

способности порошков TiO_2 по отношению к ряду красителей отличающихся строением. В исследуемую группу были выбраны катионные ($C_{16}H_{18}N_3SCl$ - метиленовый голубой, $C_{28}H_3N_2O_3Cl$ - родамин Ж, $C_{20}H_{19}N_4Cl$ - сафранин т) и анионные ($C_{14}P_{14}N_3NaO_3S$ - метиловый оранжевый, $C_{32}H_{22}N_6Na_2S_2O_6$ - конго красный) красители. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Изменение концентрации красителей в растворе за счет адсорбции на поверхности частиц TiO_2 .

№	T, °C	t, мин	pH	$\Delta C_{кр}, \%$				
				катионные			анионные	
				$C_{16}H_{18}N_3SCl$	$C_{28}H_3N_2O_3Cl$	$C_{20}H_{19}N_4Cl$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2S_2O_6$	$C_{14}P_{14}N_3NaO_3S$
5	500	15	10	8	7	7	≈100	56
12	700	5	10	18	4	8	≈100	8
16	500	15	8	<1	<1	-	≈100	12
17	700	5	8	<1	<1	-	≈100	6
18	800	5	8	17	9	-	50	<1
20	P-25			30	4	1	≈100	16

Адсорбция поверхностью частиц TiO_2 различных красителей не зависит от принадлежности красителя к анионной или катионной группе.

Из данных таблицы 2. видно, что такие красители как родамин Ж и сафранин Т имеют малую величину адсорбции на всех испытуемых образцах. Краситель конго красный полностью переходит на поверхность порошков TiO_2 из раствора. Два других красителя – метиленовый голубой и метиловый оранжевый адсорбируются взаимоисключающим образом. Так, максимальная величина адсорбции для образца полученного при 500°C и длительности термического воздействия 15

мин. (образец № 5) составила 6 мг красителя метилового оранжевого на 1 г TiO_2 , при этом адсорбция метиленового голубого на этом образце менее 10%. А для образца полученного при 700°C и длительность термического воздействия 5 мин. (образец № 12) максимальная величина адсорбции наблюдалась для красителя метиленового голубого при слабой адсорбции метилового оранжевого.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных работ были выявлены условия получения нанокристаллического диоксида титана в структурной форме анатаз. Предложенный нами способ синтеза не требует дорогостоящего и энергозатратного оборудования для получения значительных количеств адсорбентов и фотокатализаторов на основе TiO_2 . Это позволит снизить производственные затраты и широко использовать диоксид титана для фотокаталитической очистки окружающей среды. Дальнейшие систематическое исследование адсорбционных свойств TiO_2 с целью выявления природы и концентрации центров кислотности поверхности TiO_2 в зависимости от условий получения образцов открывает перспективы создания селективных сорбентов для медицины и экологии.

Работа выполнена на приборной базе «ЦКП научным оборудованием КемГУ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Magalhaes F., Lago R.M. Floating photocatalysts based on TiO_2 grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes // Solar Energy. 2009. Vol. 83. P.1521-1526.
- Исмагилов З.Р. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана / З.Р. Исмагилов, Л.Т. Цикоза, Н.В. Шикина, В.Ф. Зарытова, В.В. Зиновьев, С.Н. Загребельный // Успехи химии. 2009. том. 78. № 9. С. 943-955.
- Физико-химические процессы в светочувствительных системах / Ред. Сечкарев Б.А., Титов Ф.В., Сотникова Л.В., Дудникова Ю.Н.. М.: Кемерово, 2011. 339 с.

УДК 546.3:664.85(0.45)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Р.А. Терентьев, В.К. Чеботарев, А.Е. Пасека, Е.Г. Ильина, К.В. Шапоренко

Для устранения недостатков визуального титрования, применяемого в фармакопее для аналитического контроля содержания токсичных металлов, разработаны методики потенциометрического титрования с висмутовым индикаторным электродом. На примере

анализа препаратов с содержанием цинка(II) и висмута(III) показано улучшение сходимости и правильности результатов по сравнению с визуальным титрованием при равном времени анализа.

Фармакопея, титриметрия, потенциометрия, комплексонометрия, ЭДТА натрия, висмутый электрод.

