залізо(III).

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-141-2-43-46

### Вступ

Ароматизатори та антиоксиданти, що використовуються у харчовій, косметичній та фармацевтичній промисловості, мальтол (E 637) та його похідні (наприклад, етилмальтол (EtMal)) відомі як ефективні комплексоутворювальні реагенти [1–3]. Структура мальтолу наведена на рис. 1.

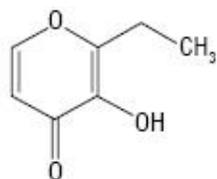


Рис. 1. 3-Гідрокси-2-метил-4-пірон (мальтол)

Нині активізувалися наукові дослідження, пов'язані з пошуком нових природних і синтетичних речовин, що можуть бути використані як добавки при створенні лікарських препаратів, харчових і косметичних продуктів. Контроль їх якості потребує наявності надійних, простих і доступних методів визначення цих добавок, наприклад, у сумішах рослинних екстрактів, синтетичних продуктах, готових формах, при належній оцінці їх чистоти, а також з метою

стандартизації. Тому розробка нових методів і методик визначення таких об'єктів є актуальною задачею аналітичної хімії.

Зокрема, визначення етилмальтолу в харчових продуктах, косметичних та фармацевтичних об'єктах з метою контролю їх якості є актуальним завданням аналітичної хімії.

Відомо, що для визначення етилмальтолу використовується складна методика хроматографічного визначення (GOST EN 15086–2015. Interstate standard. Foodstuffs. Determination of isomalt, lactitol, mannitol, sorbitol and xylitol content. Date of introduction 2017–07–01.). У літературі наявна інформація щодо одночасного кінетико-спектрофотометричного визначення мальтолу та етилмальтолу у зразках харчових продуктів з використанням хемометрії [4]. Тому метою роботи стала розробка нової простої методики фотометричного визначення EtMal, яка не потребує складної пробопідготовки та високовартісного обладнання.

### Експериментальна частина

#### Реагенти

Вихідні  $0,1$  моль/дм<sup>3</sup> розчини солей Fe(III), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Ca(II), Mg(II), K(I), Na(I) готували розчиненням

наважок:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}^0$  (ос.ч.) у  $1,0 \text{ моль/дм}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (х.ч.) у  $0,1 \text{ моль/дм}^3$   $\text{HNO}_3$  [5]. Стандартизацію проводили перманганатометрично (Fe), комплексонометрично (Pb, Ca, Mg) та меркуриметрично (Hg) [5].

В роботі використовували  $10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  водний розчини металохромного індикатора ксиленолового оранжевого (КО), ч.д.а. (Chemapol). Використовували також розчини  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , уротропін, х.ч. Вихідні  $1,0 \text{ моль/дм}^3$  розчини готували розведенням концентрованих розчинів. Воду очищали, як описано в роботі [5].

$0,1 \text{ моль/дм}^3$  водний розчин етилмальтолу готували розчиненням точної наважки препарату (х.ч.) у воді. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту. рН розчинів створювали за допомогою розведених розчинів  $\text{HNO}_3$  і кристалічного уротропіну.

#### Апаратура

Спектри світлопоглинання розчинів одержували, користуючись спектрофотометром СФ-46. Світлопоглинання розчинів вимірювали на КФК-3 при оптимальній довжині хвилі ( $\lambda_{\text{опт}}$ ) відносно води. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160 зі скляним електродом ЕСЛ-01.

#### Результати та обговорення

На рис. 2 наведені спектри світлопоглинання КО, асоціату КО з EtMal і різнолігандного комплексу Fe(III)–КО–EtMal. Батохромний зсув на 80 нм та гіперхромний ефект свідчать про утворення комплексної сполуки в досліджуваній системі.

На рис. 3 і 4 наведені графіки залежностей світлопоглинання від рН, концентрацій EtMal та КО, відповідно.

Максимальне світлопоглинання спостерігається при рН 1,5, що дає можливість уникнути гідролізу солі Fe(III) та заважаючого впливу ряду іонів металів, що можуть міститись у харчових та косметичних об'єктах ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Визначення можливе в інтервалі рН 1,5–4,0.

Видно, що закон Бера виконується в інтервалі значень етилмальтолу  $(0,1-1,0) \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ .

