

SUMMARY

A new peroxyacidmetryc analysis of ACC and ascorbic acid in pharmaceutical dosage forms ACC, based on the oxidative reactions by diperoxyaliphatic acids in an aqueous medium has been proposed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Блажеєвський М.Є. // Наукові розробки лікарських препаратів: Матеріали Наукової сесії Відділення хімії НАН України. Харків: Основа, 1998. С. 352-358.
2. Блажеєвський М.Є., Антоненко О.В., Ключова Р.Г. // Фармац. журн. 1999. №5. С.55-60.
3. ВФС 42-1390-83 Раствор ацетилцистеина 5% для ін'єкцій.
4. ВФС 42-1140-81 Раствор ацетилцистеина 10% для ін'єкцій.
5. Динник Е.В., Кравченко А.А. Харьк. гос. фармац. ин-т. Харьков, 1990. 9 с.: Рус. Деп. В Укр ВНИИНТИ 28.08.90, № 1466. Ук90.
6. Ковальчук Т.В., Медведовский А.А. // Фармация. 1989. №1-А. С. 66-68.
7. Кольтгоф И.М., Белгер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Т.3. Практическая часть: методы окисления-восстановления. Пер. с англ. под ред. и с дополн. Ю.Ю.Лурье. М.: ГНТИХЛ. 1961. 840 с.
8. Компендиум 1999/2000 – лекарственные препараты / Под ред. В.Н.Коваленко, А.П.Викторова. К.: МОРИОН, 1999. 1200 с.
9. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В двух частях. Ч. I. – 12е изд., перераб., испр. и доп. М.: Новая волна, 1996. 736 с.
10. ФС 42-1142-78 Ацетилцистеин.
11. ФС 42-1691-81 Раствор ацетилцистеина 20% для ингаляций.
12. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1978. 184 с.
13. European Pharmacopoeia. Third Edition. Supplement 1998. Council of Europe Strasbourg.
14. Jovanović T., Stanković B., Stefanović A. // Pharmazie, 1987. 42, N 2. P. 136-137.
15. Jovanović T.S., Stanković B.S. // Acta pharm. Jugosl. 1989. 39. N 2. P. 117-121.
16. López García I., Vinãs P., Martines Gil J.A. // Fresenius' J. Anal. Chem. 1993. 345, №11, P. 723-726.
17. Möhrle H., Hempel G. Arch. Pharm. 1973. 306. N 12. S. 903-913.
18. Parker W.E., Witnauer L.P., Swern D. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V.79. N8. P.1929-1931.
19. Raděč N.J., Komljenovic I.J. // 6 Jugosloven. simp. anal. hem., Sarajevo, 30 Sept. 20 kt., 1991. Sinop. Rad. Sarajévo, 1991. S. 158.
20. Srivastava A., Kochar R., Verma A. Abstr. Pap. Pittsburg Conf. and Expos. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., New Orleans, La, 25 Febr. 1 March, 1985. 1160 s.

Поступило до Редакції 10.10.2000 р.

А.Г. Ахметшин, О.П. Приймак,

О.С. Токарський*, А.Г. Ахметшина*, В.Р. Гевко

***Тернопільський державний технічний університет ім. І. Пулюя**

УДК 543. 257. 1

НОВИЙ ПІДХІД ДО ВИКОРИСТАННЯ ЙОНОСЕЛЕКТИВНОЇ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ В АНАЛІЗІ МОЛОКА

Багаточинникове планування експерименту в йоноселективній потенціометрії було раніше [1-3] використане для того, щоб довести можливість кількісного аналізу мультикатіонної суміші за допомогою системи йоноселективних електродів.

В даній роботі вказаний спосіб застосували для аналізу молока. Проблема наявності неякісних і фальсифікованих молочних продуктів є досить серйозною. Швидкість і надійність контролю є основними гарантантами для її розв'язання. Йоноселективні електроди для цього використовують, незважаючи на наявність окремих робіт з цієї тематики [4], не часто [4-5]. Про це говорить відсутність роботи подібної тематики в збірниках державних та міжнародних конференцій за декілька останніх років (International Congress on Analytical Chemistry, Moscow, 1997; Agrus-99; KUAC 2000; Сенсор 2000).

Основні ідеї способу, що були викладені в роботі [6] і використані в подальшому для аналізу складніших систем полягають в наступному. В розчині, де міститься декілька катіонів, залежність потенціалу (φ) йоноселективного електроду від концентрації йонів записується рівнянням Нікольського:

$$\varphi = \varphi_0 + S \ln[C_i + \sum K_{ij} C_j^{z_i/z_j}],$$

де φ – константа електродної комірки, S – нернстівський фактор, C – молярна концентрація, i, j – індекси, що відносяться до первинних і сторонніх йонів.

