

Потенціометричні сенсори для визначення ампролію

Створено пластифіковані ампролій-селективні сенсори, що містять як електродоактивну речовину його іонний асоціат ампролію тетрафенілборату, тетрайдостибіату і тетрайдобісмутату. Робочий інтервал рН для сенсора на основі іонного асоціату із тетрафенілборатом, тетрайдостибіатом та тетрайдобісмутатом має межі 5,8–10,5; 5,3–10,0 та 6,2–10,4 відповідно. Інтервал лінійності електродної функції – $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а крутизна – 28–30 мВ/рС. Розроблені сенсори апробовано при потенціометричному визначенні ампролію у фармацевтичних препаратах.

Ключові слова: потенціометричне визначення, ампролій, іон-селективні електроди.

Постановка наукової проблеми та її значення. Актуальною проблемою сьогодення є визначення органічних нітрогеновмісних сполук. Ефективним засобом для розв'язання цієї проблеми слугують електрохімічні методи аналізу, які поєднують у собі експресність та точність визначення, селективність та відносну дешевизну обладнання [3]. Хімічні сенсори є зручним аналітичним інструментом для дослідників. Постійні дослідження у цій галузі приводять до створення нових сенсорів, удосконалення теорії їх функціонування, розширення сфери використання. Розвиток прикладної іонометрії на сучасному етапі потребує досліджень для з'ясування природи селективності електродних мембран, пошуку нових способів їх синтезу задля отримання більш досконалих структурних організацій і розширення функціональних властивостей. Для цього потрібно встановити взаємозв'язок між електрохімічними, транспортними, сорбційними властивостями мембран та визначити їх вплив на характеристики сенсорів [5].

Серед відомих методів визначення ампролію – потенціометричні [13], спектрофотометричні [8], хроматографічні [10; 12; 14; 16], проте деякі з них відзначаються складністю та довготривалістю етапів пробопідготовки, використанням токсичних і органічних розчинників, багатостадійністю аналізу, потребою дорогої апаратури. Для розв'язання цієї проблеми перспективним є електрохімічний метод аналізу (іонометрія), який поєднує в собі чутливість і доступність, має хороші експлуатаційні та метрологічні характеристики [4].

Активно діюча речовина – ампролій гідрохлорид, антикоксидна дія якого зумовлена тим, що його хімічна структура близька до тіаміну (вітамін В1) [6; 15].

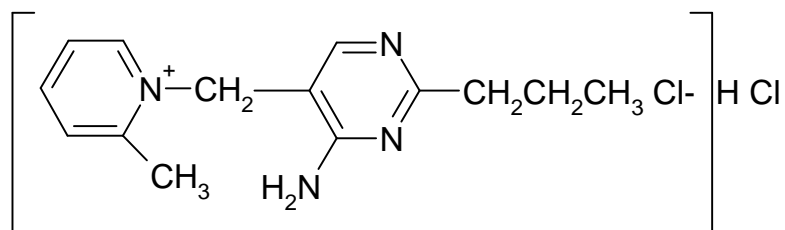


Рис. 1. Графічна формула ампролій гідрохлориду

Матеріали і методи. Вихідний стандартний розчин ампролію гідрохлориду (AmprH^{2+}) готували з концентрацією $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л; робочі розчини $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л – послідовним розведенням вихідного розчину у 0,1 н розчині КСІ у день експерименту. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [2] з відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично зі скляним електродом. Потенціометричне вимірювання проводили на іономірі И-160 (точність вимірювання $\pm 1,0$ мВ), як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1МЗ при температурі 25,0 °С.

Для вимірювання ЕРС використовували електрохімічне коло:

Ag,AgCl|KCl (нас)|досліджуваний розчин||мембрана||внутрішній розчин|струмовідвід
 $[AmrH^{2+}] = 1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л $[AmrH^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Іонні асоціати синтезовано за такою методикою. Спочатку приготували $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ампролію. Стандартний $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л $Bi(III)$ тетраїодиду, $Sb(III)$ тетраїодиду розчин готували розчиненням наважки бісмут нітрату та стибій хлориду з додаванням необхідної кількості 2 моль/л розчину KI . Тоді по краплях, постійно перемішуючи, до розчину досліджуваної речовини додавали розчин ТФБ, SbI_4^- , BiI_4^- . Суміш залишали при кімнатній температурі до наступного дня для відстоювання. Осад, що випав, фільтрували та декілька разів промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили при кімнатній температурі на повітрі 48 год.

