

20. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes / Y. Umezawa, Ph. Buhlmann, K. Umezawa, Sh. Amemiya // Part 1. Inorganic cations. Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72. – P. 1851–2082.
21. Pretsch E. The new wave of ion-selective electrodes / E. Pretsch // Trends Anal. Chem. – 2007. – Vol. 26. – P. 46–51.
22. Shen G. L. Preparation and application of levamisole ion-selective electrode / G. L. Shen, D. Q. Liao // Yaowu Fenxi Zazhi. – 1984. – Vol. 4. – P. 200–204.
23. Vandamme T. F. Quantitation of levamisole in plasma using high performance liquid chromatography / T. F. Vandamme, M. Demoustier, B. Rollmann // Eur J Drug Metab Pharmacokinet. – 1995. – Vol. 20. – P. 145–149.
24. Woestenborghs R. Determination of levamisole in plasma and animal tissues by gas chromatography with thermionic specific detection / R. Woestenborghs, L. Michielsen, J. Heykants // J. Chromatogr. – 1981. – Vol. 224. – P. 25.

Кормош Жолт, Зубеня Наталя. Потенціометричні визначення левамизолу у фармацевтичних препаратах мембранними сенсорами з використанням іонних асоціатів. Описано характеристики, відтворюваність і застосування мембранного сенсора на основі іонного асоціату Левамизол Пікрату. Відгук сенсора на левамизол-іон має чутливість (38–52) мВ/рС у діапазоні від $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а межа виявлення – $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л при рН 3,0–8,0. Сенсор легко виготовляється при відносно низькій вартості і має малий час відгуку (5–10 с). Пропонований сенсор показує хорошу селективність левамизолу до різних речовин. Він був використаний для визначення левамизол гідрохлориду у фармацевтичних препаратах.

Ключові слова: левамизол, ПВХ-мембранний сенсор, потенціометрія, фармацевтичний аналіз.

Кормош Жолт, Зубеня Наталя. Потенциометрические определения левамизола в фармацевтических препаратах мембранными сенсорами с использованием ионных ассоциатов. Описаны характеристики, воспроизводимость и применение мембранного сенсора на основе ионного ассоциата Левамизол Пикрата. Отклик сенсора на левамизол-иона имеет чувствительность (38–52) мВ/рС в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а предел обнаружения – $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л при рН 3,0–8,0. Сенсор легко изготавливается при относительно низкой стоимости и имеет малое время отклика (5–10 с). Предлагаемый сенсор показывает хорошую селективность левамизола к различным веществам. Он был использован для определения левамизол гидрохлорида в фармацевтических препаратах.

Ключевые слова: левамизол, ПВХ-мембранный сенсор, потенциометрия, фармацевтический анализ.

Lesya Ukrainka Eastern European National University

Received by the editorial board
22.08.2014

УДК 541.13

Валерій Гаєвський

Калібрування кондуктометричного датчика

Розроблено спосіб калібрування кондуктометричних датчиків у водних розчинах вуглекислоти. Спосіб базується на теоретичних розрахунках карбонатної водної системи й одночасних кондуктометрично-потенціометричних вимірюваннях. Результати метрологічних досліджень показали, що відносна похибка калібрування не перевищує $\pm 1\%$.

Ключові слова: кондуктометрія, електропровідність, потенціометрія, карбонатна водна система, константи дисоціації.

Постановка наукової проблеми та її значення. Електропровідність водних середовищ – важлива фізико-хімічна характеристика, яка нормується майже у всіх нормативно-технологічних документах, тому метрологічні дослідження кондуктометричних датчиків, особливо таких, що самостійно виготовляються в дослідницьких лабораторіях, є важливим етапом його підготовки до вимірювань.

Для досліджень використали аналізатор якості водних систем (АЯВС) [1], який одночасно вимірює вісім фізико-хімічних параметрів, три з яких дають можливість розробити нову методику калі-

брування кондуктометричного датчика. Такими параметрами є показник іонів водню (рН), електропровідність (χ) і температура (t).

Спосіб буде корисним для експериментаторів, які використовують вимірювання електропровідності у малоконцентрованих розчинах (нижче за 0,01 моль/дм³). До того ж, успішні результати такої розробки будуть доказом коректності одночасного кондуктометрично-потенціометричного вимірювання.

