

УДК 543.422:541.491:546.815:546.48:546.49

Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко, М.О. Бондаренко

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Pb(II), Hg(II), Cd(II) З ЕТИЛМАЛЬТОЛОМ МЕТАЛ-ІНДИКАТОРНИМ МЕТОДОМ

Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна

Дана робота присвячена вивченню комплексоутворення Pb(II), Hg(II) і Cd(II) з етилмальтолом (EtMal). Методом зсуву рівноваги з використанням металохромних індикаторів встановлено утворення комплексів із співвідношенням компонентів M:EtMal=1:1. Як критерій оцінювання відносної стійкості комплексів свинцю(II), ртуті(II), кадмію(II) з етилмальтолом використовували концентрацію ліганду (EtMal), яка необхідна для зменшення вихідного забарвлення розчину індикаторного комплексу наполовину, тобто для створення в системі певної рівноважної концентрації вільних іонів металу. Цю величину знаходили, вивчаючи рівновагу в системах порівняння: Cd-ксиленоловий оранжевий-C₂O₄²⁻; Pb-сульфоназо III-C₂O₄²⁻ та Hg-сульфоназо III-CH₃COO⁻, оскільки в літературі є відомості про стійкість комплексів кадмію і свинцю з оксалатом і ртуті з ацетатом. Визначено умовні константи стійкості комплексів: $\lg\beta_{Pb(EtMal)}=5,87\pm 0,28$, $\lg\beta_{Hg(EtMal)}=5,75\pm 0,13$, $\lg\beta_{Cd(EtMal)}=5,00\pm 0,18$. Встановлено, що стійкість комплексів Pb(II) і Cd(II) з EtMal більша, ніж з Mal. Це означає, що введення етильного радикала в молекулу мальтолу приводить до підвищення здатності Mal утворювати комплекси. Показано, що стійкість комплексів Pb(II) та Hg(II) з EtMal вища, ніж комплексу Cd(II). Отримана інформація необхідна для розробки нових методик спектрофотометричного визначення як етилмальтолу в різних харчових і косметичних продуктах, так і іонів металів, з якими EtMal утворює комплекси.

Ключові слова: етилмальтол, комплексоутворення, метал, метал-індикаторний метод, спектрофотометричне визначення.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-30-35

Вступ

Відомо, що мальтол (E 637) (схема 1) та його похідні (наприклад, етилмальтол) використовуються як ароматизатори та антиоксиданти у харчовій і косметичній промисловості, входять до складу фармацевтичних композицій (для лікування діабету, ожиріння, захворювань шкіри, профілактики процесів старіння, тощо).

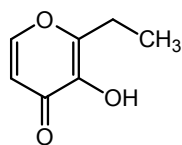


Схема 1. Будова молекули 3-гідрокси-2-метил-4-пірону (мальтолу)

Застосування етилмальтолу дозволяє покращити

аромат і підсилити смакові відтінки рідин, якими заправляються електронні цигарки. Етилмальтол також використовується для поліпшення смаку йогуртів, майонезу, соусів, мороженого та кисломолочних продуктів, при цьому продовжує їх термін зберігання. Досить широко застосовується етилмальтол і у виноробстві (для стабілізації смаку та аромату вина).

Етилмальтол – малотоксична речовина, що чинить бактерицидну дію та легко піддається метаболізму в організмі ссавців. Однак мальтол і етилмальтол можуть містити Pb, Cd, Hg, As (ГДК, мг/кг 5,0; 3,0; 3,0; 1,0, відповідно). Тому дослідження взаємодії Pb, Cd, Hg та інших іонів металів з етилмальтолом з метою наступної розробки нових методик визначення як токсичних металів, так і етилмальтолу є актуальною задачею.

Відомо, що мальтол утворює комплексні сполуки з багатьма іонами металів. В роботах [1–3] надані результати спектрофотометричного дослідження (у видимому та ІЧ-діапазонах) комплексоутворення в системах: Ca, Cu, Pb, Cd, Co, Ni, Zn, Cr, Bi, Al, Fe–мальтол.

У літературі відсутня інформація щодо вивчення комплексоутворення в системах Pb, Hg, Cd–етилмальтол метал-індикаторним методом, тому це стало метою нашої роботи.