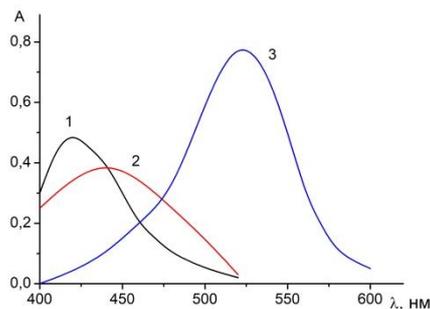


Рис. 2. Спектри світлопоглинання КО (1), асоціату КО з EtMal (2) і різнолігандного комплексу Fe(III)–КО–EtMal (3).  $C_{\text{Fe}}=2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ ,  $C_{\text{КО}}=2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ ,  $C_{\text{EtMal}}=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ , рН=1,5,  $l=1 \text{ см}$ , контрольна проба –  $\text{H}_2\text{O}$

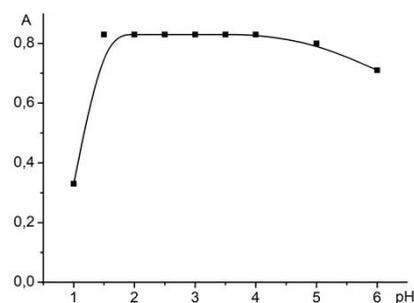


Рис. 3. Залежність світлопоглинання різнолігандного комплексу Fe(III)–КО–EtMal від рН.  $C_{\text{Fe}}=2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ ,  $C_{\text{КО}}=2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ ,  $C_{\text{EtMal}}=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ ,  $l=1 \text{ см}$ , контрольна проба –  $\text{H}_2\text{O}$

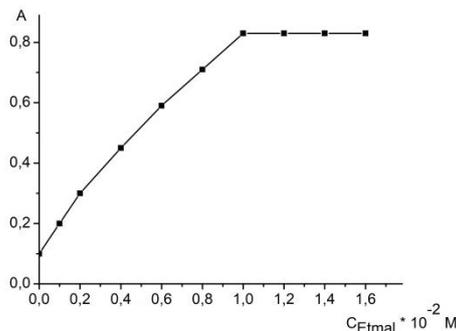


Рис. 4. Залежність світлопоглинання різнолігандного комплексу Fe(III)–КО–EtMal від концентрації етилмальтолу (1), КО (2).  $C_{\text{Fe}}=2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ ,  $C_{\text{КО}}=2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ , рН 1,5,  $l=1 \text{ см}$ , контрольна проба –  $\text{H}_2\text{O}$

На рис. 5 наведено результати встановлення співвідношення компонентів в комплексі Fe(III)–КО–EtMal.

З наведених даних видно, що тангенси кутів нахилу дорівнюють одиниці, що свідчить про утворення комплексу із співвідношенням компонентів Fe(III):КО:EtMal=1:1:1. Враховуючи вищевикладене, склад комплексу і дані літератури [1–6], можна очікувати, що

координація Fe(III) буде здійснюватися наступним чином:

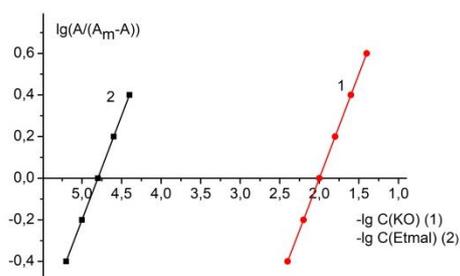
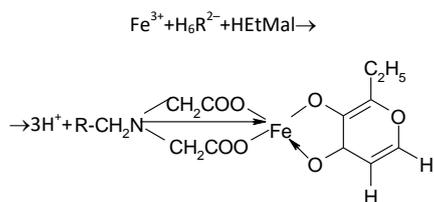


Рис. 5. Встановлення складу комплексу Fe(III)–КО–EtMal: Fe(III)–КО (1), Fe(III)–EtMal (2).  $C_{\text{Fe}}=2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{КО}}=2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{\text{EtMal}}=1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН 1,5, l=1 см, контрольна проба – Н<sub>2</sub>О

Видно, що КО, 3,3'-біс-[N,N'-ді(карбоксиметил)амінометил]-о-крезолсульфоталеїн, утворює забарвлену комплексну сполуку за рахунок заміщення двох іонів водню в одній з імінодіацетатних груп і координації з азотом цієї групи з утворенням двох циклів.

Наявність в молекулі етилмальтолу двох О-вмісних функціонально-активних угруповань у 3 та 4 положенні гетерокільця дозволяє отримувати на його основі комплексну сполуку з Fe<sup>3+</sup>, в якій кожен бідентатний ліганд етилмальтолу, займаючи два координаційних місця біля центрального іону, утворює п'ятичленний цикл [1–3].

Взаємодія етилмальтолу з іоном Fe<sup>3+</sup> відбувається за рахунок електродонорних властивостей карбонільного кисню, тоді як ОН-група бере участь у координації по δ-типу, тобто утворенню хелату повинно передувати депротонування молекули HEtMal по зв'язку О–Н з утворенням однозарядного етилмальтолатного аніону [1–3].