Для чотириелектродної чотирикомпонентної системи, що вивчається, первинним для даного електроду йон є стороннім для трьох інших електродів системи. Вводимо для спрощення потенціал залежну функцію:

$$Y = \frac{\varphi_0 - \varphi}{S}.$$

Наявність чотирьох таких функцій, зв'язаних з концентраціями йонів залежністю:

$$Y = f(pC + \sum K_{ij} pC_j)$$

дає систему з чотирьох рівнянь.

Метод чинникового планування експерименту дає можливість визначити коефіцієнти K_{ij} . В цьому випадку дія усіх може бути визначена одночасно. Чинниками в даній роботі є показники концентрацій йонів натрію, калію, кальцію і магнію. Чинники зустрічаються на двох рівнях, тобто йони комбінуються при двох концентраціях. Кількість можливих комбінацій при повному дворівневому чинниковому експерименті дорівнює 2^n , де n – число чинників. Рівні вибрані так, щоб показники концентрацій йонів в аналізованих розчинах знаходились всередині досліджуваного інтервалу. Верхній і нижній рівні показників концентрацій позначаються, відповідно, pC_+ і pC_- . Однак, зазвичай при розрахунках використовують безрозмірну кодову величину x , яка зв'язана з показниками концентрацій так:

$$X = \frac{pC - (pC_+ + pC_-)/2}{(pC_+ - pC_-)/2}.$$

На верхньому рівні показника концентрації x дорівнює +1, а на нижньому – -1.

При повному факторному плануванні експерименту для визначення чотирьох катіонів необхідно приготувати 16 розчинів ($2^4=16$). Математична модель для відгуку електроду виглядає так:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{124}x_1x_2x_4 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{1234}x_1x_2x_3x_4.$$

В даному рівнянні враховані всі типи взаємодій між чинниками. Методика розрахунків коефіцієнтів b показана в [7,8]. Значення Y для кожного з розчинів і кожним електродом визначається експериментально. Були використані такі електроди: 1) натрієвий електрод з твердим внутрішнім контактом, шифр 110; 2) калієвий плівковий електрод з твердим внутрішнім контактом, шифр 201; 3) кальцієвий плівковий електрод з твердим внутрішнім контактом, шифр 206; 4) магнієвий плівковий електрод з внутрішнім стандартним розчином.

Вимірювання ЕРС відповідних гальванічних елементів здійснювали за допомогою рН-метра-мілівольметра рН-150 виробництва ПО "Измеритель" м. Гомель з електродом порівняння ЕВЛ-1М4. При вимірюванні ЕРС електрод порівняння занурювали в окрему склянку з розчином $MgSO_4$ ($C=0.1$ моль/л), що сполучали з коміркою, яка досліджувалася, за допомогою сольового містка (агар-агар, $\omega=2\%$; $MgSO_4$, $C=0.1$ моль/л). Склад вихідних розчинів і результати визначення Y подано в табл. 1. Ми не намагалися створити сталу йонну силу розчинів з двох причин. По-перше, вплив йонів на відгук електродів є складним процесом і ми не ставили завдання для досягнення мети роботи звести його до суто концентраційного чинника. По-друге, введення ще одного електроліту для створення сталої йонної сили лише ускладнює проблему, тому що вимагає введення п'ятого компоненту (катіону) в систему, вплив якого треба вивчати додатково. Перед дослідженням приготовлених розчинів були побудовані калібровочні криві в координатах $E-pC$, які використовували для визначення Y .

Таблиця 1

Показники концентрацій йонів в досліджуваних розчинах і результати експерименту 2⁴ (без Mg²⁺; П – планування; 1 – за калібровочним графіком; 2 – після корекції)