Відомо, що цей метод дослідження дозволяє констатувати факт утворення безбарвних комплексів у розчині, визначити їх склад і стійкість. Він ґрунтується на руйнуванні комплексної сполуки, що поглинає світло, під дією лігандів, що додаються, внаслідок чого, оптична густина розчину зменшується, що дає можливість вивчати безбарвні комплекси у видимій області спектру. Цей метод є непрямим фотометричним методом дослідження.

Часто вивчення безбарвних комплексів в розчині прямими методами неможливе. Наприклад, електрохімічні (потенціометричний і полярографічний) можуть бути непридатними, внаслідок відсутності оборотних електродів.

В низці випадків комплекси поглинають світло в далекій ультрафіолетовій зоні, причому смуги поглинання комплексу і реагенту співпадають, що унеможливує спектрофотометричне вивчення безбарвних комплексів відомими методами.

Суттєво також, що в умовах виконання експерименту в метал-індикаторному методі завжди є значний надлишок комплексоутворюючих реагентів. Внаслідок цього процеси гідролізу та гідролітичної полімеризації, що зазвичай сильно ускладнюють вивчення комплексоутворення у розчині, наразі не мають істотного значення.

Крім константи стійкості, критерієм оцінювання стійкості комплексів металів з різними лігандами є концентрація останніх, яка необхідна для послаблення забарвлення індикаторної системи до певної величини. Тому, вводиться абсолютна характеристика рівноваги – концентрація вільних іонів металу $[M^{+i}]_{\text{вільн}}$, що знаходяться в рівновазі з комплексоутворюючими реагентами. Для окремої системи іон металу–барвник–ліганд отримана величина є певною константою, яка дозволяє оцінити стійкість безбарвних комплексів, що утворюються [4–6].

Експериментальна частина

Реагенти

Вихідні 0,1 моль/дм³ розчини солей Pb(II),

Hg(II), Cd(II) готували розчиненням наважок: Cd⁰ (“ос.ч.”) у 1,0 моль/дм³ H₂SO₄ та Pb(NO₃)₂ і Hg(NO₃)₂·0,5 H₂O (“х.ч.”) у 0,1 моль/дм³ HNO₃ [4,5]. Стандартизацію проводили: комплексонометрично (Pb) [4,5] та меркуриметрично (Hg) [4,5].

В роботі використовували водні розчини металохромних індикаторів (10⁻³ моль/дм³): ксиленолового оранжевого (КО), “ч.д.а.” (Chemapol) та сульфоназо III (СФАЗ), “ч.д.а.” (Merk). Використовували також розчини HNO₃, H₂SO₄, уротропін (“х.ч.”). Вихідні 1,0 моль/дм³ розчини готували розведенням концентрованих розчинів. Воду очищали, як описано в роботах [4,5].

0,1 моль/дм³ водний розчин етилмальтолу (EtMal) готували розчиненням точної наважки препарату (х.ч.) у воді. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед виконанням експерименту. рН розчинів задавали за допомогою розведених розчинів HNO₃ і уротропіну кристалічного.

Дослідження комплексоутворення Pb(II), Hg(II), Cd(II) з EtMal, метал-індикаторним методом

Взаємодію в досліджуваних системах схематично можна надати наступним чином:



Константа рівноваги цієї реакції:

$$K_p = \frac{[M(\text{EtMal})_n] \cdot [\text{Ind}]}{[M \cdot \text{Ind}] \cdot [\text{EtMal}]^n} \quad (2)$$

після логарифмування та нескладних перетворень отримує наступний вигляд:

$$\lg \frac{[M(\text{EtMal})_n] \cdot [\text{Ind}]}{[M \cdot \text{Ind}]} - n \lg [\text{EtMal}] + \text{const} = 0. \quad (3)$$

Якщо побудувати графік, де на осі ординат відкласти значення $-\lg \frac{[M(\text{EtMal})_n] \cdot [\text{Ind}]}{[M \cdot \text{Ind}]}$, а на осі абсцис $-\lg [\text{EtMal}]$, то тангенс кута нахилу буде відповідати числу n в рівнянні (1). Величини, що входять до виразу (3), знаходили наступним чином. Концентрацію комплексу M·Ind

встановлювали фотометрично, що дозволяє розрахувати концентрацію комплексу металу з EtMal у вигляді різниці $[M(\text{EtMal})_n] = C_M - [M \cdot \text{Ind}]$ та рівноважну концентрацію Ind: $[\text{Ind}] = C_{\text{Ind}} - [M \cdot \text{Ind}]$.