ВВЕДЕНИЕ

Область применения соединений токсичных металлов обусловлена их токсическими и химическими свойствами. Это антисептики, вяжущие и подсушивающие препараты, нормализаторы кислотности, препараты комбинированного действия. Негативные воздействия передозировок препарата и связанные с ними отравления следует исключать средствами аналитического контроля фармакопейных препаратов.

Способы аналитического контроля таких препаратов регламентирует Государственная Фармакопея РФ (ГФ) [1]. Подробнее методики контроля описываются в отраслевых фармакопейных статьях и статьях предприятия, а также специализированной литературе [2,3].

Для количественного определения макро- и полумикроколичеств ГФ в большинстве случаев рекомендует способ прямого комплексонометрического титрования. В качестве титранта используют стандартный раствор динатриевой соли кислоты этилендиамина-тетрауксусной – ЭДТА (трилон Б). Для регистрации аналитического сигнала предписывается использовать потенциометрическую или визуальную фиксацию точки эквивалентности (т.э.). В качестве визуальных индикаторов рекомендуются ксиленоловый оранжевый и пирокатехиновый фиолетовый. При потенциометрическом титровании рекомендованы ионоселективные электроды и ртутный. Методики с применением ионоселективных электродов приводят к необходимости применения набора таких электродов. Более универсальный ртутный электрод [4-8] токсичен и не отвечает современным требованиям «зеленой химии».

Визуальное титрование непригодно для окрашенных растворов или при образовании суспензий. При низких концентрациях определяемого вещества конкурирующие реакции с металлоиндикатором и гидролиз в титрационной системе мешает установлению равновесия и увеличивает погрешности определения. Недостатки визуального способа устраняет применение инструментальных методов регистрации т.э. В предварительных исследованиях на растворах ряда металлов нами установлено, что индикаторный электрод из металлического висмута проявлял линейную

зависимость потенциала от концентраций катионов в растворе.

Поставлена цель: исследовать аналитические возможности применения висмутowego электрода для анализа фармакопейных препаратов и сравнить полученные результаты с результатами рекомендованных методик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами анализа выбраны препараты с содержанием цинка(II) и висмута(III).

Для анализа висмута ГФ рекомендует следующую методику: точную навеску препарата (соответствующую 0,1-0,2 г висмута) растворяют, как указано в частной статье. Прибавляют 50 мл воды и доводят рН до 1,0-2,0, добавляя по каплям разведенную азотную кислоту или раствор аммиака. Прибавляют 0,05 г индикаторной смеси ксиленолового оранжевого и медленно титруют раствором трилона Б (0,05 моль/л) до желтого окрашивания. 1 мл раствора трилона Б (0,05 моль/л) соответствует 0,01045 г висмута[1,2].

Для анализа цинка ГФ предлагает следующую методику: к 1 мл раствора прибавляют 5 мл раствора аммиачного буферного раствора, 0,02 г индикаторной смеси кислотного хром-черного специального и титруют 0,01 М раствором трилона Б до синего окрашивания.

Параллельно проводят контрольный опыт.

1 мл раствора трилона Б (0,05 моль/л) соответствует 0,003268 г цинка[1,2].

Предложены следующие методики потенциометрического определения: Азотнокислый анализируемый раствор, содержащий 0,1-4 мг висмута на каждые 10 мл, помещают в ячейку для титрования, доводят рН до значения 2,2-3,2 для получения максимальных скачков потенциала в точке эквивалентности. Титруют 0,005000 моль/л раствором ЭДТА.

Азотнокислый или сернокислый анализируемый раствор, содержащий 0,14-7,0 мг цинка на каждые 10 мл, помещают в ячейку для титрования, нейтрализуют ацетатом натрия и вводят дополнительно 0,1 мл 1 М раствора ацетата натрия. Титруют 0,005000 моль/л или 0,05000 моль/л раствором ЭДТА.

