

линейном диапазоне $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Сенсоры высокоселективны по тоношению к ряду неорганических и органических ионов и могут быть применены для определения индолил-3-уксусной кислоты в растворах.

Ключевые слова: потенциометрический сенсор, родаминовые красители, индолил-3-уксусная кислота.

Kormosh Zholt, Zhurba Katerina, Fedosov Sergiy. Potentiometric Determination of Indolyl-3-acetic Acid Using PVC Sensor with Basic Rodamine Dyes. A new simple, rapid, sensitive and selective potentiometric method for determination of the indolyl-3-acetic acid in solution. Described potentiometric sensors are based on the use of ionic associates indolyl-3-acetate rodamine dyes show the slope 57 mV/pC linear in the range of $1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Highly selective sensors for a number of inorganic and organic ions; be used to determination of the indolyl-3-acetic acid in solution.

Key words: Potentiometric Sensor, Rhodamine Dyes; Indolyl-3-acetic acid.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
01.02.2013 р.

УДК 543.423:543.253

Олескандр Бакланов
Ольга Каліненко
Олег Юрченко
Олена Белова

Використання ультразвуку в аналізі і технології хлориду натрію фармакопейної чистоти

Показано можливість отримання хлориду натрію фармакопейної чистоти по ФС 42-2572-88 через відбір частини продукту з вакуумно-випарного апарату при виробництві кухонної солі сорту «Екстра». Ультразвук було використано на стадії автоматичного аналізу вихідного розсолу (метод сонолюмінісцентної спектроскопії) і для зменшення сокрystalізації сульфатів з хлоридом натрію.

Ключові слова: ультразвук, хлорид натрію фармакопейної чистоти, сонолюмінісцентна спектроскопія.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз досліджень цієї проблеми. Для отримання хлориду натрію фармакопейної чистоти у промисловості використовується очистка кухонної солі сорту «Екстра» або хлориду натрію х.ч. від домішок сульфат-іонів розчином хлориду барію [1; 7]. При цьому солі барію можуть потрапити до кінцевого продукту через розчинність сульфату барію у розчинах завдяки сольовому ефекту [1].

Раніше ми запропонували метод очищення хлориду натрію, що включає охолодження хлориду натрію до температури $(-15) \dots (-20)$ °С, розчинення у пероксиді водню при вібраційному перемішуванні, охолодженню до температури $(-20) \dots (-25)$ °С (при цих умовах розчинюється тільки хлорид натрію), фільтрування розчину та кристалізацію при температурі $130 \dots 150$ °С [3]. Однак за цим методом необхідно використовувати значну кількість пероксиду водню через недостатню розчинність хлориду натрію у пероксиді водню, що при використанні вібраційного перемішування не перевищує 34 г у 100 мл. Використання замість вібраційного перемішування одночасної дії ультразвуку частотою $1,0 \dots 2,0$ МГц та ультразвуку частотою $18,0 \dots 100,0$ кГц при інтенсивності низькочастотного ультразвуку $0,15 \dots 0,25$ Вт/см², а високочастотного – $0,25 \dots 0,50$ Вт/см² дає змогу отримувати хлорид натрію із вмістом основної речовини більш як 99,999 % [8]. Однак ці методи дуже складні для використання їх у промисловості.

Запропоновано для отримання хлориду натрію фармакопейної чистоти, який задовольняє вимогам ФС 42-2572-88, відбирати хлорид натрію на стадії його кристалізації безпосередньо з вакуумно-випарного апарату при виробництві вакуумно-випарної кухонної солі [5]. Однак дослідно-промислове виробництво в умовах Слов'янського солевиварювального комбінату показало, що 10–17 % готової продукції не задовольняло вимогам ФС 42-2572-88 за вмістом сульфат-іонів, яке не повинно перевищувати 0,005 % [1].

Було встановлено, що виробництво хлориду натрію фармакопейної чистоти з використанням вакуумно-випарних апаратів вимагає безперервного реагування на зміни в складі розсолу, що подається із свердловини, і на відповідні зміни режимів роботи вакуумно-випарного апарату, які впли-

вають на зміну умов кристалізації хлориду натрію [1; 7]. Завдання ускладнюється аперіодичним характером зміни складу розсолу в кожній конкретній свердловині і, крім того, після відбору проби розсолу з глибини 300–400 м, унаслідок зміни тиску, відбувається зміна його первинного складу [1].