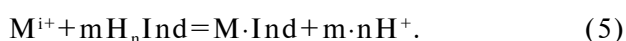
Далі умовні константи рівноваги реакцій утворення комплексів металів з препаратом були визначені наступним чином. Загальна константа стійкості комплексу $M(\text{EtMal})_n^{+i-n}$ має вигляд:

$$\beta = K_p \frac{[M(\text{EtMal})_n^{+i-n}]}{[M^{+i}] \cdot [\text{EtMal}]^n} \quad (4)$$

Щоб знайти величину цієї константи, вивчали світлопоглинання серії розчинів зі сталою концентрацією забарвленого комплексу $M \cdot \text{Ind}$ та змінною концентрацією EtMal.

Для знаходження концентрації вільних іонів металу спочатку вивчали зсув рівноваги в системах порівняння, оскільки в літературі є надійні дані щодо констант нестійкості оксалатних та ацетатних комплексів досліджуваних металів [6]. Можна показати, що концентрація вільних іонів металів при однакових значеннях світлопоглинання для систем $\text{Cd} \cdot \text{KO} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; $\text{Pb} \cdot \text{CFAZ} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ та $\text{Hg} \cdot \text{CFAZ} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ і $M \cdot \text{Ind} - \text{EtMal}$ однакова.

Рівновагу між іонами металу та Ind можна схематично надати рівнянням



Константа цієї рівноваги дорівнює

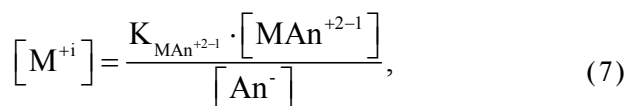
$$K_p = \frac{[M \cdot \text{Ind}] \cdot [H^+]^{mn}}{[M^{+i}] \cdot [H_n \text{Ind}]^m} \quad (6)$$

При сталому значенні рН відношення $\frac{[M \cdot \text{Ind}]}{[M^{+i}] \cdot [H_n \text{Ind}]^m}$ також стає. Забарвлення розчинів обумовлено відношенням концентрацій індикаторних комплексів та вільного барвника

$\frac{[M \cdot \text{Ind}]}{[H_n \text{Ind}]}$. Тому всі розчини індикаторних комплексів, які мають в присутності будь-яких сторонніх лігандів при сталому рН однакове забарвлення, повинні мати однакову концентрацію

вільних іонів металу.

Якщо до забарвленого розчину індикаторного комплексу $M \cdot \text{Ind}$ додавати оксалат або ацетат натрію, забарвлення індикаторної системи послаблюється, оскільки оксалат і ацетат зв'язують метали у безбарвні комплекси:



де $[M(\text{An})_n] = C_M - [M \cdot \text{Ind}]$.

Концентрацію іонів $[\text{An}]$ обчислювали, враховуючи константи дисоціації кислот. На підставі отриманих даних будували графіки залежності $A = f([M^{+i}])$ та графічною інтерполяцією визначали концентрацію вільних іонів металів для систем $M \cdot \text{Ind} - \text{EtMal}$.

Рівноважну концентрацію EtMal визначали як різницю: $[\text{EtMal}]_{\text{ривн}} = C_{\text{EtMal}} - [M(\text{EtMal})_n^{+i-n}]$ та аналогічно $[M(\text{EtMal})_n^{+i-n}] = C_M - [M \cdot \text{Ind}]$. Концентрацію $[M \cdot \text{Ind}]$ знаходили фотометрично.