Синтезовані малорозчинні асоціати були застосовані як електродоактивна речовина (ЕАР) для конструювання плівкових полівінілхлоридних (ПВХ) мембран іон-селективних електродів (ІСЕ), оборотних до органічних нітрогеновмісних катіонів, на основі мембранних розчинників-пластифікаторів – дибутилфталату (ДБФ), діоктилфталату (ДОФ), трикрезилфосфату (ТКФ), дибутилсебацінату (ДБС), динонілфталату (ДНФ). Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани синтезували за стандартною методикою [1; 7; 9; 11]: зважували 0,07 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ІА (щоб уміст становив 5–15 % загальної маси мембрани), а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього вводили відповідну кількість пластифікатора (ДНФ, ДОФ, ДБФ, ДБС, ТКФ), 0,5 мл розчинника (циклогексанону або тетрагідрофурану). Отриманий розчин переносили у форму (кільце діаметром 1,7 см), попередньо приклеєну до скляної пластини, і сушили на повітрі протягом 2–4 діб.

Плівковий електрод виготовляли у вигляді трубки з ПВХ (діаметр 10 мм), до торця якої приклеєна мембрана. Клей – 10%-й розчин ПВХ у ЦГН. Усередину трубки заливають розчин відповідної речовини з концентрацією 10^{-2} моль/л і занурюють мідну дротину як внутрішній електрод порівняння. Перед роботою ІСЕ конденсували в розчині визначуваної речовини з концентрацією 10^{-2} моль/л.

Поведінка ІСЕ, оборотних до ампролію, вивчалась у модельних розчинах. Для побудови градуувальних графіків було взято серію розчинів із концентрацією $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. рН розчинів підтримували за допомогою універсального буферного розчину.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Пластифікована мембрана є чотирикомпонентною системою, до складу якої входить: ЕАР, полімерна матриця, розчинник ЕАР, який водночас є і пластифікатором, та розчинник полімеру. Вивчення впливу кожного із компонентів цієї системи, а також властивостей розчинів, які аналізуються, має важливе значення, оскільки саме їх вважають домінантними в ряді досліджуваних факторів.

Було оптимізовано склад мембрани через дослідження впливу та вмісту пластифікатора, вмісту електродоактивної речовини на електроаналітичні характеристики сенсорів. Результати дослідження електрохімічних властивостей розроблених сенсорів показали, що кращим пластифікатором для сенсорів на основі ІА ТФБ є ТКФ та ДБФ; ІА BiI_4^- – ДБФ та ТКФ; ІА SbI_4^- – ТКФ. Крутизна електродної функції відповідає, а іноді й перевищує теоретичне значення Нернстівської функції, межа виявлення досягає $n \cdot 10^{-6}$ моль/л для сенсора на основі ІА із ТФБ; $n \cdot 10^{-4}$ – на основі ІА із SbI_4^- та BiI_4^- .

Вивчення залежності електроаналітичних властивостей ІСЕ від кислотності розчину показало, що нахил градуувальних графіків зберігає постійне значення рН для сенсора на основі іонного асоціату з ТФБ – 5,8–10,5; SbI_4^- – 5,3–10,0; BiI_4^- – 6,2–10,4.

Час відгуку ІСЕ визначено «методом занурення» при зміні концентрації потенціал-визначуваного іона на порядок і становить при малих концентраціях ($10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л) 35–40 с для цього ІСЕ, а при більших концентраціях ($10^{-1} - 10^{-2}$ моль/л) зменшується до 15–20 с для вказаних електродів. Потенціали сенсорів залишалися постійним упродовж 5–7 хв.

Було досліджено вплив концентрації внутрішнього розчину порівняння. Для цього використовували розчини ампролію із концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Установлено, що найкращі результати отримуємо, використовуючи розчини із концентрацією ампролію $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Час життя ІСЕ залежить від способу їх зберігання та частоти його використання: найдовшим він був в електродів, які за 40–60 хв до вимірювання вимочували в розчині з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Таблиця 1