Испытаны фармакологические препараты, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Анализируемые препараты

Препарат	Заявленное содержание ТМ
«Викаир» Р №001863/01 от 14.08.2008	0,350 г висмута нитрата основного в таблетке массой 1,15 г
Капли глазные «Цинка сульфат, борная кислота» «ЗАО Диафарм» Р №001885/01-2002	2,5 г цинка сульфата в 1000 мл раствора
Присыпка «Детская» Р №000921/01	10 г цинка окиси в 100 г средства
Паста цинко-салициловая Р67.554.176	От 0,237 до 0,262 г цинка окиси в 1 г препарата

Проведена серия контрольных определений ТМ по фармакопейным методикам визуального титрования и по предложенным нами ранее потенциометрическим методикам с индикаторным электродом из висмута [9, 10]. В работе использован стандартный раствор ЭДТА с концентрацией 0,05000 моль/л и стандартизованный по цинку раствор ЭДТА с концентрацией 0,005071 моль/л. Растворы висмута нейтрализовали введением 0,1 моль/л и 1 моль/л растворов гидрокарбоната натрия, растворы цинка нейтрализовали ацетатом натрия с концентрацией 4 моль/л. Образуемая в результате нейтрализации уксусная кислота формировала с избытком ацетата буферную смесь.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения соответствующих концентраций 1,1415 г препарата «Викаир» растворено в концентрированной азотной кислоте и доведено дистиллированной водой до объема 100 мл. Окрашенные растительные компоненты препарата, а также присутствие взвеси нерастворимой части препарата, создавали помехи для визуального определения. Для анализа содержания цинка оксида исследована присыпка «Детская». Рабочие растворы готовили, растворяя препарат в разбавленной азотной кислоте при нагревании [2]. Тальк, присутствующий в присыпке, создает помутнение раствора и мешает правильному визуальному установлению точки эквивалентности. Аликвоты препарата титровали 0,05000 моль/л раствором ЭДТА с визу-

альной и потенциометрической регистрацией аналитического сигнала. Сравнительные результаты представлены в таблице 4.

Сравнительные результаты анализа препарата представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты определения висмута нитрата основного в препарате «Викаир» титрованием 0,005071 моль/л ЭДТА.

Объем аликвоты, мл	Введено, мг	Найдено стандартным методом, мг (Δ , %)	Найдено потенциометрическим титрованием, мг (Δ , %)
1,00	3,50	3,54 (1,2%)	3,53 (-0,86%)
1,50	5,25	5,28 (0,57%)	5,28 (0,57%)
2,00	7,00	6,94 (-0,86%)	7,02 (0,29%)

Δ – Отклонение от среднего заявленного значения

Наличие в препарате Капли глазные «Цинка сульфат, борная кислота» борной кислоты не мешает определению цинка [2]. Различные аликвоты препарата титровали 0,005071 моль/л раствором ЭДТА с визуальной и потенциометрической регистрацией аналитического сигнала. Сравнительные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения цинка сульфата в препарате «Цинка сульфат, борная кислота» титрованием 0,005071 моль/л ЭДТА.

Контроль т.э.	$V_{ал}$, мл	Введено, мг	V_T , мл	Найдено, мг	Δ , %
Визуальный	0,50	1,25	0,88	1,283	2,4
	1,00	2,5	1,75	2,551	2,0
	2,00	5,0	3,69	5,381	7,6
Потенциометрический	0,50	1,25	0,9063	1,322	5,8
	1,00	2,5	1,7875	2,607	4,28
	2,00	5,0	3,5825	5,220	4,4

$V_{ал}$ – объем аликвоты, V_T – объем титранта, затраченного на титрование, S_T – стандартное отклонение, Δ – Отклонение от среднего заявленного значения

Рекомендованное ГФ растворение пасты цинко-салициловой в разбавленной хлороводородной кислоте при нагревании дает не количественные результаты. Подготовку проб

ЭКОЛОГИЯ

осуществляли, растворяя навески препарата в разбавленной азотной кислоте под слоем петролейного эфира для извлечения вазелиновой основы, чтобы избежать применения токсичной эфирно-спиртовой смеси [3]. Салициловая кислота, присутствующая в пасте, создает опалесценцию и помутнение раствора и препятствует правильному визуальному установлению точки эквивалентности. Аликвоты препарата титровали 0,05000 моль/л раствором ЭДТА с визуальной и потенциометрической регистрацией аналитического сигнала. Сравнительные результаты представлены в таблице 5.