Традиційний спосіб калібрування такий [3]. Готують калібрувальні розчини з відомою питомою електропровідністю. Питома електропровідність найбільш точно визначена для водних розчинів КСІ [1], тому переважно саме ці розчини використовують як стандартні. Знаючи χ і вимірюючи опір розчину R , знаходять постійну комірки $\frac{l}{S}$ за формулою:

$$\frac{l}{S} = \chi \cdot R, \quad (1)$$

де l – відстань між електродами, S – площа поверхні електродів. Будують калібрувальний графік у координатах: електричний опір (Ом) – питома електропровідність (См/м). Якщо використовують вимірювальний прилад, який вимірює не електричний опір, а електричний сигнал, тоді калібрувальний графік будують у координатах: електричний сигнал (напруга або сила струму) – питома електропровідність (См/м).

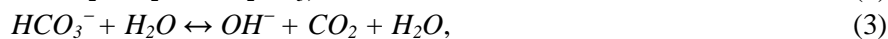
Недоліком такого калібрування є те, що стандартизовані калібрувальні розчини КСІ розроблені для концентрацій, більших за 0,01 моль/дм³. Для розчинів нижчих концентрацій роблять таке:

- калібрувальну пряму екстраполюють у ділянки низьких концентрацій;
- роблять калібрувальні розчини способом розведення стандартизованих розчинів вищих концентрацій.

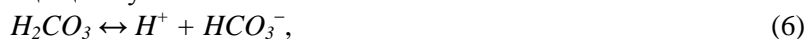
Що стосується пункту 1, то для концентрацій нижчих за 0,01 моль/дм³, характер калібрувальної прямої може змінюватися унаслідок фізико-хімічних процесів, які залежно від концентрації змінюються нелінійно. При використанні способу, що відповідає пункту 2, важливо враховувати вміст небажаних домішок, одним із яких є вміст іоногенного компонента CO_2 , який контролюваний тільки в герметичних системах. Судячи з літературних даних, при приготуванні калібрувальних кондуктометричних розчинів експериментаторами герметичний посуд не використовується.

Запропонований спосіб калібрування кондуктометричного датчика полягає в одночасному вимірюванні рН калібрувального розчину і електричного сигналу кондуктометричного датчика, що міститься у тому ж розчині. Калібрувальним розчином є деіонізована вода зі змінною електропровідністю, яка досягається зміною концентрації CO_2 . Розглянемо систему, яка утворюється способом взаємодії води і вуглекислого газу ($H_2O + CO_2$). Така система є карбонатною водною системою (КВС).

Кількість компонентів КВС визначається реакціями гідролізу компонентів вугільної кислоти (2–4), рівнянням дисоціації води (5):



та рівняннями (6–7), що описують дисоціацію вугільної кислоти:



Кількісні співвідношення між компонентами КВС за умов термодинамічної рівноваги встановлюються на підставі виразів для констант дисоціації вугільної кислоти (8), (9), константи дисоціації води (10) та рівняння електронейтральності (11):

$$K_1 = \frac{H^+ \cdot HCO_3^-}{CO_2}, \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{H^+ \cdot CO_3^{2-}}{HCO_3^-}, \quad (9)$$

$$K_w = H^+ \cdot OH^-, \quad (10)$$

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [OH^-], \quad (11)$$

де K_1 , K_2 , K_w – константи дисоціації вугільної кислоти першої та другої ступеней і константа дисоціації води, відповідно. У [2] представлені температурні залежності цих констант, які для $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ становлять: $K_1 = 1,72 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 4,40 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$. Розв'язуючи систему (8–11), знайдемо кількісні значення компонент КВС (HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2) щодо незалежного параметра H^+ .

$$[OH^-] = \frac{K_w}{\gamma_{OH^-} \cdot H^+}, \quad (12)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{\frac{H^+}{\gamma_{H^+}} - \frac{K_w}{H^+ \cdot \gamma_{OH^-}} + \left(\sum_i [A_i] - \sum_j [K_j] \right)}{1 + \frac{K_2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}}{H^+ \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}}, \quad (13)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{\frac{H^+}{\gamma_{H^+}} - \frac{K_w}{H^+ \cdot \gamma_{OH^-}} + \left(\sum_i [A_i] - \sum_j [K_j] \right)}{1 + \frac{H^+ \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}}}, \quad (14)$$

де γ – коефіцієнти активностей компонентів, які розраховували за другим наближенням Дебая–Хюкеля. $[A]$ і $[K]$ – концентрації аніонів і катіонів фонового електроліту, відповідно.