Як критерій оцінки відносної стійкості комплексів свинцю(II), ртуті(II), кадмію(II) з етилмальтолом використовували концентрацію ліганду (тобто EtMal), яка необхідна для послаблення вихідного забарвлення розчину індикаторного комплексу наполовину, тобто для створення в системі певної рівноважної концентрації вільних іонів металу ($[M^{+i}]_{\text{вільн}} = n \cdot 10^{-m}$ моль/дм³). Останню величину знаходили, вивчаючи рівновагу в системах порівняння, оскільки в літературі є відомості про стійкість комплексів кадмію та свинцю з оксалатом і ртуті з ацетатом [6]. У даному випадку це були такі системи: кадмій-кислениловий оранжевий-оксалат; свинець-сульфоназо-оксалат; ртуть-сульфоназо-ацетат.

Використані індикаторні системи (Pb(II), Hg(II)-CFAZ та Cd(II)-KO) мають наступні властивості: забарвлення комплексів розгортається практично миттєво і стійке протягом декількох діб. Комплекси Pb(II), Hg(II), Cd(II)-CFAZ(KO) у досліджуваних умовах мають сталий склад, забарвлення їх змінюється в залежності від дії EtMal та деяких інших лігандів, зокрема оксалату та ацетату натрію [6]. Основні характеристики та умови утворення комплексів Pb(II) та Hg(II) зі CFAZ наступні: $\lambda_{\text{опт}} = 640 - 660$ нм; рН 2,5-4,0, $\varepsilon = 48000$. Для повного зв'язування металів у комплекс необхідний чотирікратний надлишок CFAZ, що враховували у

подальших дослідженнях [6]. Основні характеристики та умови утворення комплексу Cd(II) з КО: $\lambda_{\text{опт}}=580$ нм; рН 4,0–6,0, $\epsilon=4250$. Для повного зв'язування кадмію в комплекс необхідний двократний надлишок КО [6].

Апаратура

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

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені графіки залежностей світлопоглинання від концентрації EtMal. Звідси графічною інтерполяцією визначали концентрації EtMal, що необхідні для створення в системах рівноважних концентрацій іонів металів, які не пов'язані в комплекс.

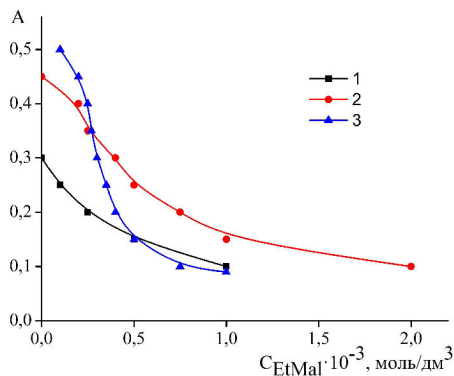


Рис. 1. Залежності світлопоглинання індикаторних комплексів Pb(II) та Hg(II) з СФА3 (1,2), Cd(II) з КО (3) від C_{EtMal} . ($C_{\text{Hg,Pb}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{СФА3}}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, 0,01 М HNO₃, $\lambda_{\text{опт}}=660$ нм, $l=0,1$ см, контрольна проба – H₂O; $C_{\text{Cd}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{КО}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, рН 5, $\lambda_{\text{опт}}=580$ нм, $l=1$ см, контрольна проба – H₂O)

Вивчення залежності послаблення світлопоглинання розчину комплексу М·Ind від концентрації EtMal, що додається, дозволило обчислити ступінь цього впливу, тобто коефіцієнт n в рівнянні (1). Результати наведені на рис. 2 (криві 1, 2 і 3), з якого видно, що $\text{tg}\alpha=1$, що свідчить про утворення в даних умовах комплексів зі співвідношенням компонентів М:EtMal=1:1.

На рис. 2 (крива 4), як приклад, наведені дані про склад оксалатного комплексу свинцю в умовах рівноваги з СФА3. З наведених даних видно, що тангенс кута нахилу дорівнює 1, що

свідчить про утворення комплексу із співвідношенням компонентів $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-}=1:1$. Аналогічні результати були отримані для комплексів Hg^{2+} з CH_3COO^- і Cd^{2+} з $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, що було враховано при обчисленні $[\text{M}^{i+}]$ за формулою (7).