№ роз-чину	Показники концентрацій								
	Ca ²⁺			K ⁺			Na ⁺		
	П	1	2	П	1	2	П	1	2
1	2.125	1.963	2.09	1.565	1.275	1.573	1.87	3.534	1.84
2	1.825	1.725	1.855	1.565	1.275	1.573	1.87	3.638	1.927
3	2.125	1.963	2.09	1.265	1.05	1.287	1.87	3.775	1.912
4	1.825	1.725	1.855	1.265	1.038	1.271	1.87	3.925	2.037
5	2.125	1.963	2.09	1.565	1.275	1.573	1.57	3.25	1.582
6	1.825	1.788	1.916	1.565	1.25	1.541	1.57	3.25	1.567
7	2.125	2.013	2.135	1.265	1.038	1.271	1.57	3.45	1.615
8	1.825	1.787	1.916	1.265	1.013	1.239	1.57	3.5	1.644
9	2.125	2.013	2.19	1.565	1.3	1.604	1.87	3.58	1.886
10	1.825	1.538	1.566	1.565	1.275	1.573	1.87	3.925	2.182
11	2.125	1.988	2.158	1.265	1.05	1.287	1.87	3.45	1.623
12	1.825	1.723	1.813	1.265	1.013	1.25	1.87	3.45	1.6
13	2.125	1.963	2.126	1.565	1.25	1.541	1.57	3.213	1.534
14	1.825	1.7	1.78	1.565	1.25	1.541	1.57	3.213	1.534
15	2.125	1.988	2.158	1.265	1.05	1.287	1.57	3.4	1.579
16	1.825	1.725	1.813	1.265	1.013	1.239	1.57	3.3	1.467

Після обробки отриманих значень Y , знаходження коефіцієнтів регресій і визначення їх значимості, отримано такі рівняння регресії:

$$Y_{Ca} = 1.848 + 0.134x_{Ca} + 0.024x_{Ca}x_{Mg}$$

$$Y_K = 1.151 + 0.118x_K$$

$$Y_{Na} = 3.491 + 0.169x_{Na} + 0.081x_Kx_{Mg}$$

Розв'язання даної системи відносно x_1 , x_2 та x_3 дало можливість визначити скоректовані величини показників концентрацій цих йонів в штучних розчинах і в молочних продуктах.

Проблемна ситуація виникла при роботі з магнієвим електродом. Цей електрод був виготовлений у 1980 році і термін його придатності вже минув. Електрод реагує на присутність йонів Mg²⁺ (рис. 1), але тільки коли відсутні інші йони. При проведенні експерименту встановлено, що магнієвий електрод виконує в основному кальцієву функцію. З усіма електродами були проведенні 3 серії експериментів з однаковими центрами плану, але з різними кроками для визначення верхнього і нижнього рівнів чинників (ΔpC). Для магнієвого електроду отримані такі рівняння регресії:

$$Y_{Mg} = 0.738 + 0.195x_{Ca} + 0.028x_K + 0.038x_{Na} + 0.023x_{Mg} \quad (\Delta pC = 0.3)$$

$$Y_{Mg} = 1.05 + 0.35x_{Ca} + 0.003x_K + 0.033x_{Na} + 0.025x_{Mg} \quad (\Delta pC = 0.6)$$

$$Y_{Mg} = 0.8023 + 0.716x_{Ca} + 0.016x_K + 0.026x_{Na} + 0.104x_{Mg} \quad (\Delta pC = 1.2)$$

Щоб не ускладнювати порівняння були взяті спрощені рівняння регресії без врахування взаємодії між чинниками і значущості коефіцієнтів. З цих рівнянь чітко простежується кальцієва функція електроду: найбільший коефіцієнт регресії (підкреслений однією рисою), який зростає пропорційно різниці рівнів. Магнієва функція електроду в цих умовах проявляється на межі значущості (підкреслено двома рисками). Більш наочно все це можна побачити із графічної залежності електродного відгуку магнієвого електроду від концентрації йонів (рис. 2). Даний спосіб дає можливість простежити цю залежність на різних ступенях впливу. Під ступенем впливу розуміють кількість чинників, які одночасно знаходяться на верхньому рівні (кількість сторонніх йонів, що одночасно мають вищу рівневу концентрацію). З малюнка видно, що сильний вплив йонів кальцію практично не залежить від дії інших катіонів. Про це говорить паралельність відрізків, що характеризують вплив йонів кальцію та їх великий нахил. В той же час відрізки, що з'єднують точки нульового рівня впливу (і третього також) графічних залежностей для різних

рівнів магнієвого чинника, майже бездоганно паралельні осі абсцис. Це говорить про повну відсутність впливу йонів магнію на електродну функцію “магнієвого” електроду. Це робить неможливим використання рівнянь регресії отриманих для цього електроду з метою знаходження концентрації йонів магнію.

В табл. 2 зведені дані щодо вмісту досліджуваних йонів в складі молока різних авторів [9, 10] і результати, що були отримані в даній роботі.

