

УДК 543.554.6

Ж. О. Кормош – кандидат хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Т. І. Савчук – провідний фахівець кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Ю. Я. Хінцінський – заступник начальника випробувального центру ДП “Волиньстандартметрологія”;

Т. М. Левкова – студентка IV курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;

К. А. Місюра – студентка IV курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. О. Семенака – студент IV курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки

I_3^- -селективний потенціометричний сенсор на основі іонного асоціату нейтрального червоного

Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії та екотехнологій ВНУ ім. Лесі Українки

Створено пластифікований I_3^- -селективний сенсор, що містить як електродоактивну речовину іонний асоціат трийодиду нейтрального червоного. Робочий інтервал рН сенсора – 2–12; інтервал лінійності електродної функції – $9 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна – 50–59 мВ/рС. Розроблений сенсор апробовано при потенціометричному титруванні йодидів у фармацевтичних препаратах.

Ключові слова: трийодидний сенсор, іонний асоціат, потенціометрія.

Кормош Ж. А., Савчук Т. И., Хинцинский Ю. Я., Левкова Т. М., Мисюра К. А., Семенака О. О. I_3^- -селективный потенциометрический сенсор на основе ионного ассоциата нейтрального красного.

Разработан пластифицированный I_3^- -селективный сенсор, который содержит как электродоактивное вещество – трииодида нейтрального красного. Рабочий интервал рН 2–12; интервал линейности электродной функции – $9 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна – 50–59 мВ/рС. Разработанный сенсор апробирован при потенциометрическом титровании иодидов в фармацевтических препаратах.

Ключевые слова: трийодидный сенсор, ионный ассоциат, потенциометрия.

Kormosh Zh. O., Savchuk T. I., Khincinskiy Yu. Ya., Levkova T. M., Misura K. A., Semenaka O. O. Triiodide-selective Electrode on the Basis of Ionic Associate of Neutral Red Triiodide.

The I_3^- -selective electrode-sensor with ionic associates of neutral red triiodide as electrode-active substance were developed. The pH working range is 2–12. The linearity ranges of the electrode function are $9 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l, the electrode function slopes are 50–59 mV/decade. The efficiency of the use of sensor for the iodide determination was shown by potentiometric titration methods.

Key words: triiodide-sensor, ionic associates, potentiometri.

Постановка наукової проблеми та її значення. Розвиток компонентного аналізу на сучасному етапі є актуальним завданням сучасної аналітичної хімії і головним у дослідженні хімічного складу об'єктів навколишнього середовища, біологічних об'єктів та фармацевтичних препаратах. Йод – життєво необхідний мікроелемент, який в організмі людини є у щитоподібній залозі та крові. Його дефіцит позначається на працездатності та розумових здібностях людини. Йод відносять до елементів, що мають різні ступені окислення та хімічні форми, які існують у водних розчинах. Визначення певної форми Йоду може бути актуальним для аналізу в різних об'єктах. Для забезпечення оптимального вмісту Йоду в організмі людини, для профілактики рекомендують вживати препарати,

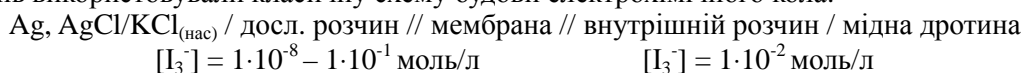
що містять Йод. У зв'язку з цим зростає інтерес до чутливих, експресних та надійних методик визначення Йоду і його сполук у фармацевтичних препаратах [1–2].

Розв'язати це завдання може потенціометрія з використанням сенсорів на основі іонних асоціатів (ІА) основних барвників, які мають добрі експлуатаційні та метрологічні характеристики і можуть бути рекомендовані як електродоактивні речовини для розробки нових потенціометричних сенсорів для широкого кола аніонів, зокрема різних форм Йоду [3–7].

Метою нашої роботи є розробка потенціометричного сенсору на основі іонного асоціату – трийодиду нейтрального червоного (НЧ).

Експериментальна частина. Для виконання експерименту готували вихідний стандартний розчин I_3^- з концентрацією $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Для цього точну наважку йоду розчиняли у 0,25 моль/л розчині KI. Робочі розчини I_3^- -іонів $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували послідовним розведенням вихідного розчину у 0,25 моль/л розчині KI у день експерименту. Іонну силу підтримували 0,25 моль/л розчином KI. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [8] із відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично зі скляним електродом.