На основі отриманих даних розроблено методику фотометричного визначення етилмальтолу в безалкогольних напоях.

### Методика визначення

У мірну колбу місткістю 25,00 см<sup>3</sup> вносять: 0,5 см<sup>3</sup>  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину солі Fe(III), 0,5 см<sup>3</sup>  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину КО, 1,0 см<sup>3</sup> 0,01 М розчину HNO<sub>3</sub>, 5,0 см<sup>3</sup> аналізованого напою, доводять до 25,00 см<sup>3</sup> 0,01 М розчином HNO<sub>3</sub>, перемішують і вимірюють оптичну густину при  $\lambda=520$  нм, l=1 см відносно Н<sub>2</sub>О на приладі КФК-3. Вміст EtMal знаходять за градувальним графіком. Результати наведені в таблиці.

Визначенню не заважають 1000-кратний надлишок Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>; 100-кратний надлишок NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, сахароза, сорбіт, ксиліт, маніт, ванілін.

### Висновки

Встановлено утворення різнолігандного комплексу в системі Fe(III)–КО–EtMal. Визначені оптимальні умови комплексоутворення у досліджуваній системі. Встановлено, що для зв'язування  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> заліза(III) у комплекс потрібні наступні умови: рН 1,5; концентрація етилмальтолу  $(0,1-1,0) \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>; концентрація ксиленолового оранжевого  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Результати визначення EtMal в безалкогольних напоях\* за пропонованою (А) і хроматографічною (Б) методиками (P=0,95, n=3)

| Об'єкт аналізу;  | Внесено EtMal, мкг | Знайдено EtMal, мкг (А) | S <sub>r</sub> | Знайдено EtMal, мкг (Б) | S <sub>r</sub> |
|--|--------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| Лимонад з березовим соком (з 5 см <sup>3</sup> вноситься 0,75 мкг EtMal) | 0,10               | 0,83±0,04               | 0,02           | 0,85±0,01               | 0,03           |
|  | 0,20               | 0,91±0,03               | 0,02           | 0,92±0,02               | 0,03           |
|  | 0,60               | 1,32±0,02               | 0,01           | 1,35±0,02               | 0,02           |
|  | 0,80               | 1,54±0,01               | 0,02           | 1,55±0,01               | 0,02           |
| Aquarelle. Вода з екстрактом ромашки та смаком маракуйї                  | 0,10               | 0,11±0,02               | 0,02           | 0,10±0,01               | 0,03           |
|  | 0,20               | 0,21±0,01               | 0,02           | 0,22±0,02               | 0,03           |
|  | 0,60               | 0,62±0,02               | 0,01           | 0,60±0,02               | 0,02           |
|  | 0,80               | 0,82±0,01               | 0,02           | 0,81±0,01               | 0,02           |

\* Примітка: Склад «Лимонаду з березовим соком»: загальний об'єм 1 дм<sup>3</sup>, березовий сік 800 см<sup>3</sup>, цукор 30 г, подрібнений лимон 30 г, кубики льоду 140 г, 0,15 мкг EtMal. Склад «Aquarelle. Води з екстрактом ромашки та смаком маракуйї»: загальний об'єм 500 см<sup>3</sup>, вода з природного джерела, фруктоза, екстракт ромашки 0,01%, екстракт м'яты, натуральний ароматизатор «Маракуйя», регулятор кислотності лимонна кислота, сіль 0,01 г.

Розглянутий хімізм комплексоутворення в системі Fe(III)–KO–EtMal. Встановлено наступне співвідношення компонентів у комплексі Fe(III):KO:EtMal=1:1:1.

На основі отриманих даних розроблено методика фотометричного визначення етилмальтолу в безалкогольних напоях. Методика передбачає селективне фотометричне визначення 0,15 мкг/см<sup>3</sup> EtMal. Розроблена нова методика спектрофотометричного визначення етилмальтолу в «Лимонаді з березовим соком» та «Aquarte. Воді з екстрактом ромашки та смаком маракуйї». Методика проста у виконанні, селективна, не потребує складної пробопідготовки. Чутливість пропонованої методики на порядок вища (характеризується величиною 0,15 мг/л), ніж методика, викладена в [4] (1,4 мг/л). Методика призначена для аналізу безбарвних безалкогольних напоїв.