Таким чином, компоненти іонної підсистеми, які робитимуть внесок у електропровідність розчину, згідно з (2–7) будуть такі: HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- . На основі закону Кольрауша запишемо:

$$\chi = 1000 \cdot \left(C_{HCO_3^-} \cdot \lambda_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{2-}} \cdot \lambda_{CO_3^{2-}} + C_{H^+} \cdot \lambda_{H^+} + C_{OH^-} \cdot \lambda_{OH^-} \right), \quad (15)$$

де C – концентрація компонентів, λ – іонна рухливість компонентів, які брали з [4].

У випадку сатурації і дегазації деіонізованої води вуглекислим газом у наших експериментах водневий показник змінювався у діапазоні $pH = 4 \div 5,6$ (рис. 4) і відповідно змінюються компоненти карбонатної системи за співвідношеннями 12–14. Із виразів (12–14) видно, що вклад компонентів КВС в електропровідність можна виразити через активність іонів водню, тобто $\chi = \chi(H^+)$, і таким чином у такій системі електропровідність можна розрахувати за активностями іонів водню, вимірюючи pH .

Оскільки діапазон зміни електропровідності, яка змінюється завдяки вмісту вуглекислоти, міститься в межах $0 \div 30$ мкСм/см, то для калібрування в бажаних межах діапазону треба додавати потрібну кількість розчину КСІ. Також у таких дослідженнях враховували внесок в електропровідність розчину витoku електроліту з електрода порівняння, який показаний на рисунку 1 пунктирною лінією.

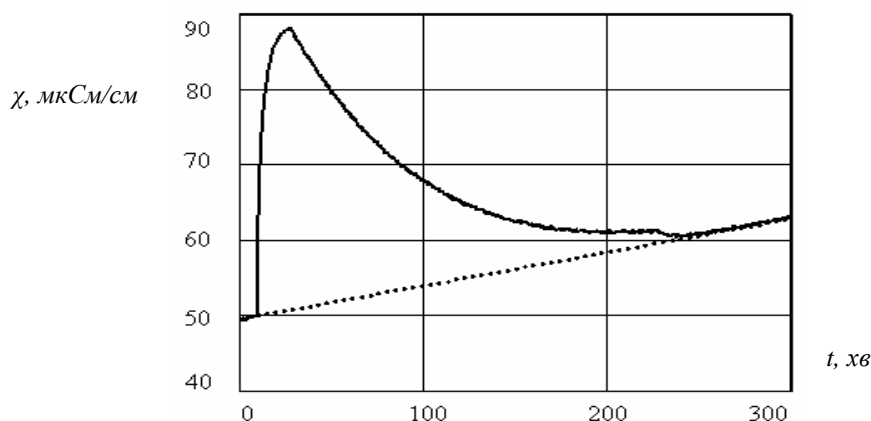


Рис. 1. Зміна електропровідності у процесі сатурації та дегазації CO_2 (1), зміна за рахунок витoku електроліту з електрода порівняння (2)

Матеріали і методи. Калібрувальний дослід виконують так. У термостатовану кювету 1 (рис. 2), заливають деіонізовану воду і, якщо потрібно, додають електроліт КСІ. У цю ж кювету поміщають рН-електрод 2, електрод порівняння 3, датчик електропровідності 4 і датчик температури 5. Розчин термостатують за допомогою термостата 6 при температурі $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

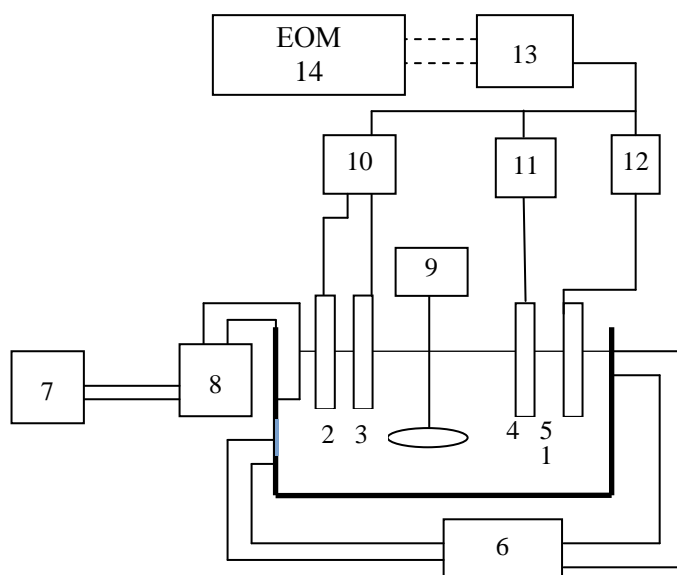


Рис. 2. Блок-схема установки для калібрувальних досліджень датчика електропровідності