Таблица 4 – Результаты определения цинка сульфата в препарате «Присыпка детская» титрованием 0,05000 моль/л ЭДТА

Контроль т.э.	$V_{ал}$, мл	Введено, мг	V_T , мл	Найдено, мг	Δ , %
Визуальный	2,50	8,00	2,30	9,35	17
	5,00	16,00	5,50	22,4	40
	7,50	23,99	8,15	33,1	38
Потенциометрический	2,50	8,00	2,55	10,4	30
	5,00	16,00	5,08	20,6	29
	7,50	23,99	7,63	31,0	29

$V_{ал}$ – объем аликвоты, V_T – объем титранта, затраченного на титрование, Δ – Отклонение от среднего заявленного значения

Таблица 5 – Результаты определения цинка сульфата в препарате «Цинко-салициловая паста» титрованием 0,05000 моль/л ЭДТА

Контроль т.э.	$m_{нав}$, г	Введено, мг	V_T , мл	Найдено, мг	Δ , %
Визуальный	0,1308	32,7	7,85	31,9	-2,4
	0,1010	25,3	6,15	25,0	-1,2
	0,1210	30,3	7,30	29,7	-2,0
Потенциометрический	0,1418	35,5	8,675	35,3	-0,6
	0,1455	36,4	8,925	36,3	-0,3
	0,1126	28,2	6,875	28,0	-0,9

$m_{нав}$ – масса навески, V_T – объем титранта, затраченного на титрование, Δ – Отклонение от среднего заявленного значения

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для сравнения методов рассчитаны отклонения от заявленных содержаний, стан-

дартные отклонения и вариабельность. Сравнение результатов визуального титрования и потенциометрического с индикаторным электродом из металлического висмута проведено в таблице 6.

Таблица 6 – Сравнение результатов анализа фармпрепаратов рекомендуемым и предложенным способами

Препарат	Заявл. со-держ.	Опр. виз. мето-дом	$\Delta_{виз}$, %	$V_{виз}$	Опр. пот. мето-дом	$\Delta_{п}$, %	$V_{пот}$
Викаир	0,350 г $BiONO_3$ / табл.	0,351±0,007 г/табл.	0,3	1,99×10 ⁻²	0,352±0,001 г/табл.	0,6	5,68 × 10 ⁻³
Цинка сульфат, борная кислота	2,5 г $ZnSO_4$ /1000 мл	2,6±0,1 г/1000 мл	4,1	4,76×10 ⁻²	2,62±0,04 г/1000 мл	4,8	1,41 × 10 ⁻²
Присыпка «Детская»	10 г ZnO /100 г	13±2 г/100 г	32	0,176	12,9±0,1 г/100 г	29	9,28 × 10 ⁻³
Паста цинко-салициловая	0,237±0,262 г ZnO /1 г	0,246±0,004 г/1 г	1,7	1,63×10 ⁻²	0,249±0,001 г/1 г	0,44	5,22 × 10 ⁻³

$\Delta_{виз}$ – отклонение от заявленного содержания, полученное по методике с визуальной индикацией, $\Delta_{п}$, % - отклонение от заявленного содержания, полученное по методике с потенциометрической индикацией, $V_{виз}$ – вариабельность результатов визуального титрования, $V_{пот}$ – вариабельность результатов потенциометрического титрования.

Интервальная оценка по критерию вариабельности показала преимущество потенциометрического метода над визуальным. Значения стандартных отклонений выявили большую сходимость потенциометрических определений. Средние результаты предлагаемых методов статистически удовлетворяют погрешностям рекомендованных ГФ методик, но имеют лучшие метрологические показатели: сходимость, правильность. При этом ходу анализа не мешают примеси препаратов, образующих окрашенные или мутные растворы. Точки эквивалентности потенциометрически фиксируются более четко по величине изменения электродного потенциала, не увеличивая времени единичного определения ионов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственная фармакопея Российской Федерации. Двенадцатое издание. Часть 1. Общие методы анализа. – М.: Медицина, 2007. – 685 с.