## Список літератури

1. Антипова И.А., Муха С.А., Медведева С.А. Состав и стабильность комплексов мальтола с ионом Al(III) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т.13. – № 3. – С.379-383.
2. *Nonlinear-optical bis-(3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-onato) complexes of metals* / Sukhov B.G., Mukha S.A., Antipova I.A., Medvedeva S.A., Larina L.I., Grigorieva Yu.A., Illarionov A.I., Starchenko A.A., Chuvashv F.Yu., Trofimov B.A. // *Mendeleev Commun.* – 2007. – Vol.17. – P.154-155.
3. Синтез и свойства металлохелатов на основе природного  $\gamma$ -пирона–мальтоза / Муха С.А., Антипова И.А., Медведева С.А., Сараев В.В., Ларина Л.И., Цыренжапов А.В., Сухов Б.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т.15. – № 4. – С.457-466.
4. Ni Y., Wang Y., Kokot S. Simultaneous kinetic-spectrophotometric determination of maltol and ethyl maltol in food samples by using chemometrics // *Food Chem.* – 2008. – Vol.109. – P.431-438.
5. *Determining the microelement composition of poppy seeds using solid-phase spectrophotometry method* / Kostenko E.E., Butenko E.N., Golubeva M.A., Arseneva L.U. // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2018. – № 2 11(92). – P.23-28.
6. Костенко Є.Є., Бутенко О.М., Бондаренко М.О. Дослідження комплексоутворення Pb(II), Hg(II), Cd(II) з етилмальтолом метал-індикаторним методом // *Питання хімії та хім. технол.* – 2020. – № 5. – С.30-35.

## Photometric determination of ethyl maltol in the form of a mixed ligand complex with iron(III) and xylenol orange

E.E. Kostenko\*, V.N. Ischenko

National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine

\* e-mail: Kostenkoelizaveta@ukr.net

This work is devoted to the development of a new method of photometric determination of ethyl maltol (EtMal) in the form of a mixed ligand complex with iron(III) and xylenol orange (XO). The optimal conditions for the formation of a mixed ligand complex in the Fe(III)–XO–EtMal system have been established. The following conditions are required for the binding of  $2.0 \cdot 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> of iron(III) to the complex: pH 1.5, the concentration of ethyl maltol of  $(0.1-1.0) \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>, and the concentration of xylenol orange of  $2.0 \cdot 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>. The Beer's law is valid in the range of iron(III) concentrations of  $(0.2-2.0) \cdot 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> and in the range of EtMal concentrations of  $(0.1-1.0) \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>. The chemistry of complex formation in the Fe(III)–XO–EtMal system is considered. The following ratio of components in the Fe(III) complex was established: XO:EtMal=1:1:1. Based on the obtained data, a method of photometric determination of ethyl maltol in soft drinks has been developed. The method involves the selective photometric determination of 0.15  $\mu\text{g cm}^{-3}$  EtMal. The determination is not hindered by a 1000-fold excess of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, and Na<sup>+</sup>; and 100-multiple excess of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sucrose, sorbitol, xylitol, mannitol, and vanillin.

**Keywords:** ethyl maltol; complexation; metal; photometric determination; iron(III).

## References

1. Antipova IA, Mukha SA, Medvedeva SA. Al(III)–maltol complexes, structure and stability. *Chem Sustain Dev.* 2005; 13: 377-381.
2. Sukhov BG, Mukha SA, Antipova IA, Medvedeva SA, Larina LI, Grigorieva YA, et al. Nonlinear-optical bis-(3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-onato) complexes of metals. *Mendeleev Commun.* 2007; 17: 154-155. doi: 10.1016/j.mencom.2007.05.007.
3. Mukha SA, Antipova IA, Medvedeva SA, Saraev VV, Larina LI, Tsyrenzhapov AV, et al. Synthesis and properties of metal chelates based on natural  $\gamma$ -pyrone maltol. *Chem Sustain Dev.* 2007; 15: 448-458.
4. Ni Y, Wang Y, Kokot S. Simultaneous kinetic-spectrophotometric determination of maltol and ethyl maltol in food samples by using chemometrics. *Food Chem.* 2008; 109: 431-438. doi: 10.1016/j.foodchem.2007.12.036.
5. Kostenko E, Butenko E, Golubeva M, Arseneva L. Determining the microelement composition of poppy seeds using solid-phase spectrophotometry method. *East Eur J Enterprise Technol.* 2018; 2(11): 23-28. doi: 10.15587/1729-4061.2018.127419.
6. Kostenko EE, Butenko EN, Bondarenko MA. Investigation into complexation of Pb(II), Hg(II) and Cd(II) with ethyl maltol by complexometric indicator method. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2020; (5): 30-35. doi: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-30-35.

Надійшла до редакції 28.10.2021