У вакуумно-випарні апарати розсіл потрапляє майже під тим же тиском, під яким він міститься в природних умовах. Внаслідок цього виникає невідповідність у складі розсолу в пробі для аналізу і в його технологічному варіанті. У зв'язку з чим знижується ефективність роботи вакуумно-випарних апаратів, порушуються умови кристалізації хлориду натрію, внаслідок чого протікають процеси співкристалізації хлориду натрію з сульфатами і погіршується якість хлориду натрію фармакопейного [1].

Ми запропонували автоматизований варіант сонолюмінесцентної спектроскопії, при якій розсіл під дією власного тиску подається безпосередньо зі свердловини в сонолюмінесцентну камеру, при цьому сама сонолюмінесцентна камера міститься безпосередньо в свердловині під рівнем розсолу [4].

Відомо, що дією ультразвуку в момент кристалізації основної речовини можливо впливати на процеси її сокристалізації з домішками [4].

Ця робота присвячена дослідженню можливості отримання хлориду натрію фармакопейної чистоти по ФС 42-2572-88 через відбір частини продукту з вакуумно-випарного апарату при виробництві кухонної солі сорту «Екстра» з використанням ультразвуку на стадіях контролю якості розсолу і на стадії кристалізації хлориду натрію в вакуумно-випарному апараті.

Матеріали і методика проведення експерименту. Для отримання якісного хлориду натрію фармакопейного ми використали автоматизований комплекс, що складається з сонолюмінесцентної камери, яка міститься безпосередньо в свердловині, сонолюмінесцентного спектрометра на базі атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3 (Німеччина) і вакуумно-випарного апарату, вдосконаленої конструкції з автоматикою настройки параметрів вакуумно-випарного апарату на склад розсолу [4]. Передача аналітичного сигналу від сонолюмінесцентної камери до сонолюмінесцентного спектрометра здійснюється на частотах 500–600 МГц, а до апаратури управління вакуумно-випарного апарату аналітична інформація передається на частотах 650–800 МГц. Оновлення проби розсолу в вимірювальній камері датчика і наступне вимірювання відбуваються кожні 25 хв, що відповідають технологічним циклам подачі розсолу в вакуумно-випарні апарати [4; 7]. Причому результати аналізу передують технологічному циклу, що дає змогу вчасно автоматично скоректувати параметри роботи вакуумно-випарного апарату [4]. Крім того, на стадії кристалізації хлориду натрію на систему впливали ультразвуком частотою 500 кГц – 1,2 МГц, інтенсивністю 0,03–0,15 Вт/см². Також проводили визначення основної речовини в розсолі звичайним сонолюмінесцентним методом [4]. Для ультразвукової обробки розсолів хлориду натрію в вакуумно-випарному апараті в імпульсному режимі використовували модернізований ультразвуковий медичний апарат SONOPULS (R) (Італія).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Ультразвук впливає на кристалізацію хлориду натрію (табл. 1). При цьому оптимальні параметри ультразвуку: частота 550 кГц – 1 МГц (табл. 1), інтенсивність 0,05–0,10 Вт/см² (табл. 2). При даних параметрах ультразвуку зменшуються процеси співкристалізації і зменшується кількість сульфат-іонів в готовому продукті (табл. 1, 2) [2; 6]. Ймовірно, це відбувається за рахунок збільшення швидкості кристалізації і зниження швидкості співкристалізації [6]. В основі механізму дії ультразвуку лежать процеси, пов'язані зі збільшенням інтенсивності і швидкості акустичних течій. При проведенні дослідів в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій, при насичуванні проби СО₂ позитивний ефект від дії ультразвуку майже не змінюється (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив частоти ультразвуку на вміст сульфат-іонів в хлориді натрію фармакопейному і кухонній солі сорту «Екстра»

Проба	Вміст сульфатів, %. Частота УЗ, кГц							
	Без УЗ	500	540	550	600	900	1000	1010
Хлорид натрію фармакопейний	0,0152	0,0079	0,0053	0,0045	0,0043	0,0037	0,0044	0,0060
Хлорид натрію фармакопейний*	0,0159	0,0076	0,0055	0,0047	0,0044	0,0040	0,0048	0,0067
Кухонна сіль сорту «Екстра»	0,7126	0,5432	0,5105	0,4142	0,4352	0,4824	0,4893	0,5960
Кухонна сіль сорту «Екстра»*	0,7134	0,5437	0,5109	0,4147	0,4356	0,4826	0,4900	0,5964

У цій таблиці як і в наступних наведено усереднені результати шести дослідів. Визначення сульфатів проводили турбідиметричним методом згідно з [1]. * Проведення дослідів в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій і при насиченні проби СО₂ [4].