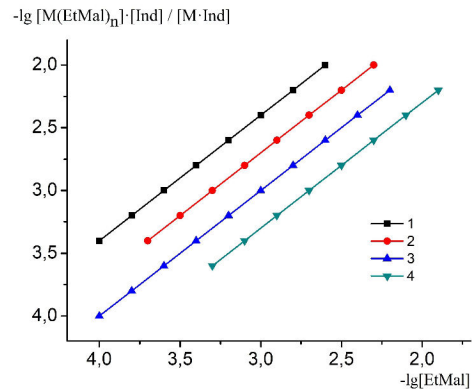


Рис. 2. Встановлення складу комплексів М–Ind–EtMal та Pb–СФА3–C₂O₄²⁻ методом зсуву рівноваги: 1 – Cd–КО–EtMal; 2 – Pb–СФА3–EtMal; 3 – Hg–СФА3–EtMal; 4 – Pb–СФА3–C₂O₄²⁻. ($C_{\text{Cd}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{КО}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; рН 5,8, $\lambda_{\text{опт}}=580$ нм, $l=1$ см, контрольна проба – H₂O; $C_{\text{Hg,Pb}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{СФА3}}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, 0,01 М HNO₃, $\lambda_{\text{опт}}=660$ нм, $l=0,1$ см, контрольна проба – H₂O)

На рис. 3 надані графіки залежності $A=f([\text{M}^{i+}])$, за якими графічною інтерполяцією визначали концентрацію вільних іонів металів для систем М·Ind–EtMal.

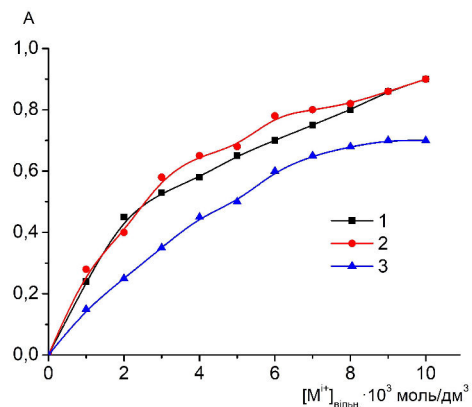
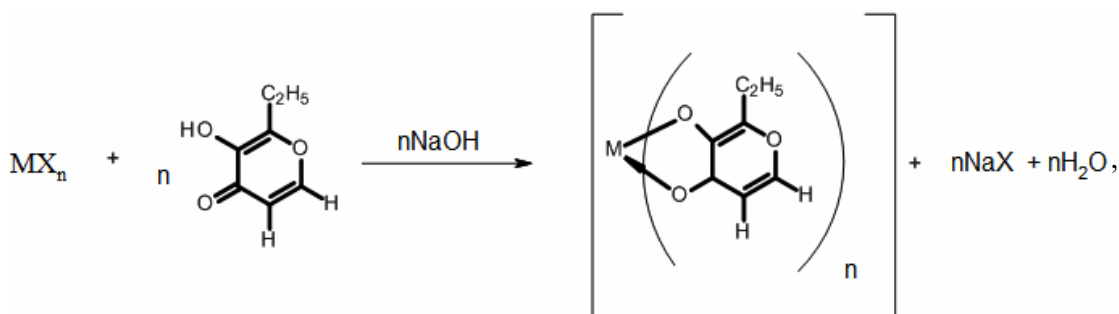


Рис. 3. Залежність $A=f([\text{M}^{i+}]_{\text{вільн}})$ для систем Pb–СФА3–C₂O₄²⁻ (1); Hg–СФА3–CH₃COO⁻ (2); Cd–КО–C₂O₄²⁻ (3)

Результати, оброблені за методом математичної статистики, наведені в таблиці.

Результати вивчення комплексоутворення іонів металів з етилмальтолом
($P=0,99$; $n=8-13$; $C_{\text{КО}}=4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $\text{pH } 5,8$; $C_{\text{Pb,Hg}}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{Cd}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³,
 $C_{\text{СФАЗ}}=2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{pH } 3,0$; $M:R=1:1$)

Досліджувана система	Концентрація препарату, що необхідна для створення в системі $[M^{i+}]_{\text{вільн}}=n \cdot 10^m$, М	$[M^{i+}]_{\text{вільн}}=n \cdot 10^m$, М	Умовна константа рівноваги, $\lg K_p$
Pb–EtMal	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$5,87 \pm 0,28$
Hg–EtMal	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$5,75 \pm 0,13$
Cd–EtMal	$0,50 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$5,00 \pm 0,18$



де $X = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$

Схема 2

Враховуючи вищевикладене, склад комплексів і дані літератури [1–3], можна очікувати, що координація $M(\text{II})$ буде здійснюватися аналогічно комплексоутворенню в системах з мальтолом (схема 2).