Через розчин пропускають вуглекислий газ з балона 7 до досягнення концентрації CO_2 близької до насичення. При пропусканні вуглекислого газу постійність витрати контролюють за допомогою ротаметра 8. Після досягнення концентрації CO_2 , близької до насичення, розчин дегазують способом його перемішування механічною мішалкою 9. Сигнал від рН-електродної пари 2, 3 і датчика температури 4 надходить на відповідні перетворювачі 10, 11, а від датчика електропровідності 5 на прецизійний кондуктометр LM-302 – 12. Далі з перетворювачів і кондуктометра сформовані електричні сигнали надходили на плату АЦП 13 і записувалися у пам'ять комп'ютера 14. Таким чином, базою даних такого експерименту були значення: електропровідності (χ , мкСм/см), рис. 1; pH (од.), рис. 3 і температури ($^\circ\text{C}$), рис. 4.

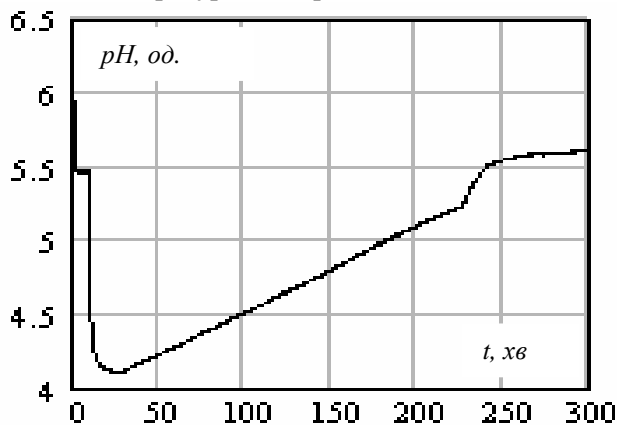


Рис. 3. Зміна водневого показника у процесі сатурації та дегазації CO_2

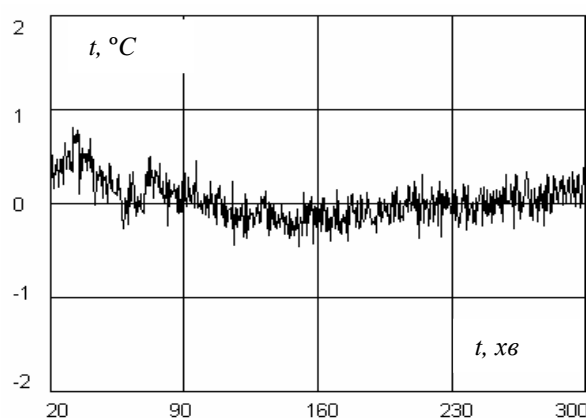


Рис. 4. Температурний контроль у процесі сатурації та дегазації CO_2

Результати та їх обговорення. На рисунках 1–4 показано експериментальні криві електропровідності (χ , мкСм/см), pH і температури t , поміряні аналізатором АЯВС. Значення концентрацій іонних компонентів, які розраховували за (12–14), наведені на рисунках 5–7, з яких випливає, що основний внесок в електропровідність досліджуваного розчину за вказаних вище умов дає концентрація гідрокарбонат-іона, основним протидієм якого є іон водню. На рисунку 8 показана крива електропровідності, виміряна кондуктометром, і значення електропровідності (прямокутники), розраховані за активностями іонів водню, за співвідношенням (12–15).