Таблиця 2

Вплив інтенсивності ультразвуку на вміст сульфат-іонів в хлориді натрію фармакопейному і кухонній солі сорту «Екстра»*

Проба	Содержание сульфатов, %. Интенсивность УЗ, Вт/см ²							
	Без УЗ	0,03	0,04	0,05	0,06	0,09	0,10	0,12
Хлорид натрію фармакопейний	0,0152	0,0121	0,0064	0,0045	0,0044	0,0037	0,0044	0,0060
Кухонна сіль сорту «Екстра»	0,7126	0,7022	0,6321	0,4142	0,4125	0,4121	0,4076	0,5305

* Частота УЗ – 600 кГц.

При використанні імпульсного ультразвуку вміст сульфатів у готовому продукті – хлориді натрію фармакопейному зменшується (табл. 3). При цьому експериментальним способом визначено оптимальні параметри імпульсного ультразвуку – коефіцієнт заповнення імпульсу, період імпульсів, пауза між імпульсами і період повторення (табл. 3). При імпульсному характері ультразвуку збільшується інтенсивність мікроударних хвиль, що сприяє збільшенню центрів кристалізації і збільшенню швидкості кристалізації, а також зниженню пористості самих кристалів і, як результат, зменшенню співкристалізації сульфатів з хлоридом натрію (табл. 3) [2; 6]. Крім того, застосування імпульсного ультразвуку дає змогу зменшити витрати електроенергії в 2,5–3,5 разу.

Таблиця 3

Вплив параметрів імпульсного ультразвуку з частотою 1 МГц на вміст сульфатів

Співвідношення («Коефіцієнт заповнення імпульсам»), мс	Період імпульсів, мс	Пауза між імпульсами, мс	Період повторення, мс	Вміст сульфатів, %
1 : 5 (= 20 %)	2	8	10	0,0023
1 : 10 (= 10 %)	1	9	10	0,0031
1 : 20 (= 5 %)	0,5	9,5	10	0,0035
Безперервний УЗ 1 МГц				0,0048

При використанні автоматизованого методу «сонолюмінісцентна спектроскопія» результати визначення основної речовини відрізняються від результатів визначення звичайним сонолюмінесцентним методом, що пов'язано з аперіодичним циклічним характером зміни складу розсолу і зі зміною тиску розсолу при його відборі зі свердловини (табл. 4) [1; 4].

Таблиця 4

Результати визначення основної речовини в розсолах і сульфатів в готовому продукті – хлориді натрію фармакопейному

Проба	Вміст хлориду натрію в розсолі, г/л				Вміст SO ₄ ²⁻ в NaCl _{фарм.}			
	Автоматичною сонолюмінісцентною спектроскопією (1)		Звичайною сонолюмінісцентною спектроскопією (2)		Настройка вакуумно-випарного апарату після аналізу розсолу за методом			
					(1)		(2)	
	x	S _r	x	S _r	x	S _r	x	S _r
Розсол через 1 год роботи	210	0,06	195	0,03	0,0048	0,02	0,0056	0,02
Розсол через 1 год роботи*	210	0,06	195	0,03	0,0152	0,01	0,0159	0,01
Розсол через 2 години роботи	215	0,06	195	0,03	0,0043	0,02	0,0054	0,02

* Без дії УЗ в момент кристалізації хлориду натрію.