Потенціометричне вимірювання проводили на іономірі И-160.М (похибка вимірювання $\pm 1,0$ мВ); як електрод порівняння застосовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1М 3 при температурі 25,0 °С. Під час вимірювань використовували класичну схему будови електрохімічного кола:



Для моделювання складу мембрани як матрицю використовували ПВХ; досліджено мембрани, пластифіковані дибутилфталатом (ДФБ), диоктилфталатом (ДФО), динонілфталатом (ДФН), дибутилсебаценатом (ДФС), трикрезилфосфатом (ТКФ).

ІА синтезовано за такою методикою: спочатку приготували 10^{-2} моль/л розчини НЧ і I_3^- . Тоді по краплях, при постійному перемішуванні, до розчину барвника додавали розчин I_3^- і суміш залишали при кімнатній температурі до наступного дня для відстоювання. Осад, що випав, фільтрували та декілька раз промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили при кімнатній температурі на повітрі протягом 48 год.

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [9, 10]. Зважували 0,2 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ІА (електродоактивної речовини – ЕАР) (щоб концентрація складала 5–15 % від загальної маси мембрани), а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього вводили певну кількість пластифікатора (ДФБ, ДФО, ДФС, ТКФ, ДФН), 0,6 мл розчинника пластифікатора (циклогексанону або тетрагідрофурану). Отриманий розчин переносили в форму (кілець діаметром 1,7 см), попередньо приклеєну до скляної пластини, і сушили на повітрі протягом 2–4 діб. Ступінь гомогенізації мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі “LEICAVMHTAUTO”.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Важливим фактором, що впливає на основні електрохімічні характеристики (ОХЕ) в системі, є вплив природи пластифікатора. З літератури [11] відомо, що як пластифікатор найчастіше використовували нітробензен та його гомологи. Крім того, відомі спроби успішного використання пластифікаторів для ІСЕ – естери фталевої кислоти. Ми використали як пластифікатор похідні фталевої кислоти: ТКФ, ДФС, ДФО, ДФН, ДБФ. Вміст пластифікатора складав 65 %, а іонну силу розчинів підтримували 0,2 моль/л розчином KI при рН = 7.

На таблиці 1 показано, що найкращими пластифікаторами є ТКФ та ДФН, ДФО, оскільки крутизна електродної функції відповідає теоретичному значенню Нерстівської функції і становить 59 мВ/рС, а чутливість досягає порядку $n \cdot 10^{-5}$. Менш вдалим пластифікатором виявився ДФС, бо сенсори, пластифіковані ним, мають дещо гірші електродні характеристики: межа виявлення становить $3,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л з кутом нахилу 51 мВ/рС.

Таблиця 1

Вплив природи пластифікатора на основні електрохімічні характеристики ІСЕ

Пластифікатор, %	S, мВ/рС	a, моль/л	C _{min} , моль/л
ДФО, 65	57 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
ДФБ, 65	50 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
ДФС, 65	51 ± 1	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$

ТКФ, 65	59 ± 1	9·10 ⁻⁵ – 1·10 ⁻¹	6,3·10 ⁻⁵
ДНФ, 65	59 ± 1	1·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻¹	6,9·10 ⁻⁴

Досліджено також вплив вмісту самого пластифікатора на крутизну електродної функції, її лінійність та межу виявлення. Кількість пластифікатора для виготовлення мембран змінювали в межах 35–65 % стосовно кількості внесеного ПВХ, а вміст ЕАР складав 10 %. Найвища чутливість при вмістах пластифікатора 45–65 % $n \cdot 10^{-4}$ крутизна відповідає теоретичному значенню, як показано на таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив вмісту пластифікатора на основні електрохімічні характеристики сенсорів

Пластифікатор, %	S, мВ/рС	a, моль/л	C _{min} , моль/л
ДНФ, 35	50 ± 1	1·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻¹	3,2·10 ⁻⁴
ДНФ, 45	56 ± 1	1·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻¹	6,7·10 ⁻⁴
ДНФ, 55	58 ± 1	1·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻¹	5,7·10 ⁻⁴
ДНФ, 65	59 ± 1	1·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻¹	6,9·10 ⁻⁴

Установлено, що на електродні характеристики I₃⁻ сенсорів практично не впливають Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, K⁺, тартаг-, цитрат-, бензоат-, саліцилат-, оксалат-, фталат-іони, глюкоза, гліцин, гістидин, аспірин, значні кількості SCN⁻, ClO₄⁻ іонів та інші. Потенціал розроблених сенсорів є сталим у межах рН 2–12, що показано на рисунку 1.