Таблиця 2

Склад молока за літературними даними (1) і результати його аналізу при проведенні чинникового експерименту (2 – безпосереднє вимірювання, 3 – після корекції)

Катіон	Показники концентрацій		
	1	2	3
Ca ²⁺	1.84–2.11	2.425	2.523
K ⁺	1.38–1.45	1.275	1.573
Na ⁺	1.57–1.87	3.537	1.687

Концентрації майже усіх йонів, крім натрію, в даному зразку молока нижчі, ніж за літературними даними. Ймовірність його розведення і фальсифікації (молоко було ринкове) доводиться наступними дослідженнями. Для встановлення можливості використання даного способу для виявлення фальсифікації молока, останнє було підкислене за допомогою молочної кислоти, а потім нейтралізоване трьома способами: Na₂CO₃; еквімолярною сумішшю Na₂CO₃ і K₂CO₃; КОН. Результати аналізу підкисленого молока і нейтралізованих різними способами зразків наведені в табл. 3.

При підкисленні зростає активність йонів кальцію і калію. Можливо цьому сприяє процес переходу нерозчинних колоїдних форм кальцію у вигляді середніх цитратів та фосфатів в більш розчинні кислі солі. Подібне пояснення можна дати і відносно зростання концентрації калію. Зниження активності йонів Na⁺ можливо пов'язано з незначним зростанням йонної сили в молоці.

Таблиця 3

Склад підкисленого і нейтралізованого молока (1 – безпосереднє вимірювання, 2 – після корекції)

Характер обробки	pH	pCa		pK		pNa		
		1	2	1	2	1	2	
молочна кислота (підкислення)	5.79	2.24	2.34	1.19	1.46	3.74	1.92	
нейтра-лізація	Na ₂ CO ₃	6.68	2.31	2.42	1.3	1.61	3.3	1.46
	Na ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃	6.73	2.38	2.48	1.24	1.52	3.45	1.71
	КОН	6.69	2.18	2.29	1.25	1.54	3.69	1.84