Із даних, наведених у таблиці 4, також видно, що вміст сульфатів при використанні автоматизованого визначення основної речовини і автоматичного налаштування роботи вакуумно-випарного апарату вміст сульфатів нижче, ніж при ручному налаштуванні (табл. 4). Це пояснюється впливом концентрації основної речовини в розсолі на умови її кристалізації [1; 7]. Слід також зазначити, що

вплив ультразвуку частотою 550 кГц – 1 МГц, інтенсивністю 0,05–0,10 Вт/см² в момент кристалізації дає можливість зменшити вміст сульфатів при ручному і автоматичному налаштуванні умов роботи вакуумно-випарного апарату (табл. 4). Однак менший вміст сульфатів, що відповідає вимогам ФС 42-2572-88, досягається тільки при використанні автоматизованого варіанта сонолюмінесцентної спектроскопії і впливу ультразвуку в момент кристалізації хлориду натрію (табл. 4, 5).

Таблиця 5

Результати аналізу хлориду натрію фармакопейної чистоти

Показники якості хлориду натрію фармакопейного і вимоги ФС 42-2572-88	Хлорид натрію фармакопейний за традиційним методом [7]	Хлорид натрію фармакопейний за методом, що пропонується
Хлориду натрію не менш як 99,5 %	99,8	99,7
Сульфат-іон не більше 0,005 %	0,0014	0,0023
Кальцій не більше 0,006 %	0,0043	0,0046
Солей аммонію не більше 0,004 %	0,0022	0,0029
Заліза не більше 0,003 %	0,0012	0,0010
Важких металів не більше 0,0005 %	менше 0,0005	менше 0,0005
Миш'яку не більше 0,00005 %	менше 0,00005	менше 0,00005
Барій, калій, магній відсутні	відсутні	відсутні
Барій, екстракційно-атомно-абсорбційним методом, % відсутній	$5,2 \cdot 10^{-6}$	менше $1,0 \cdot 10^{-7}$
Втрати маси при висушуванні не більше 0,5 %	0,21	0,20

Висновки. Таким чином, ми експериментально встановили можливість отримання хлориду натрію фармакопейної чистоти через відбір частини продукту на стадії отримання вакуумно-випарної кухонної солі з використанням впливу ультразвуку в момент кристалізації хлориду натрію. Цей метод дає змогу отримувати хлорид натрію фармакопейної чистоти, що задовільняє вимоги ФС 42-2572-88. Причому пропонується метод на відміну від традиційного дає можливість уникнути наявності в хлориді натрію фармакопейному наявності солей барію (табл. 5).

Джерела та література

1. Аналітична хімія кухонної солі і розсолів / О. М. Бакланов, А. П. Авдєєнко, Ф. О. Чмиленко, Л. В. Бакланова. – Краматорськ : ДДМА, 2011. – 283 с.
2. Маргулис М. А. Звукхимические реакции и сонолюминесценция / М. А. Маргулис. – М. : Химия, 1986. – 288 с.
3. Получение и анализ хлорида натрия реактивной чистоты с применением селективного растворения основы в пероксиде водорода и с интенсификацией процесса ультразвуком / Ф. А. Чмиленко, А. Н. Бакланов, Л. П. Сидорова, Л. В. Бакланова // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1997. – Т. 40, № 3. – С. 65–69.
4. Сонолюминесцентная спектроскопия в автоматизированной системе эффективной и безопасной работы вакуум-выпарных аппаратов / О. И. Юрченко, А. Н. Бакланов, Л. В. Бакланова, М. А. Добрян // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія. – 2013. – Вип. 22 (45), № 1085. – С. 220–224.
5. Способ получения поваренной соли / А. А. Бидусенко, А. Ф. Дубовиченко, И. М. Карпенский и др. // А.с. СССР № 779305. Оpubл. 15.11.80, Б. И. – № 42.
6. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / гл. ред. И. П. Голямина. – М. : Сов. энцикл., 1979. – 400 с.
7. Фурман А. А. Поваренная соль. Производство и применение в химической промышленности / А. А. Фурман, М. П. Бельды, И. Д. Соколов. – М. : Химия, 1989. – 272 с.
8. Юрченко О. И. Використання двочастотної дії ультразвуку в отриманні хлориду натрію високої чистоти / О. І. Юрченко, О. М. Бакланов, Л. В. Бакланова // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія. – 2011. – Вип. 14 (224). – С. 18–21.

Бакланов Александр, Калиненко Ольга, Юрченко Олег, Белова Елена. Использование ультразвука в анализе и технологии производства хлорида натрия фармакопейной чистоты. Показана возможность получения хлорида натрия фармакопейной чистоты по ФС 42-2572-88 путем отбора части продукта с вакуумно-випарного аппарата при производстве поваренной соли сорта «Экстра». Ультразвук был использован на стадии автоматического анализа исходного рассола (метод сонолюминесцентной спектроскопии) и для уменьшения сокращения кристаллизации сульфатов с хлоридом натрия.