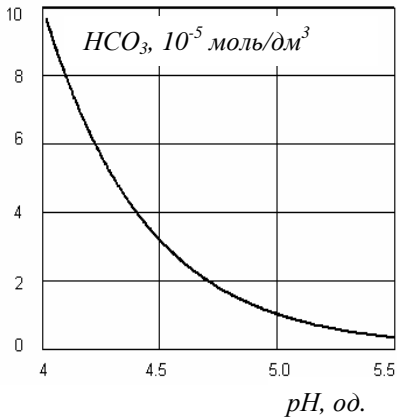


Рис. 5. Залежність концентрації іонів гідрокарбонату від pH

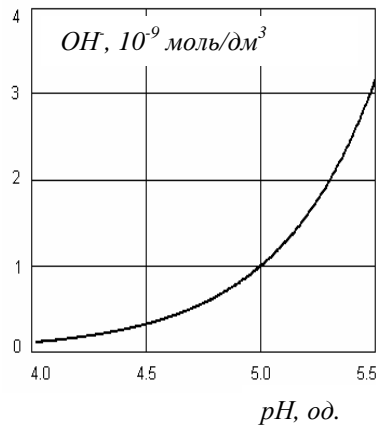


Рис. 6. Залежність концентрації гідроксил-іонів від pH

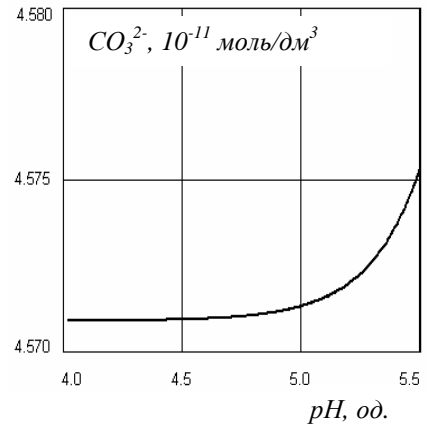


Рис. 7. Залежність концентрації карбонат-іонів від pH

Із рисунка 8 випливає, що в досліджуваному діапазоні електропровідностей $50 \div 90$ мкСм/см розраховані значення електропровідностей адекватно описують зміну електропровідності, поміряну кондуктометром. На рисунку 9 показані залежності нев'язок від часу, які мають динамічний характер. Цілком можливо, що нев'язки пов'язані з нерівноважними процесами, які відбуваються в процесі відгуку гідрокарбонатної системи на зміну в ній вмісту CO_2 . З рисунка 9 видно, що відносна похибка між виміряними та розрахованими значеннями не перевищує $+0,9\% \div -0,6\%$, що є цілком задовільним результатом для вимірювальної техніки, яка використовувалася в цих метрологічних дослідженнях.

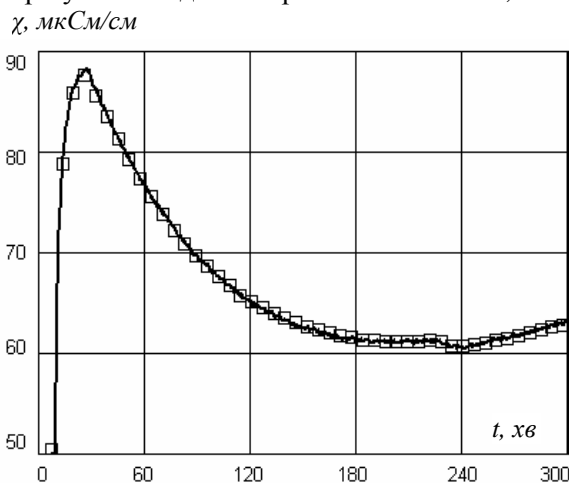


Рис. 8. Експериментальні та розраховані значення електропровідності у процесі сатурації та дегазації CO_2

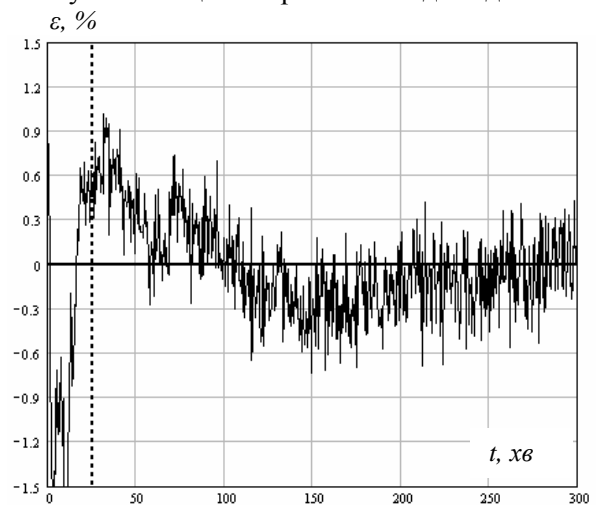


Рис. 9. Відносна похибка електропровідності

Висновки. Розроблений спосіб калібрування дає можливість використовувати лише один калібрувальний розчин, яким є деіонізована вода, балон із вуглекислим газом, іонімір для вимірювання pH розчину. Використання одного і того ж калібрувального розчину зменшує похибку вимірювання унаслідок зменшення кількості маніпуляцій порівняно з приготуванням кількох розчинів. Підвищення точності калібрування зумовлене тим, що легко отримати достатню кількість калібрувальних точок можна унаслідок автоматизації експерименту і неперервній зміні вмісту вуглекислоти у розчині і, до того ж, простежити за роботою кондуктометричного датчика неперервно у всьому діапазоні. Експериментальні дослідження і їх аналіз показали, що похибка такого калібрування не перевищує $\pm 1\%$ (рис. 9).