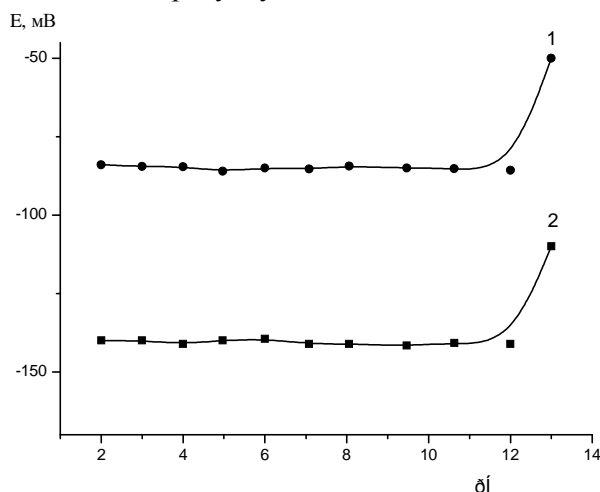


Рис. 1. Вплив рН на електродний потенціал мембрани;
 1 – рС(I₃⁻) = 2, 2 – рС(I₃⁻) = 3 (10 % ІА (НЧ⁺)(I₃⁻)); 65 % ТКФ; 0,2 М КІ

Під час дослідження часу відклику трийодидного сенсора доведено, що потенціал встановлювався за 2–3 с для розчинів із концентрацією трийодиду 10⁻⁴–10⁻¹ моль/л і 5–7 с – для розчинів із концентрацією трийодиду 10⁻⁸ – 10⁻⁵ моль/л. Потенціал сенсора залишався постійним протягом 5–7 хв.

Час існування сенсора визначається частотою його використання. Встановлено, що час життя трийодидних сенсорів становить у середньому 5,0–8,5 місяців від дня його виготовлення.

Розроблений нами трийодидний сенсор можна використовувати для визначення йодидів у фармацевтичних препаратах методом потенціометричного титрування. Зокрема, у таблетках йод-актив, йодомарин та антиструмін, які вживають при дефіциті Йоду в організмі. Такий сенсор складається з 10 % ІА трийодиду та ОБ НЧ, 65 % пластифікатора ТКФ.

Таблиця 3

Результати визначення вмісту йодидів у фармацевтичних препаратах (n = 5; P = 0,95)

Назва і виробник	Склад	Регламентований вміст, мг	Знайдено потенціометрично	Знайдено за ДСТУ № 4307:2004
			Метрологічні характеристики	Метрологічні характеристики
“Йод-актив”, ООПФ	Калій йодид, молоко сухе обезжирене, лактози	50,00	$\bar{X} = 49,14$ S = 0,4349	$\bar{X} = 52,75$ S = 0,6598

“Фармаком”	моногідрат, йод казеїн, кальція стеарат		$S_r = \pm 0,008839$ $\Delta X = \pm 0,03$ $\varepsilon = 1,72 \%$	$S_r = \pm 0,01251$ $\Delta X = \pm 0,54$ $\varepsilon = 4,41 \%$
“Антиструмін”, ЗАТ фармацевтична фірма, Дарниця	Калій йодид, натрію тіосульфат, целюлоза, мікрокристалічний лактози моногідрат, магнію стеарат	100,00	$\bar{X} = 99,68$ $S = 0,09632$ $S_r = \pm 0,000966$ $\Delta X = \pm 0,12$ $\varepsilon = 0,32 \%$	$\bar{X} = 101,79$ $S = 0,3298$ $S_r = \pm 0,003240$ $\Delta X = \pm 0,47$ $\varepsilon = 1,79 \%$
“Йодомарин”, BERLIN-CHEMIE AG (MEMARINI GROUP), Німеччина	Калій йодид, лактоза моногідрат, магнію карбонат основний, желатин, карбоксиметил крохмалю натрієва сіль, кремній діоксид колоїдний, магнію стеарат	200,00	$\bar{X} = 198,84$ $S = 0,2021$ $S_r = \pm 0,001016$ $\Delta X = \pm 0,25$ $\varepsilon = 0,58 \%$	$\bar{X} = 201,67$ $S = 0,3827$ $S_r = \pm 0,001898$ $\Delta X = \pm 0,48$ $\varepsilon = 0,86 \%$