2. Фармацевтическая химия. Ч. 1. Теоретический материал по темам / Под ред. А.П. Арзамасцева. – М., 2004. – 660 с.
3. Кулешова М.И. Гусева Л.Н. О.К. Сивицкая. Анализ лекарственных форм, изготавливаемых в аптеках – Пособие. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1989. – 288 с.
4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
5. Khalifa H., Soliman A. Back titration with mercuric nitrate in alkaline medium // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1959. - Vol. 169, p. 109-115
6. Fawzy S. Sadek, Charles N. Reilley. Ultramicro chelometric titrations with potentiometric end point detection // Microchemical Journal, 1957. Vol. 1, Issue 2, P. 183-201
7. Přibil R., Kondela Z., Matyska B. Use of complexones in chemical analysis. XIII. Potentiometric determination of certain cations by means of "complexone III" solutions // Coll. Czech. Chem. Comm., 1951. - Vol. 16, p. 80
8. Reilley, C.N.; Schmid, R.W.; Lamson, D.W. Chelometric titrations of metal ions with potentiometric end point detection // Anal. Chem., 1958. Vol. 30, p. 953–957.
9. Заявка 2011 133 092 Российская Федерация, МПК7 В 64 G 1/00. Способ определения висмута / Чеботарев В.К. (РФ), Терентьев Р.А. (РФ), Пасека А.Е. (РФ) ; заявитель ГОУ ВПО «Алтайский Государственный Университет» ; приоритет 05.08.11 (РФ). – 6 с.
10. Заявка 2011 133 980 Российская Федерация, МПК7 В 64 G 1/00. Способ определения цинка / Чеботарев В.К. (РФ), Терентьев Р.А. (РФ), Пасека А.Е. (РФ) ; заявитель ГОУ ВПО «Алтайский Государственный Университет» ; приоритет 07.08.12 (РФ). – 7 с.

УДК 546.3:664.85(0.45)

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ЯГОДАХ ОБЛЕПИХИ И СЕМЕНАХ ЛЬНА

О.М. Мельников, Н.И. Кулешова, А.Л. Верещагин

Методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) определено содержание тяжелых металлов в ягодах облепихи и семенах льна. Выявлено превышение содержания кадмия в семенах льна, выращенного на определённых территориях. Предложено две наиболее вероятные причины накопления кадмия в семенах льна.

Ключевые слова: метод атомно-абсорбционной спектрометрии, кадмий, семена льна, ягоды облепихи.

Введение

В последние десятилетия, в связи с возрастающим объемом применения фосфорных удобрений в окружающей среде значительно возросло техногенное загрязнение сельскохозяйственной продукции тяжелыми металлами [1], главным образом кадмием [2].

Из всех тяжелых металлов, загрязняющих пищевые продукты и напитки, кадмий относится к наиболее опасным в связи с его высокой подвижностью в почве. Токсичное действие кадмия, поступающего в организм с пищевым рационом и питьевой водой, связано с его физиологическим антагонизмом к цинку.

Данные по определению кадмия в почвах Кемеровской области показало в ряде районов превышение ПДК, что запрещает использование этих земель в сельскохозяйственном обороте [2].

Помимо этого существует ряд технических сельскохозяйственных культур способных к фитоэкстракции тяжелых металлов –

подсолнечник, лен на почвах с природным фоновым содержанием этих элементов [3], а также продукты их переработки [3].

По способности накапливать тяжелые металлы растения можно разделить на три группы: 1) аккумуляторы, накапливающие металлы, как при низком, так и высоком содержании их в почве; 2) индикаторы, в которых концентрация металла отражает его содержание в окружающей среде и 3) исключители, у которых поступление металлов в побеги ограничено, несмотря на их высокую концентрацию в окружающей среде [4, 5].

Лён относится к растениям «аккумуляторам», применяемых для очистки территорий загрязненных кадмием. Считается рентабельным утилизировать биомассу льна, как и биомассу других аналогично применяемых растений с целью получения биотоплива [6].

Целью нашей работы, было оценка уровня безопасности по содержанию кадмия и свинца в образцах масличных культур – плодов облепихи, различных партий, а также семян льна, выращенных в ряде хозяйств Алтайского края.