Джерела та література

1. Гаєвський В. Р. Метрологічні дослідження і випробовування аналізатора водних систем «АКВА» / В. Р. Гаєвський, В. З. Кочмарський // Зб. ст. III наук.-техн. конф. УДАВГ. – 1997. – Ч. 5. – С. 7–10.

2. Заводнов С. С. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах / С. С. Заводнов. – Л. : Гидромет. изд-во, 1965. – 119 с.
3. Лобо В. М. Прецизионные измерения электропроводности водных растворов электролитов / В. М. Лобо // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 5. – С. 613–625.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.
5. Пат. 10423 Україна, G01N27/06. Спосіб калібрування кондуктометричного давача / В. З. Кочмарський, В. Р. Гасвський ; заявник і патентовласник Нац. ун-т водн. госп. та природокорист. – № у 2005 03925 ; заявл. 25.04.2005 ; опубл. 15.11.2005, Бюл. № 11.

Гаевский Валерий. Калибровка кондуктометрического датчика. Разработан способ калибровки кондуктометрических датчиков в водных растворах уголекислоты. Способ основан на расчете компонент карбонатной водной системы, используя уравнения диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням и уравнение электронейтральности. Значения компонент выражали через независимый параметр, которым выбрана активность ионов водорода (H^+) и который измерялся потенциметрической электродной парой одновременно с измерениями электропроводности кондуктометрическим датчиком. Температура раствора поддерживалась $25\text{ }^\circ\text{C}$ и регистрировалась с помощью термодатчика. Измерения проводили с помощью специально разработанного многопараметрического анализатора водных систем. Данный способ позволяет использовать всего один раствор и благодаря автоматизации эксперимента получать много экспериментальных точек, что увеличивает точность калибровки. Метрологическая обработка результатов измерений показала, что относительная погрешность процедуры калибровки не превышает $\pm 1\%$.

Ключевые слова: кондуктометрия, электропроводность, потенциметрия, карбонатная водная система, константы диссоциации.

Gayevsky Valeriy. Calibration of the Conductivity Sensor. A method is developed for calibration of conductivity sensors in aqueous solutions of carbon dioxide. The method is based on the calculation of the carbonate component of the water system using the equation of dissociation of carbonic acid in the first and second steps and the equation of electroneutrality. The components are expressed through independent parameter, which is selected the activity of hydrogen ions (H^+) and which were measured by potentiometric electrode pair simultaneously with the measurements of electric conductivity sensor. The solution temperature was maintained at $25\text{ }^\circ\text{C}$ and was determined using a temperature sensor. Measurements were performed with a specially developed multiparameter water analyzer systems. This method allows you to only one solution and by automating the experiment to get a lot of experimental points, which increases the accuracy of the calibration. Metrological analysis of measurements showed that the relative error in the calibration did not exceed $\pm 1\%$.

Key words: Conductivity Meter, Conductivity, Potentiometry, Carbonate Water System, Dissociation Constant.

Національний університет водного господарства
та природокористування

Стаття надійшла до редколегії
20.01.2014 р.

УДК 615.074;543.426

**Светлана Бельтюкова
Анна Бычкова**

Люминесцентное определение катехинов в биологически активных добавках

Разработана методика определения катехинов в биологически активных добавках и фиточаях на основе чая, основанная на использовании молекулярной люминесценции сорбатов комплексов скандия (III) с катехинами на сорбенте декстранового типа Sephadex G-75, в присутствии анионного ПАВ – лаурилсульфата натрия. Установлено, что наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается на сорбенте Sephadex G-75 при сорбции из ацетатных растворов при $pH = 4,3$. Выбраны оптимальные условия сорбции – время сорбции, температура и время высушивания сорбента, количество сорбента. Масса сорбента Sephadex G-75, модифицированного ионами $Sc(III)$, необходимая для полной сорбции катехинов, составляет 80 мг. Для достижения оптимальной интенсивности люминесценции сорбатов комплексов достаточно высушивания в течение 110 минут при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$. Изучение влияния растворителей на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов катехинов с ионами скандия (III) на Sephadex G-75 показало, что $I_{\text{люм}}$ максимальна при сорбции из водных растворов. Наименьшее обнаруживаемое количество катехинов составляет 0,005 мг/мл. На основании получен-

© Бельтюкова С., Бычкова А., 2014