Наявність в молекулі етилмальтолу двох O -вмісних функціонально-активних угруповань у 3 та 4 положенні гетерокільця дозволяє отримувати на його основі різні металокомплексні сполуки, в яких кожен бідентатний ліганд етилмальтолу, займаючи два координаційних місця біля центрального іону, утворює п'ятичленний цикл.

Взаємодія етилмальтолу (EtMal) з іоном металу (M) відбувається за рахунок електродонорних властивостей карбонільного кисню, тоді як OH -група бере участь у координації по δ -типу, тобто утворенню хелату повинно передувати депротонування молекули HEtMal по зв'язку $\text{O}-\text{H}$ з утворенням однозарядного етилмальтолатного аніону. У зв'язку з цим реакцію проводили при $\text{pH} \sim 6$, що сприяло іонізації гідроксигрупи, а також дозволило нейтралізувати кислоту, що виділяється, і це призводило до зсуву рівноваги в бік утворення комплексу.

Стійкість комплексів $\text{Pb}(\text{II})$ та $\text{Cd}(\text{II})$ з етилмальтолом вища, ніж з мальтолом [1–3]. Тобто введення етильного радикала, в молекулу мальтолу підсилює комплексоутворюючі властивості EtMal.

Досліджувані метали за стійкістю комплексів з EtMal можна розташувати в ряд: $\text{Pb}(\text{II}) > \text{Hg}(\text{II}) > \text{Cd}(\text{II})$. Подібна залежність збігається з даними літератури щодо стійкості комплексних сполук досліджуваних металів з O -, N -, S -вмісними органічними комплексоутворюючими органічними реагентами. Це свідчить про достовірність отриманих результатів.

Отримані результати свідчать про можливість ефективного використання етилмальтолу не тільки як харчової добавки, а і аналітичного реагенту, що буде використаний для розробки нових методик спектрофотометричного визначення як EtMal, так і металів, з якими він утворює комплексні сполуки.

Висновки

Вперше за допомогою метал-індикаторного методу досліджено комплексоутворення іонів таких токсичних металів ($\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$) з етилмальтолом. Отримані кількісні характеристики складу і стійкості досліджених комплексних сполук. Показано, що стійкість комплексів $\text{Pb}(\text{II})$ та $\text{Cd}(\text{II})$ з етилмальтолом вища, ніж з мальтолом. Розглянутий хімізм взаємодії іонів досліджуваних металів з EtMal. Отримані результати потрібні для подальших досліджень комплексоутворення у різнолігандних системах $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ –EtMal–металохромний індикатор, які необхідні для розробки нових

методик визначення іонів токсичних металів у різних об'єктах.

Показано, що введення алкільного радикала етилу в молекулу мальтолу супроводжується покращенням здатності формувати комплекси.

Здійснені дослідження потрібні для розробки нової методики спектрофотометричного визначення етилмальтолу в харчових та косметичних об'єктах, оскільки стандартна методика із застосуванням методу вискоефективної рідинної хроматографії складна з трудомісткою пробопідготовкою.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Antipova I.A., Mukha S.A., Medvedeva S.A. Al(III)-maltol complexes, structure and stability // *Chem. Sustainable Dev.* – 2005. – Vol.13. – No. 3. – P.377-381.

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. *Synthesis and properties of metal chelates based on natural γ -pyrone maltol* / Mukha S.A., Antipova I.A., Medvedeva S.A., Saraev V.V., Larina L.I., Tsyrenzhapov A.V., Sukhov B.G. // *Chem. Sustainable Dev.* – 2007. – Vol.15. – No. 4. – P.448-458.

4. *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. – No. 11(92). – P.23-28.

5. *The use of sulphophtalein dyes immobilized on anionite AB-17 \times 8 to determine the contents of Pb(II), Cu(II), Hg(II) and Zn(II) in liquid medium* / Kostenko E., Melnyk L., Matko S., Malovanyy M. // *Chem. Chem. Technol.* – 2017. – Vol.11. – No. 1. – P.117-124.