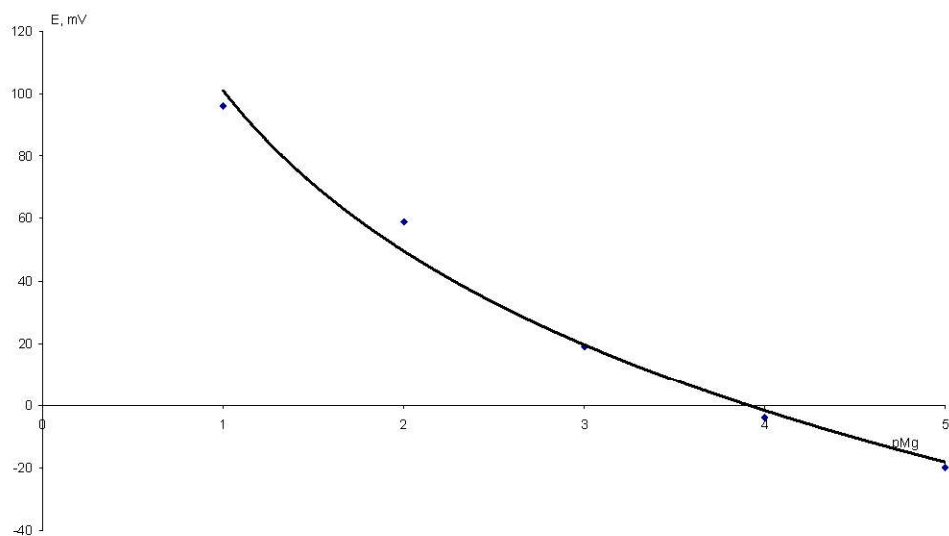


Рис. 1. Калібровочна крива для Mg-електроду

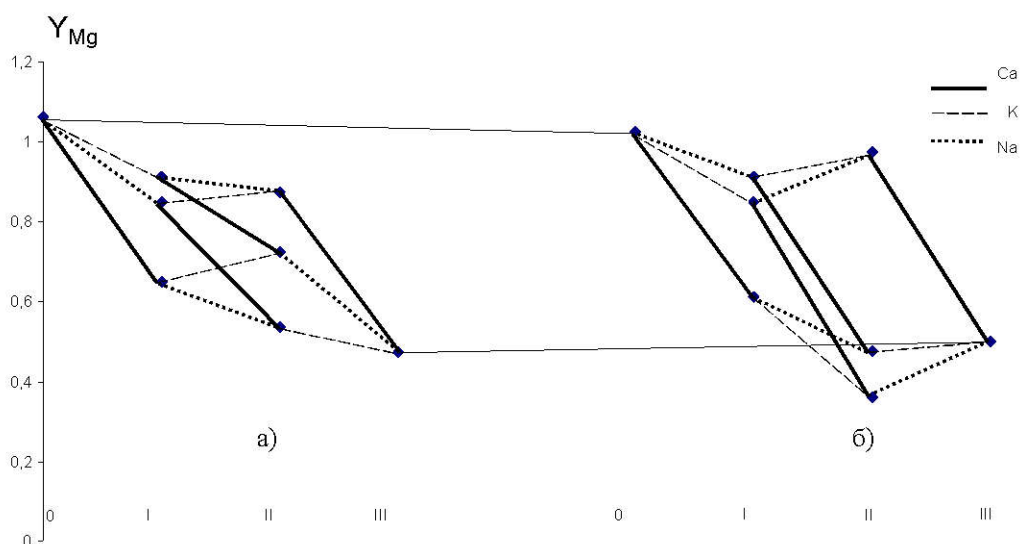


Рис. 2. Вплив сторонніх йонів на електродну функцію Mg-електроду
(а – $pMg=2.565$; б – $pMg=2.265$)

Характер зміни показника концентрації pNa при нейтралізації чітко відповідає способу її здійснення. Концентрація йонів Na^+ при переході від молока нейтралізованого Na_2CO_3 до молока нейтралізованого KOH .

Використання даного методу виявлення фальсифікованого молока дозволяє виявити не тільки факт фальсифікації, але і його розведення водою, а також спосіб, що використовувався для його нейтралізації. При його використанні на великих ринках, або підприємствах це дозволяє скоротити тривалість аналізу і підвищити його точність у порівнянні з лабораторними хімічними методами. Ефективність застосування даного методу може бути ще вищою при його комбінуванні з комп'ютерною обробкою результатів та використанні більш якісних йоноселективних електродів.

РЕЗЮМЕ

Для аналізу молока була використана мультиелектродна система. Показано, що одночасне застосування з цією метою багаточинникового планування експерименту дозволяє значно

підвищити його ефективність. Метод дозволяє швидко виявити фальсифікацію молока і способу його здійснення.

РЕЗЮМЕ

Мультieleктродная система была использована для анализа молока в комбинации с многофакторным планированием эксперимента, что дает возможность повысить его эффективность. Так можно обнаружить фальсификацию молока и способ, который при этом был использован.

SUMMARY

Multielectodic system as also as factorial design was used for analysis of milk. The accuracy of analysis could be considerably improved by such way.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ахметшин А., Коробчук В., Ахметшина А. Анализ четырехкомпонентных смесей катионов методом ионоселективной потенциометрии // Вісник Тернопільського приладобудівного інституту. 1996. 2/96. С. 51-58.
2. Ахметшин А., Барановський В., Ахметшина А., Коробчук В. Проблеми наочності і практичного використання чоитрифакторного математичного планування в іоноселективній потенціометрії при аналізі води // Вісник Тернопільського державного технічного університету. 1997. Т. 2. Вип. 1. С. 62-69.
3. Akhmetshin A., Baranovsky V., Akhmetshina A. Use of four-factorial design in ion-selective potentiometry for analysis of multi-ionic solutions // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. Т. 361. Р. 282-284.
4. Брусиловский Л.П., Шидловская В.П. Ионметрический метод определения фальсификации молока содой или аммонийными соединениями // Молочная промышленность. 1996. №1. С. 19-21.
5. Ильичева Н.Ю., Медянцева Э.П., Кутырева М.П. Еремин С.А., Будников Г.К. Применение амперометрического холинэстеразного биосенсора в мониторинге остаточных количеств сим-1,3,5-триазиновых гербицидов в воде и молочных продуктах // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием СЕНСОР 2000. Санкт-Петербург, 2000. С. 95.
6. Virtanen R. Analysis of multi-ionic solution with several ion-selective electrodes // Conference on ion-selective electrodes. Budapest, 1977. Р. 589-595.
7. Ахназарова С.Л., Кафаров Б.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978. 406 с.
8. Хикс Ч. Основные принципы планирования эксперимента. М.: Мир, 1967. 406 с.
9. Schmidt D.G., Koops I. and Westerbeek D. Properties of artificial casein micelles // Neth. Milk Dairy. 1977. Vol. 31. Р. 328-341.
10. Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 344 с.

Поступило до Редакції 04.05.2000 р.

Л.Д. Масленникова, Ф.Г. Фабуляк*

Київський державний торговельно-економічний університет

*** Національний технічний університет України**

“Київський політехнічний інститут”

УДК 541.678

МОЛЕКУЛЯРНІ ВЗАЄМОДІЇ ПОЛІІЗОПРЕНУ В ЛАТЕКСІ З ВМІСТОМ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ

Проведено реологічні дослідження чистого латексу і наповненого карбонатом кальцію. Показано, що досліджувані системи мають в'язкопластично-псевдопластичну течію в'язких рідин і тиксотропію. Наявність карбонату кальцію приводить до формування нових глобулярно-