Ключевые слова: ультразвук, хлорид натрия фармакопейной чистоты, сонолюминесцентная спектроскопия.

Baklanov Olexandr, Kalinenko Olga, Yurchenko Oleg, Belova Olena. The use of ultrasound in the analysis and production technology of sodium chloride, USP. The possibility of obtaining sodium chloride, pharmacopeia purely on FS 42-2572-88 you through the selection of the product with a vacuum evaporator *apa rata* in the production of salt varieties "Extra". Ultrasound was is-USER-pitched in the initial stage of automatic analysis of brine (sonoluminescence spectroscopy method) and to reduce sokristalizatsii sulfate with sodium chloride.

Key words: Ultrasound, Sodium chloride, USP, Sonoluminescence Spectroscopy.

Українська інженерно-педагогічна академія, м. Харків
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Стаття надійшла до редколегії
05.07.2013 р.

УДК 543.422.3

**Жолт Кормош
Наталія Татарин
Олег Парасюк**

Купрумселективний електрод на основі складного халькогеніду $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$

Синтезовано складний халькогенід $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$, який має структурний тип шпінелі (MgAl_2O_4) з параметрами елементарної комірки $a = 0,99716(1)$ нм, $V = 0,99152(3)$ нм³. На основі цього халькогеніду виготовлено купрумселективні електроди та досліджено основні електрохімічні характеристики: крутизну електродної функції, межу виявлення досліджуваного іона Cu^{2+} , діапазон рН, вплив сторонніх іонів на роботу сенсора.

Ключові слова: купрумселективний електрод, складний халькогенід $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$, електродна функція, дифрактограма, пластифікатор.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз досліджень цієї проблеми. Аналіз літературних даних показав перспективу використання халькогенідних сполук як електродоактивної речовини в іоноселективних електродах [3; 8]. Відомо, що складні халькогеніди ефективно використовуються як матеріал для іоноселективних електродів. Вони часто забезпечують достатню чутливість та селективність аналітичного сигналу, що є дуже важливим моментом аналітичного контролю. Згідно з літературними даними складні сульфідні титану є перспективним матеріалом для використання в ІСЕ [4; 6]. У цій роботі представлено дослідження складного халькогеніду $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ як електродоактивної речовини для купрумселективного сенсора. Широкі можливості використання, невеликі витрати досліджуваної речовини, а також простота процесу вимірювання ставлять розробку нових іоноселективних електродів не лише в центр уваги, а й дають змогу використовувати їх як допоміжні засоби дослідження при вивченні навколишнього середовища [2].

Матеріали і методи. Електродоактивну речовину $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ синтезували через сплавлення елементів із чистотою краще ніж 99,9 мас. % у кварцових відкачених до 10^{-2} Па ампулах. Синтез проводили в автоматичній печі у дві стадії. На першій вакуумовані ампули нагрівалися зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{год}$ до максимальної температури 1175°C . При цій температурі витримували зразки протягом 1 год. Після чого їх повільно охолоджували до кімнатної температури, перетирали в порошок і пресували в таблетки. На другій стадії синтезу готові таблетки ставили на відпал протягом 240 год при 600°C .

Атестацію отриманих зразків проводили за допомогою приладу дифрактометр ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання.

Для виготовлення купрумселективних електродів використовували полівінілхлоридну трубку ($5\text{ мм} \times 10\text{ см}$), яку очищали і обезжирювали. На робочий кінець трубки заливали сплав Вуда, товщина плівки якого становила 1–2 мм. Сплав Вуда слугував місцем нанесення активної речовини. Електродоактивну речовину $\text{Cu}_2\text{NiTi}_3\text{S}_8$ розтирали в порошок, додавали графіт і пластифікатор. Як пластифікатор використовували ДБФ (дибутилфталат), ДБС (дибутилсебацінат), ДОФ (диоктилфталат) і ДНФ (динонілфталат). Приготовлену суміш наносили на сплав Вуда і висушували протягом доби. Характеристики Cu – CE вивчали, вимірюючи ЕРС електрохімічного кола:

