

В. І. Ткач – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;
О. В. Болотін – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;
О. В. Пашинова – асистент кафедри аналітичної хімії Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет»;
В. В. Нечипорук – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної хімії та екології хімічних виробництв Чернівецького національного університету

Застосування математичних методів нелінійної динаміки при розробці методик кількісного визначення нітрогенвмісних органічних речовин. 2. Оптимізація умов амперометричного визначення цикламату в субстанції харчової добавки E952

*Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії
ДВНЗ УДХТУ*

Вивчено взаємодію органічного катіона продукту часткової хімічної деструкції підсолонкувача цикламат – харчової добавки E952 з гетерополюаніонами структури Кеггіна. Для вивчення складу асоціатів, які утворюються, а також для встановлення значень іонних добутоків асоціатів був використаний метод амперометричного титрування з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополюаніона структури Кеггіна. Запропоновано математичну модель електроаналітичних реакцій, яка враховує інгібування аналітичного процесу m молекулами кінцевого продукту P за принципом негативного зворотного зв'язку. За допомогою методів лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу досліджено вплив різних факторів на стійкість та відтворюваність аналітичного сигналу та розроблено методику амперометричного визначення харчової добавки E952 в субстанції.

Ключові слова: цикламат, амперометричне титрування, гетерополюаніон, структура Кеггіна, нелінійна математична модель, якісна теорія диференціальних рівнянь, оптимізація, ефект «запізнення».

Ткач В. І., Болотін А. В., Пашинова О. В., Нечипорук В. В. Применение математических методов нелинейной динамики при разработке методик количественного определения азотсодержащих органических веществ. 2. Оптимизация условий амперометрического определения цикламата в субстанции пищевой добавки E952. Изучено взаимодействие органического катиона продукта частичной химической деструкции синтетического подсластителя цикламат – пищевая добавка E952 с гетерополюанионами структуры Кеггина. Для исследования состава образующихся ассоциатов, а также для установления значений ионных произведений ассоциатов был использован метод амперометрического титрования с индикацией точки эквивалентности по силе диффузионного тока электровосстановления гетерополюаниона структуры Кеггина. Предложена математическая модель электроаналитических реакций, которая учитывает ингибирование аналитического процесса m – молекулами конечного продукта P по принципу отрицательной обратной связи. С использованием методов линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа исследовано влияние разных факторов на стойкость и воспроизводимость аналитического сигнала и разработана методика амперометрического определения пищевой добавки E952 в субстанции.

Ключевые слова: цикламат, амперометрическое титрование, гетерополюанион, структура Кеггина, нелинейная математическая модель, качественная теория дифференциальных уравнений, оптимизация, эффект «запаздывания».

Tkach V. I., Bolotin A. V., Pashynova O. V., Nechiporuk V. V. Application Mathematic Methods of Nonlinear Dynamic by Development of Methodic Qualitative Determination of Nitrogen-Containing Organic Compounds. 2. Optimization of Terms of Amperometric Determination of Cyclamate in Substance. Interaction of an organic cation of a product partial chemical destruction synthetic sweetener cyclamate – food additive E952 with heteropolyaniones Keggins structure is studied. For research of structure formed associate, and also for an establishment of values of ionic products associate the method amperometric titration with indication of a point of equivalence on force of a diffusive current of electrorestoration heteropolyaniones Keggins structure has been used. The mathematical model of electroanalytical reactions which considers inhibition of analytical process m molecules of

end-product P by a principle of negative feedback is offered. By means of methods of the linear theory of firmness and bifurcation the analysis influence of different factors on firmness and reproducibility of an analytical signal is studied and the technique amperometric determination of food additive E952 in a substance is developed.

Key words: cyclamate, amperometric titration, heteropolyanion, Keggin's structure, nonlinear mathematic model, qualitative theory of differential equation, optimization, effect of «delay».

Постановка наукової проблеми та її значення. Циклакат як харчова добавка E952 належить до синтетичних підсолоджувачів, що використовуються як замітники природного цукру при виготовленні діабетичної продукції та для зниження калорійності продуктів харчування та безалкогольних напоїв [2; 3]. Циклакат солодший за сахарозу у 30 разів, що обмежує його використання як самостійної харчової добавки. Найчастіше він використовується у сумішах із сахарином для нівелювання його присмаку.

Існують різноманітні інструментальні методи визначення циклакату: іонна хроматографія, високоефективна рідинна хроматографія, капілярний ізотахофорез. Однак найбільш поширеними є спектрофотометричні методи, сутність яких полягає в руйнації циклакату до N,N-дихлорциклогексиламіну та подальшою взаємодією останнього з різноманітними органічними реагентами з утворенням забарвлених сполук. Однак усі перелічені методи мають недоліки: використання токсичних реагентів, складність та тривалість етапу пробопідготовки, дороге обладнання та ін. Тому важливим аналітичним завданням є розробка альтернативних методів кількісного визначення циклакату в субстанції та промисловій харчовій продукції, до яких можна віднести електрохімічні методи аналізу (зокрема, амперметричне титрування).

У роботі використано математичний підхід, висвітлений у роботі [1], теоретично досліджено питання про фізико-хімічні причини виникнення динамічної нестійкості аналітичного сигналу та на підставі одержаних результатів розроблено методіку амперметричного визначення харчової добавки E952 (циклакат).

Рівняння динаміки електроаналітичних процесів та їх аналіз у лінійному наближенні. Оскільки модельна система, яка була розглянута в статті В. І. Ткача, О. В. Болотіна, М. О. Мироняка, В. В. Нечипорука «Застосування математичних методів нелінійної динаміки при розробці методик кількісного визначення нітрогенвмісних органічних речовин. 1. Оптимізація умов амперметричного визначення солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) в промисловій продукції», не мала нетривіальної в часі динамічної поведінки, тому, використовуючи загальну схему математичного моделювання, необхідно знову дослідити цю модель і реалістично її модифікувати з урахуванням особливостей кінетики електроаналітичних процесів, які протікають при амперметричному визначенні циклакату.

Одна з можливих модифікацій модельної системи електролітичних реакцій базується на припущенні, що для інгібування кінцевим продуктом за принципом зворотного зв'язку необхідна більше ніж одна молекула кінцевого продукту. Якщо для цього необхідно m молекул кінцевого продукту P , то теоретичний аналіз цілком аналогічний проведеному раніше, приводить до безрозмірної системи диференціальних рівнянь:

$$\vec{r}' = F \vec{r}; \alpha; \beta; \gamma; m = \begin{pmatrix} \frac{1}{1 + g_3^m} - \alpha g_1 \\ g_1 - \beta g_2 \\ g_2 - \gamma g_3 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Глобальна стійкість знову має місце, але тепер єдиний позитивний стаціонарний стан \vec{r}_0 визначається співвідношеннями:

$$\vec{r}_0 = \begin{pmatrix} g_1^0 \\ g_2^0 \\ g_3^0 \end{pmatrix}, \quad g_1^0 = \gamma g_2^0, \quad g_2^0 = \gamma g_3^0, \quad g_{3(0)}^{m+1} + g_3^0 - \frac{1}{\alpha \beta \gamma} = 0, \quad (2)$$

де g_3^0 – єдине позитивне рішення останнього рівняння. Власні значення лінеаризованої задачі задовольняють рівняння:

$$\lambda^3 + \alpha + \beta + \gamma \lambda^2 + \alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha \lambda + \alpha\beta\gamma \left[1 + m \frac{1 - \alpha\beta\gamma\mathcal{G}_3^0}{\alpha\beta\gamma} \right] = 0. \quad (3)$$

Оскільки $1 + m \frac{1 - \alpha\beta\gamma z_0}{\alpha\beta\gamma} > 0$, то позитивні дійсні корені знову відсутні. Умова Рауса–Гурвіца, яка повинна бути порушена для існування комплексного власного значення з позитивною дійсною частиною, – це:

$$\alpha + \beta + \gamma \frac{\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha}{\alpha\beta\gamma} - \alpha\beta\gamma \left[1 + m \frac{1 - \alpha\beta\gamma\mathcal{G}_3^0}{\alpha\beta\gamma} \right] > 0, \quad (4)$$

де \mathcal{G}_3^0 – позитивний корінь рівняння (4). Оскільки α, β, γ позитивні, використовуючи співвідношення між середнім арифметичним та середнім геометричним, ми маємо загальну нерівність:

$$\frac{1}{3} (\alpha + \beta + \gamma) \geq \left[\frac{1}{3} (\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha) \right]^{\frac{1}{2}} \geq \alpha\beta\gamma^{\frac{1}{3}},$$

так що:

$$\alpha + \beta + \gamma \frac{\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha}{\alpha\beta\gamma} \geq \sqrt{3} (\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha)^{\frac{3}{2}} \geq 9\alpha\beta\gamma,$$

та із (4) випливає:

$$8\alpha\beta\gamma - \alpha\beta\gamma m \frac{1 - \alpha\beta\gamma\mathcal{G}_3^0}{\alpha\beta\gamma} = \alpha\beta\gamma (8 - m + m\alpha^2\beta^2\gamma^2\mathcal{G}_3^0) > 0.$$

Ми приходимо, таким чином, до висновку, що принаймні при $m > 8$ завжди існують позитивні (біфуркаційні) значення параметрів α, β, γ , такі, що порушують останню нерівність, а стаціонарний стан $\frac{1}{t_0}$ з (2) стає нестійким за типом коливань зростаючої амплітуди, хоча \mathcal{G}_3^0 не залежить від α, β, γ , але при $\alpha, \beta, \gamma \rightarrow 0$ буде $\mathcal{G}_3^0 \sim \alpha\beta\gamma^{-1/m+1}$ і т. д.). Але, як показує чисельне моделювання, кооперативність, яка необхідна для її виникнення, настільки високого порядку ($m = 9$), що досягнути її в будь-якій практичній ситуації є малоімовірним процесом. Тому не слід очікувати виникнення динамічної нестійкості при кількісному визначенні цикламату у субстанції. Встановлення стаціонарного значення аналітичного сигналу відбувається через коливання (рис. 1).

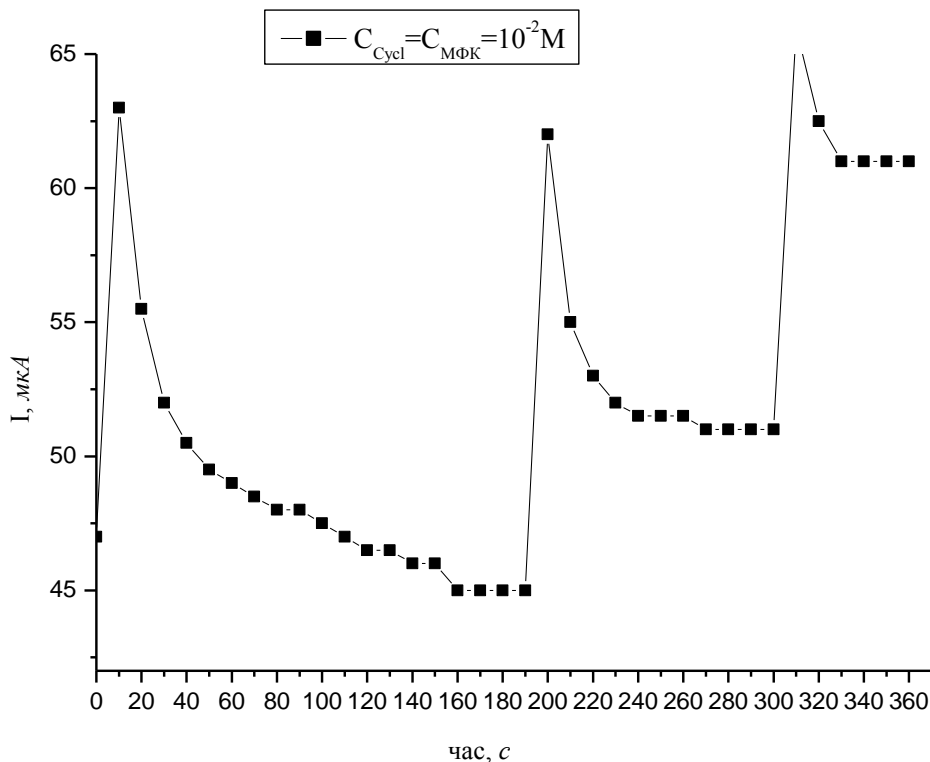


Рис. 1. Вплив послідовних добавок титранта на встановлення стаціонарного значення аналітичного сигналу при амперометричному титруванні 0,01 М розчину продукту деградації цикламату 0,01 М розчином 12-МФК

Зазначена динамічна поведінка аналітичного сигналу може бути обумовлена наявністю так званого явища «запізнення», тобто наявністю часового інтервалу між моментом утворення малорозчинної речовини X і моментом досягнення її поверхні мікроелектрода з наступним її заповненням. Кількісний вплив такого запізнювання виражається в тому, що в рівняннях (1) з'являються складові, пропорційні різниці $t - t_d$, де t_d – час запізнювання між утворенням малорозчинної речовини і моментом досягнення ним поверхні мікроелектрода. Природно, що досліджена нами математична модель електроаналітичних процесів являє собою лише систему диференціальних рівнянь першого наближення і не враховує вказаного явища. Для кількісного врахування ефекту «запізнення» на динамічну поведінку граничного дифузійного струму необхідно провести модифікацію вихідної модельної системи. Зрозуміло, що відсутня можливість детально зупинитися на особливостях поведінки рішень кінетичних рівнянь за наявності ефекту запізнювання. Такий аналіз має бути предметом окремого розгляду.

Експериментальна частина. Досліджено взаємодію підсолоджувача цикламат з гетерополіаніонами структури Кеггіна 12-го ряду (12-молібденофосфатна (МФК) – $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, 12 – молібденокремнієва (МКК) – $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, 12-вольфрамфосфатна (ВФК) – $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 31\text{H}_2\text{O}$), які мають різну стійкість та заряд гетерополіаніонів (ГПА) [4]. Встановлено, що розчин цикламату не взаємодіє безпосередньо з ГПА структури Кеггіна у водному середовищі. Тому авторами була розроблена методика часткової хімічної деструкції цикламату в оцтовокислому середовищі та подальшій взаємодії утвореного продукту з сіллю барію (рис. 2). Утворена катіонна комплексна частка з барієм взаємодіє з ГПА структури Кеггіна у водному середовищі при pH 4,0–6,0 з утворенням малорозчинних іонних асоціатів.

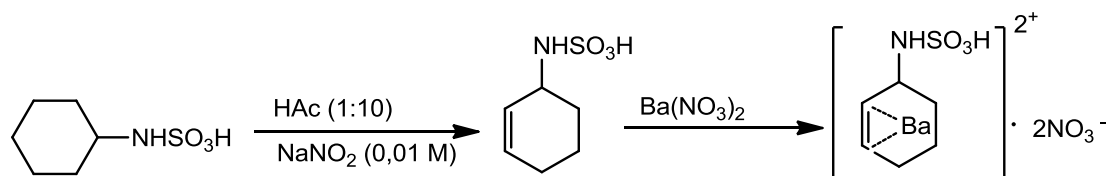


Рис. 2. Схема хімічної деструкції цикламату в оцтовокислому середовищі

Для вивчення складу асоціатів, які утворюються, і встановлення значень іонних добуток розчинності асоціатів та кількісного визначення цикламату через продукт його деструкції було використано метод амперометричного титрування з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення ГПА структури Кеггіна [4; 5].

Як оптимальний аналітичний реагент на цикламат обрано 12-молібдофосфатну гетерополікислоту (МФК) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, яка взаємодіє з органічним катіоном, утвореним частковою хімічною деструкцією підсолоджувача у співвідношенні $[\text{Cycl-Ba}^{2+}] : [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}] = 3:2$.

Такий вибір аналітичного реагента пов'язаний із тим, що 12-молібдофосфатна гетерополікислота утворює більш стійкі іонні асоціати з нітрогенвмісними сполуками, а також тим, що атоми молібдену електровідновлюються у катодній області, що полегшує встановлення та підтримку потенціалу під час титрування.

Реакція взаємодії гетерополіаніону $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ та трьох органічних катіонів продукту деструкції підсолоджувача з утворенням малорозчинного асоціату проходить стехіометрично [4] у водному розчині при pH 5,0–7,0 (рис. 3).

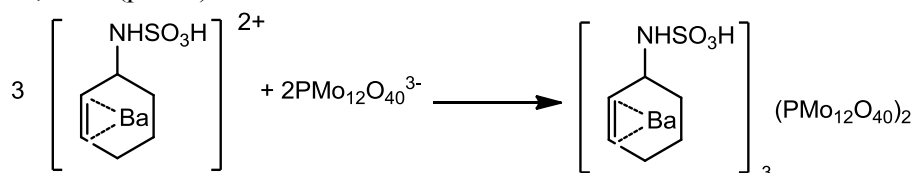
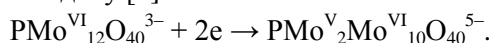


Рис. 3. Реакція взаємодії гетерополіаніону $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ та трьох органічних катіонів продукту деструкції підсолоджувача з утворенням малорозчинного асоціату

Під час вольтамперометричного вивчення електрохімічної поведінки органічного катіона продукту деструкції підсолоджувача цикламат виявилось, що у процесі катодної поляризації в інтервалі від (+0,5) В до (–0,5) В він є неелектроактивною хімічною сполукою. У тих же умовах гетеро-

поліаніон 12-молібдофосфатної кислоти дає чітку хвилю електровідновлення в межах потенціалу (+0,15)–(+0,05) В двох атомів молібдену [3]:



Оскільки між речовиною, що визначається, і титрантом проходить реакція з утворенням малорозчинної сполуки, а титрант – електроактивна речовина, то можливе амперометричне титрування продукту деструкції цикламату водним розчином ГПК з індикацією точки еквівалентності на кривій титрування за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніона (рис. 4).

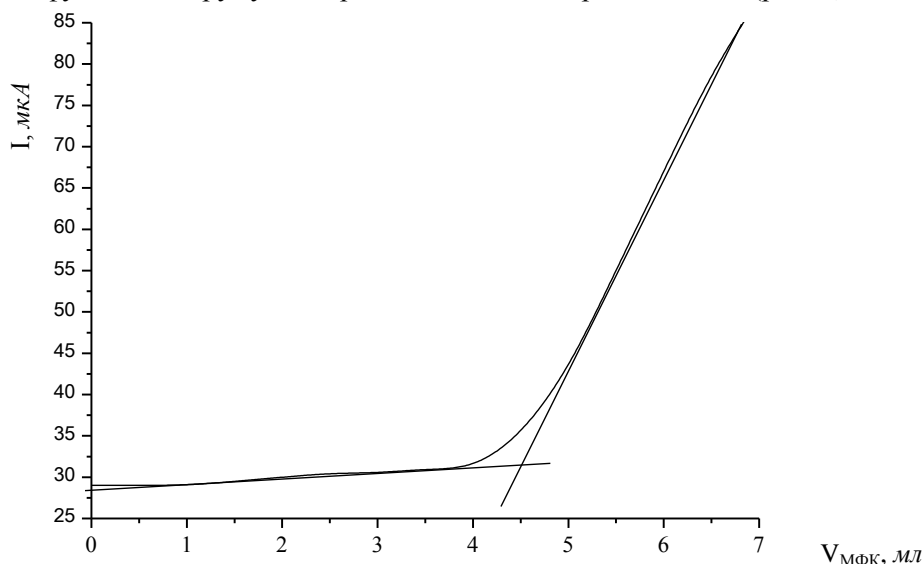


Рис. 4. Крива амперометричного титрування катіонної комплексної частки, що утворена частковою деструкцією цикламату розчином МФК, $C_{\text{МФК}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{Cycl дестр.}} = 10,0$ мл; $C_{\text{Cycl дестр.}} = 10^{-2}$ моль/л

Розроблені методики амперометричного титрування органічного катіону продукту часткової хімічної деструкції підсолоджувача цикламат за допомогою ГПА структури Кеггіна дали змогу визначити значення умовних добуток розчинності отриманих асоціатів. Значення умовних добуток розчинності (ДР) асоціатів залежать від співвідношення ОК:ГПА, що визначається зарядом ГПА та центрального атома-комплексоутворювача та наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Значення умовних добуток розчинності асоціатів нітрогеновмісних органічних катіонів з ГПА $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

Асоціат	Іонний добуток
$(\text{Cycl}_{\text{дестр}} - \text{Ba})_3 (\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	$2,8 \cdot 10^{-29}$
$(\text{Cycl}_{\text{дестр}} - \text{Ba})_3 (\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$	$2 \cdot 10^{-30}$
$(\text{Cycl}_{\text{дестр}} - \text{Ba})_2 \text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	$3,64 \cdot 10^{-19}$

Методика амперометричного визначення цикламату у субстанції через продукт його деструкції методом амперометричного титрування. Наважку цикламату в межах 74–76 мг вносили у мірну колбу на 25 мл, додавали 5 мл оцтової кислоти (1:10) та доводили до мітки дистильованою водою. З отриманого розчину відбирали аліквоту 15 мл, переносили в мірну колбу на 25 мл, куди додавали по 5 мл 10^{-2} М розчину нітриту натрію та нітрату барію. З отриманого розчину відбирали аліквоту 6 мл, переносили її в електрохімічну комірку та доводили рН до 5,0 розчином хлористоводневої кислоти. У систему вводили два електроди: індикаторний – торцевий графітовий електрод, що обертається, та електрод порівняння – насичений каломельний напівелемент; задавали напругу (+0,1) – (+0,15) В та через 2 хв фіксували величину «нульового» струму. Титрували $1 \cdot 10^{-2}$ М водним розчином 12-молібдофосфатної кислоти порціями по 0,5 мл. Величину сили дифузійного струму фіксували через 30 с після додавання титранта. Амперометричне титрування закінчували після різкого збільшення сили дифузійного струму; об'єм титранта, який був використаний на титрування, визначали графічно на кривій титрування (рис. 4).

Розроблено методику визначення кількісного вмісту продукту деструкції цикламату методом амперометричного титрування було апробовано на субстанції цього підсолоджувача. Встановлено, що при $n = 7$, $P = 0,95$ результати визначення є відтвореними (табл. 2).

Таблиця 2

Метрологічні характеристики результатів визначення цикламату в субстанції амперометричним методом при рН = 5,0 ($n = 7$, $P = 0,95$)

Аналізований зразок	Вміст цикламату в аліквоті, мг	Знайдено цикламату ($x \pm \delta$), мг	S_r
Цикламат (виробник Китай)	17,90	$17,90 \pm 0,15$	0,01

Висновки. Розглянуто узагальнену схему електроаналітичних реакцій, яка кількісно враховує ефект інгібування аналітичного процесу амперометричного визначення різних нітрогеновмісних органічних катіонів за допомогою гетерополіаніонів структури Кеггіна m , молекулами кінцевого малорозчинного продукту P за принципом негативного зворотного зв'язку. Методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу визначено область існування динамічної нестійкості аналітичного сигналу за типом коливань зростаючої амплітуди у просторі внутрішніх параметрів нестационарної математичної моделі (1). Запропоновано схему часткової хімічної деструкції підсолоджувача цикламату з утворенням катіонної комплексної частки з барієм. Досліджено реакцію взаємодії отриманої катіонної комплексної частки з барієм з гетерополікислотами структури Кеггіна. Розраховано умовні добутки розчинності отриманих іонних асоціатів складу $(\text{Су}_{\text{дестр}}\text{-Ba})_3(\text{ГПА})_2$. На підставі результатів математичного моделювання та обчислювального експерименту розроблено методику амперометричного визначення цикламату у субстанції через продукт його деструкції. Результати математичного моделювання і обчислювального експерименту показують необхідність ретельного аналізу можливих причин виникнення динамічної нестійкості граничного дифузійного струму при розробці методик кількісного визначення різних нітрогеновмісних органічних катіонів за допомогою гетерополіаніонів структури Кеггіна амперометричним методом.

Список використаної літератури

1. Болотин А. В. Динамические свойства анодно поляризованных металл-оксидных систем : дис. ... канд. хим. наук / А. В. Болотин. – Днепропетровск, 2008. – 140 с.
2. Ластухін Ю. О. Харчові добавки. Е-коди. Будова. Одержання. Властивості / Ю. О. Ластухін. – Львів : Центр Європи, 2009. – 836 с.
3. Сарафанова Л. А. Пищевые добавки : энциклопедия / Л. А. Сарафанова. – СПб. : ГИОРД, 2003. – 688 с.
4. Ткач В. І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини / В. І. Ткач. – Дніпропетровськ : ДДУ, 1995. – 196 с.
5. Ткач В. И. Гетерополианионы структуры Кеггина – аналитические реагенты на азотсодержащие органические вещества : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.02 / В. И. Ткач. – Днепропетровск : ДДУ, 1999. – 360 с.

Статтю подано до редколегії
11.10.2011 р.