6. *Костенко Є.Є., Бутенко О.М. Вивчення комплексоутворення Pb(II), Cd(II), Hg(II) з амінокислотами для прогнозування протекторних властивостей харчових продуктів* // *Наукові праці НУХТ.* – 2012. – № 44. – С.85-91.

Надійшла до редакції 09.04.2020

INVESTIGATION INTO COMPLEXATION OF Pb(II), Hg(II) AND Cd(II) WITH ETHYL MALTOL BY COMPLEXOMETRIC INDICATOR METHOD

E.E. Kostenko *, E.N. Butenko, M.A. Bondarenko

National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine

* e-mail: Kostenkoelizaveta@ukr.net

This work was devoted to the study of the complexation of Pb(II), Hg(II) and Cd(II) with ethyl maltol (EtMal). Formation of complexes with the following ratio of components M:EtMal=1:1 was established by the method of equilibrium shift using metallochromic indicators. The concentration of ligand (EtMal) was used as a criterion for assessing the relative stability of the complexes of lead(II), mercury(II) and cadmium(II) with ethyl maltol, which is necessary to reduce the output color of the solution of the indicator complex by half, that is to create a certain equilibrium concentration of free metal ions in the system. This value was determined by studying the equilibrium in comparison systems Cd-xylene orange-C₂O₄²⁻; Pb-sulfonazo III-C₂O₄²⁻ and Hg-sulfonazo III-CH₃COO⁻, since there are reference data on the stability of oxalate complexes of cadmium and lead as well as acetate complexes of mercury. The conditional stability constants of the complexes were established as follows: lg $\beta_{Pb(EtMal)}$ =5.87 \pm 0.28, lg $\beta_{Hg(EtMal)}$ =5.75 \pm 0.13 and lg $\beta_{Cd(EtMal)}$ =5.00 \pm 0.18. It was found that the stability of complexes of Pb(II) and Cd(II) with EtMal is higher than with Mal. This means that the introduction of an ethyl radical into the maltol molecule promotes the formation of complex compounds. It was shown that the stability of the complexes of Pb(II) and Hg(II) with EtMal is higher than that of the Cd(II) complex. The information obtained can be used to develop new spectrophotometric methods for the determination of ethyl maltol in different food and cosmetic products as well as metal ions which form complexes with EtMal.

Keywords: ethyl maltol; complexation; metals; complexometric indicator method; spectrophotometric determination.

REFERENCES

1. Antipova I.A., Mukha S.A., Medvedeva S.A. Al(III)-maltol complexes, structure and stability. *Chemistry for Sustainable Development*, 2005, vol. 13, no. 3, pp. 377-381.

2. 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. Nonlinear-optical bis(3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-onato) complexes of metals. *Mendeleev Communications*, 2007, vol. 17, pp. 154-155.

3. Mukha S.A., Antipova I.A., Medvedeva S.A., Saraev V.V., Larina L.I., Tsyrenzhapov A.V., Sukhov B.G. Synthesis and properties of metal chelates based on natural γ -pyrone maltol. *Chemistry for Sustainable Development*, 2007, vol. 15, no. 4, pp. 448-458.

4. Kostenko E.E., Butenko E.N, Golubeva M.A., Arseneva L.U. Determining the microelement composition of poppy seeds using solid-phase spectrophotometry method. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, 2018, no. 11(92), pp. 23-28.

5. Kostenko E., Melnyk L., Matko S., Malovanyy M. The use of sulphophtalein dyes immobilized on anionite AB-17 \times 8 to determine the contents of Pb(II), Cu(II), Hg(II) and Zn(II) in liquid medium. *Chemistry & Chemical Technology*, 2017, vol. 11, pp. 117-124.

6. Kostenko E.E., Butenko O.M. Vyvchenn'ya kompleksoutvorenn'ya Pb(II), Cd(II), Hg(II) z aminokyslotamy dl'ya prognozuvann'ya protektoynykh vlastyvoitei kharchovykh produktiv [The study of complexation of Pb(II), Cd(II), Hg(II) with amino acids for predicting the protective properties of food]. *Naukovi Pratsi NUKhT*, 2012, no. 44, pp. 85-91. (in Ukrainian).