Досліджені фармацевтичні препарати були у вигляді таблеток. Таблетки “Йод-актив”, “Йодомарин” або “Антиструмін” розтирали в агатовій ступці до порошкоподібного стану, зважували і розчиняли у 25 мл бідистильованої води. Кількісно переносили у колбу ємністю 50 мл і доводили бідистильованою водою до мітки. Відбирали аліквотну частину приготуєних розчинів у стакан, додавали 4 мл 0,1 моль/л розчину NaOH, 5 мл 0,1 моль/л $KMnO_4$ та 1,5 мл сульфатної кислоти і підігрівали до температури 80 °С. Надлишок калій перманганату руйнували, додаючи 5 мл оксалатної кислоти при перемішуванні.

Після охолодження розчину до кімнатної температури додавали 10 мл свіжоприготовленого KI і опускали електроди. Розроблений нами трийодидний сенсор використовували як індикаторний електрод, а як електрод порівняння – аргентум хлоридний електрод. Титрантом слугував $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин натрій тіосульфату.

Методом порівнянь був метод визначення масової частки йодид-іона в продукті, йодованому калій йодидом ДСТУ № 4307:2004 [12]. Метод базується на окисненні йодидів калій перманганатом. Надлишок калій перманганату відновлюється оксалатною кислотою, а виділений Йод титрується розчином натрій тіосульфатом. Індикатором слугував розчин крохмалю. Результати визначення йодидів у фармпрепаратах занесено до таблиці 3.

Висновки. Розроблено та досліджено умови роботи сенсора на основі іонного асоціату – трийодиду нейтрального червоного. Встановлено вплив складу мембран та різних факторів на хіміко-аналітичні характеристики сенсора. Розроблений сенсор апробовано при потенціометричному визначенні йодид-іонів у фармацевтичних препаратах.

Література

1. Дрозд А. В. Спектрофотометрическое определение иодата и периодата при совместном присутствии / А. В. Дрозд, Т. С. Тишаква // Вісн. Харк. нац. ун-ту. – 2010. – Т. 18. – № 41. – С. 101–106.
2. Запорожець О. А. Спектрофотометричне визначення йодатів у кухонній солі N, N-діетиланіліном / О. А. Запорожець, О. С. Погребняк, М. М. Візір // Вопр. хімії і хімічної технології. – 2009. – № 6. – С. 77–83.
3. Bazel Ya. R. Ionophores based on cationic dye-containing ion pairs and their use in ion-selective electrodes / Ya. R. Bazel // J. Anal. Chem. – 2002. – Vol. 57, № 12. – P. 1066–1071.
4. Базель Я. Р. Новий аурум-селективний електрод з пластифікованою мембраною / Я. Р. Базель, Б. М. Ломага, Т. О. Кулаков // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72, № 6. – С. 98–101.
5. Kormosh Zh. Potentiometric determination of diclofenac in pharmaceutical formulation by membrane electrode based on ion associate with base dye / Zh. Kormosh, I. Hunka, Ya. Bazel // Chinese Chemical Letters. – 2007. – Vol. 18, № 9. – P. 103–106.
6. Кормош Ж. О. Розробка та дослідження диклофенак-селективного електроду / Ж. О. Кормош, І. П. Гунька, Я. Р. Базель // Наук. вісн. Харк. ун-ту. Хімія. – 2007. – Вип. 15 (38), № 770. – С. 99–103.
7. Кормош Ж. О. Пластифіковані мембранні диклофенак-селективні електроди / Ж. О. Кормош, І. П. Гунька, Я. Р. Базель // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Хімічні науки. – 2007. – Вип. 13. – С. 44–55.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

9. Камман К. Работа с ионоселективными электродами : пер. с нем. / К. Камман. – М : Мир, 1980. – 283 с.
10. Никольский Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л. : Химия, 1980. – 240 с.
11. Байулеску Г. Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе / Г. Байулеску, В. Кошофрец. – М. : Мир, 1980. – 230 с.
12. ДСТУ № 4307:2004. Сіль йодована. Технічні умови. – [Чинний від 2005-01-07]. – К. : Держспожив-стандарт України, 2005. – 24 с. – (Національний стандарт України).

Статтю подано до редколегії
19.10.2010 р.