Електроаналітичні характеристики розроблених сенсорів

Проти-іон	Розчинник	Пластифікатор	Крутизна електродної функції, мВ/рС _{АmpH²⁺}	Інтервал лінійності електродної функції, моль/л	Межа виявлення АmpH ²⁺ , моль/л
ТФБ	ЦГН	ДНФ	33 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,0·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻⁵
		ДОФ	26 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,0·10 ⁻⁴	4,9·10 ⁻⁵
		ДБФ	32 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,9·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁵
		ДБС	10 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –6,6·10 ⁻⁶	3,9·10 ⁻⁶
		ТКФ	36 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,0·10 ⁻⁵	7,2·10 ⁻⁶
	ТГФ	ДНФ	47 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –5,0·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁴
		ДОФ	54 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –6,3·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁴
		ДБФ	53 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –4,9·10 ⁻⁴	1,6·10 ⁻⁴
		ДБС	54 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –5,1·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻³
		ТКФ	48 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –3,9·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³
Тетрайдодистибіат	ЦГН	ДНФ	38 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,0·10 ⁻³	1,9·10 ⁻⁴
		ДОФ	41 ± 1	3,2·10 ⁻² –1,0·10 ⁻³	1,2·10 ⁻⁴
		ДБФ	38 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,0·10 ⁻³	2,9·10 ⁻⁴
		ДБС	29 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –7,8·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴
		ТКФ	29 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –7,8·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴
	ТГФ	ДНФ	37 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,0·10 ⁻²	4,3·10 ⁻³
		ДОФ	17 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –4,6·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³
		ДБФ	39 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –4,3·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁴
		ДБС	38 ± 1	2,8·10 ⁻³ –1,6·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴
		ТКФ	39 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –6,3·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁴
Тетрайдодібісмуаг	ЦГН	ДОФ	33 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,0·10 ⁻³	6,8·10 ⁻⁴
		ДБФ	31 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –6,6·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴
		ДБС	32 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,0·10 ⁻⁴	6,6·10 ⁻⁴
		ТКФ	31 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –6,8·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴
		ТКФ	31 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –6,8·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴
	ТГФ	ДНФ	37 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –5,3·10 ⁻³	3,4·10 ⁻⁴
		ДОФ	35 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –6,0·10 ⁻⁴	4,7·10 ⁻⁴
		ДБФ	42 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,6·10 ⁻³	4,0·10 ⁻⁴
		ДБС	44 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –1,0·10 ⁻³	4,6·10 ⁻⁴
		ТКФ	36 ± 1	1,0·10 ⁻¹ –4,7·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴

Важливою електродною функцією ІСЕ є його селективність до визначуваного іона на фоні іонів, які заважають. Тому методом окремих розчинів були визначені потенціометричні коефіцієнти селективності розроблених ІСЕ відносно можливих заважаючих речовин [4]. Установлено, що на електродні характеристики сенсорів не впливають NH₄⁺, Cu²⁺, K⁺, Na⁺, тетраметиламоній бромід, тетрабутиламоній йодистий, бензилтриметиламоній хлорид. Коефіцієнти селективності наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Потенціометричний коефіцієнт селективності розроблених сенсорів

Катіон	lg K			
	АmpH ²⁺ ТФБ ⁻	АmpH ²⁺ SbI ₄ ⁻	АmpH ²⁺ BiI ₄ ⁻	АmpH ²⁺ ТФБ ⁻ [3]
NH ₄ ⁺	> 4	> 4	3,2	2,1
Cu ²⁺	> 4	2,07	2,2	3,2
K ⁺	> 4	> 4	3,8	1,6
Na ⁺	> 4	2,07	2,9	2,1
2,3,5-трифенілтетразолій	0,24	0,33	1	–
N-цетилпіридиній	2,5	0,42	1	–
Тетраметиламоній	> 4	> 4	3	–
Цетилтриметиламоній	0,66	3,8	> 4	–
Тетрабутиламоній	> 4	> 4	3,8	–
Бензилтриметиламоній	> 4	3,5	3,4	–

Отримані електроаналітичні характеристики сенсорів свідчать про можливість їхнього ефективного застосування як індикаторного електрода для визначення ампролію.

Методика визначення ампролію. Для оцінювання даних потенціометричних сенсорів було проведено апробацію ІСЕ при визначенні ампролію у фармацевтичних препаратах (табл. 3) та модельних розчинах (табл. 4). Гранули досліджуваного фармацевтичного препарату розтирали в агатовій ступці до порошкоподібного стану. Розчиняли у 25 мл бідистильованої води, кількісно переносили в колбу ємністю 50 мл, додали 5 мл буферної суміші із рН 6,5 і доводили бідистильованою водою до мітки. Титрували 0,01 моль/л розчином ТФБ.

Таблиця 3

Результати визначення ампролію в лікарських формах ($n = 5$; $P = 0,95$; $F_{\text{tabl}} = 6,39$; $t_{\text{tabl}} = 2,78$)

Препарат (вміст, мг)	Знайдено, мг									
	(АмрН ²⁺)(ТФБ ⁻) Пряма потенціометрія						(АмрН ²⁺)(ТФБ ⁻) Потенціометричне титрування			
	\bar{x}	S^2	Δx	RSD	F	t	\bar{x}	S^2	Δx	RSD
Ампроліум («Укрзоветпром- постач») (50)	48,10	14,87	2,23	4,71	3,25	0,11	48,92	4,56	1,23	4,27
Ампроліум («Укрзоветпром- постач») (100)	98,90	6,28	1,45	2,51	1,63	0,06	98,66	3,84	1,13	1,96
Ампроліум 22 % («Укрзоветпром- постач») (200)	199,00	6,70	1,49	1,29	1,58	0,22	197,40	10,60	1,88	1,63

Таблиця 4

Результати визначення ампролію у модельних розчинах ($n = 5$; $P = 0,95$; $F_{\text{tabl}} = 6,39$; $t_{\text{tabl}} = 2,78$)

Введено, мг	Знайдено, мг									
	(АмрН ²⁺)(ТФБ ⁻) Пряма потенціометрія						(АмрН ²⁺)(ТФБ ⁻) Потенціометричне титрування			
	\bar{x}	S^2	Δx	RSD	F_{tabl}	t_{tabl}	\bar{x}	S^2	Δx	RSD
Ампролій гідро- хлорид (6,5)	6,68	0,14	0,22	5,8	2,01	1,50	6,55	0,07	0,15	4,11
Ампролій гідрохлорид (40)	40,48	1,86	0,79	3,4	0,82	0,99	39,10	1,52	0,71	3,08
Ампролій гідро- хлорид (250)	249,06	4,61	1,24	0,86	1,92	0,54	250,62	2,40	0,90	0,62

Висновки й перспективи подальших досліджень. Показано, що синтезовані іонні асоціати ампролію із ТФБ, SbI₄⁻, BiI₄⁻-іонами можуть бути використані як електродоактивні речовини для сенсорів. Досліджено умови роботи розроблених сенсорів (вплив рН розчину, природа пластифікатора, вміст ЕАР та пластифікатора, час відгуку, вплив концентрації внутрішнього розчину на електроаналітичні характеристики сенсора). Вивчено питання селективності розроблених сенсорів. На основі отриманих результатів розроблено нову чутливу та селективну, просту у виконанні методику потенціометричного визначення ампролію, яка апробована при його визначенні в лікарських формах та модельних розчинах. Розроблений метод характеризується задовільними метрологічними характеристиками.

Джерела та література

1. Камман К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М. : Мир, 1980. – 283 с.
2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 447 с.
3. Ткач В. И. Выделение и количественное определение суммы алкалоидов в лекарственном растении «Чистотел большой» / В. И. Ткач, Я. В. Степневская, В. Н. Привалов // Вісн. Дніпропетр. держ. ун-ту. Сер. : Хімія. – 2000. – Вип. 4. – С. 22–24.
4. Ткач В. І. Гетерополяніони структури Кегіна як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини : автореф. ... дис. д-ра хім. наук : 02.00.02 / В. І. Ткач ; Укр. держ. хім.-технол. ун-т. – Дніпропетровськ, 1999. – 35 с.

5. Химические сенсоры и их системы / Ю. Г. Власов, Ю. Е. Ермоленко, А. В. Легин, А. М. Рудницкая, В. В. Колодников // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 9. – С. 900–919.
6. Action of amprolium on the thiamine content of rat tissues / G. Rindi, G. Ferrari, U. Ventura, A. Trotta // The journal of nutrition. – 1966. – Vol. 89. – P. 197–202.
7. Davies I. E. W. Nitrate ion selective electrodes based on poly(vinylchloride) matrix membranes / I. E. W. Davies, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // Analyst. – 1972. – Vol. 71. – P. 87–94.
8. Extraction-spectrophotometric determination of amprolium hydrochloride using bromocresol green, bromophenol blue and bromothumol blue / A. F. Shoukry, M. S. Rizk, Y. M. Issa, E. M. Atia // Microchimica Acta. – 1997. – Vol. 127. – P. 269–272.
9. Hiirio K. A chlorate ion-selective electrode based on poly(vinylchloride) matrix membrane / K. Hiirio, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // Talanta. – 1975. – Vol. 22. – P. 918–919.
10. Martinez-Villalba A. Analysis of amprolium by hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry / A. Martinez-Villalba, E. Moyano, M. T. Galaran // Journal of Chromatography A. – 2010. – № 1217. – P. 5802–5807.
11. Moody G. C. A calcium-sensitive electrode based on a liquids ion exchanger in a poly(vinyl-chloride) matrix / G. C. Moody, R. B. Oke, I. D. R. Thomas // Analyst. – 1970. – Vol. 95. – P. 910–914.
12. Optimalizace metody HPLC pro stanoveni amprolia v krmivech pro obsany mensi nez 5mg·kg⁻¹ s postkolonovou derivatizaci / L. Dudikova, D. Nenahlova, A. Breburdova, M. Dousa // Chemicky Listy. – 2002. – Vol. 96. – P. 751–755.
13. Plastic membrane electrodes for amprolium / Y. M. Issa, M. S. Rizk, A. F. Shoukry, E. M. Atia // Microchimica Acta. – 1998. – Vol. 129. – P. 195–200.
14. Rapid and sensitive determination of amprolium in chicken plasma by high-performance liquid chromatography with post-column reaction / K. Hamamoto, R. Koike, A. Shirakura, N. Sasaki, Y. Machida // Journal of chromatography B. – 1997. – Vol. 693. – P. 489–492.
15. Sarett L. H. The hormones / L. H. Sarett // Journal of Chemical Education. – 1960. – Vol. 37, I. 4. – P. 184.
16. Tan H. S. I. High performance liquid chromatographic assay of amprolium and ethopabate in chicken feed solid phase extraction / H. S. I. Tan, P. Ramachandran, W. Cacini // Journal of Pharmaceutical and pharmaceutical analysis. – 1996. – Vol. 15. – P. 259–265.

Кормош Жолт, Зубеня Наталия. Потенциметрические сенсоры для определения ампролия. Создан пластифицированный ампролий – селективный сенсор, содержащий как электрооактивное вещество ионный ассоциат ампролий тетрафенилбората, тетраиодостибиата и тетраиодовисмутата. Рабочий интервал pH для сенсора на основе ионного ассоциата с тетрафенилборатом, тетраиодостибиатом и тетраиодовисмутатом находится в интервале 5,8–10,5; 5,3–10,0 и 6,2–10,4 соответственно. Интервал линейности электродной функции находится в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а крутизна – 28–30 мВ/рС. Разработанный сенсор апробирован при потенциметрическом определении ампролия в фармацевтических препаратах.

Ключевые слова: потенциметрическое определение, ампролий, ион-селективные электроды.

Kormosh Zholt, Zubenia Natalia. Potentiometric Sensors for the Amprolium Determination. A plasticized amprolium-selective sensor with a PVC membrane containing ionic associates of amprolium tetraphenylborate, tetraiodostubiate and tetraiodobismuthate creatures. The pH working range of the sensors based on ion associates with tetraphenylborate, tetraiodostubiate and tetraiodobismuthate are 5,8–10,5; 5,3–10,0 and 6,2–10,4, respectively. The linearity of the electrode function is in the range $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L, and the function slope are 28–30 mV/decade. The efficiency of the use of sensor for determination of amprolium in pharmaceuticals was shown.

Key words: potentiometric Determination of Amprolium, Ion-Selective Electrodes.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
05.02.2013 р.

УДК 543.422.3:543.554.6:546.14:546.15

Тетяна Савчук

Потенціометричний сенсор для визначення осмію (VI) та рутенію (VI)

Створено пластифікований I_2Vg^- сенсор, що містить як електрооактивну речовину іонний асоціат кристалічного фіолетового йодброміду. Робочий інтервал pH йодбромідного сенсора становить pH 2–10. Інтервал лінійності электродної функції перебуває в межах $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна – 61 мВ/рС. Розроблений сенсор апробовано під час потенціометричного титрування осмію (VI) та рутенію (VI).

Ключові слова: іонний асоціат, йодбромідний сенсор, потенціометричне титрування.