



Список литературы

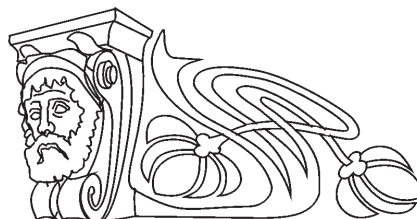
1. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа М., 2002. 304 с.
2. Weidenbömer M. Mycotoxins in Foodstuff. Springer, 2007. 900 p.
3. Commission Regulation (EC) No. 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs // Off. J. Eur. Union L364/5.
4. СанПиН 2.3.2.1078-01. Продовольственное сырье и пищевые продукты. «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов».
5. Горячева И. Ю., Русанова Т. Ю., Бурмистрова Н. А., Де Саегер С. Иммунохимические методы определения микотоксинов // Журн. анал. химии. 2009. Т. 64, № 8. С. 788–806.
6. Урусов А. Е., Жердев А. В., Дзантиев Б. Б. Иммунохимические методы анализа микотоксинов (обзор) // Прикл. биохим. микроб. 2010. Т. 46, № 3. С. 276–290.
7. Zheng M. Z., Richard J. L., Binder J. A review of rapid methods for the analysis of mycotoxins // Mycopathologia. 2006. Vol. 161. P. 261–273.
8. Pfohl-Leszkowicz A., Manderville R. A. Ochratoxin A: An overview on toxicity and carcinogenicity in animals and humans // Mol. Nutr. Food Res. 2007. Vol. 51, № 1. P. 61–99.
9. Zinedine A., Soriano J.M., Molto J. C., Manes J. Review on the toxicity, occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone: an oestrogenic mycotoxin // Food Chem. Toxicol. 2007. Vol. 45. P. 1–18.
10. Monaci L., Palmisano F., Matrella R., Tantillo G. Determination of ochratoxin A at part-per-trillion level in Italian salami by immunoaffinity clean-up and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection // J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1090, № 1–2. P. 184–187.
11. Berthiller F., Sulyok M., Krška R., Schuhmacher R. Chromatographic methods for the simultaneous determination of mycotoxins and their conjugates in cereals // Intern. J. Food Microbiol. 2007. Vol. 119, № 1–2. P. 33–37.
12. Liu R., Yu Z., He Q., Xu Y. An immunoassay for ochratoxin A without the mycotoxin // Food Control. 2007. Vol. 18, № 7. P. 872–877.
13. Burmistrova N. A., Goryacheva I. Yu., Basova E. Yu., Franki A.-S., Elewaut D., Van Beneden K., Deforce D., Van Peteghem C., De Saeger S. Application of a new anti-zearalenone monoclonal antibody in different immunoassay formats // Anal. Bioanal. Chem. 2009. Vol. 395. P. 1301–1307.
14. Alarcon S. H., Palleschi G., Compagnone D., Pascale M., Visconti A., Barna-Vetro I. Monoclonal antibody based electrochemical immunosensor for the determination of ochratoxin A in wheat // Talanta. 2006. Vol. 69, № 4. P. 1031–1037.
15. Kolosova A. Y., De Saeger S., Sibanda L., Verheijen R., Van Peteghem C. Development of a colloidal gold-based lateral-flow immunoassay for the rapid simultaneous detection of zearalenone and deoxynivalenol // Anal. Bioanal. Chem. 2007. Vol. 389, № 7–8. P. 2103–2107.
16. De Saeger S., Van Peteghem C. Flow-through membrane-based enzyme immunoassay for rapid detection of ochratoxin A in wheat // J. Food Protect. 1999. Vol. 62, № 1. P. 65–69.
17. Hermanson G. T. Bioconjugate techniques. Academic Press. San Diego, 1996. 785 p.
18. De Saeger S., Sibanda L., Desmet A., Van Peteghem C. A collaborative study to validate novel field immunoassay kits for rapid mycotoxin detection // Intern. J. Food Microbiol. 2002. Vol. 75. P. 135.
19. De Saeger S., Van Peteghem C. Detection of mycotoxins by flow-through membrane-based enzyme immunoassay. European patent No. 0893690 (Bulletin 2004/29, 14.07.2004).
20. Kolosova A. Yu., De Saeger S., Eremin S. A., Van Peteghem C. Investigation of several parameters influencing signal generation in flow-through membrane-based enzyme immunoassay // Anal. Bioanal. Chem. 2007. Vol. 387. P. 1095–1104.
21. EC Commission Decision 657/2002 of 12 August 2002. Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results // Off. J. of the European Communities L 221/8.
22. Trullols E., Ruisanchez I., Rius F.X. Validation of qualitative analytical methods // Trends Anal. Chem. 2004. Vol. 23, № 2. P. 137–145.

УДК 543.257.1:[546.817+661.185.1]

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИТАНОВОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ВАНАДИЯ (IV) В СУХИХ ОСТАТКАХ НЕФТЕЙ

С. С. Сатаева

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана, г. Уральск
E-mail: sataeva_safura@mail.ru



В работе предложен индикаторный электрод на основе металлического титана. Исследованы его электроаналитические свойства (электродная функция, время отклика, предел чувствительности, pH-зависимость) в растворах ионов ванадия (IV). Показана возможность использования данного

электрода для определения ванадия (IV) в сухих остатках нефтей.

Ключевые слова: потенциометрия, потенциометрическое титрование, титановые электроды, ванадий (IV), сухой остаток нефти.



The Use of Titanium Electrodes for Determining Ion Vanadium (IV) in Dry Oil

S. S. Sataeva

This paper presents a test electrode based on metallic titanium. Its electro analytical properties (electrode function, response time, detection limit, pH dependence) in solutions of vanadium ions (IV) were investigated. Possibility of using this electrode for the determination of vanadium (IV) in dry residues of oils.

Key words: potentiometry, potentiometric titration, titanium electrodes, Vanadium (IV), dry residue of oil.

Ванадий за счет переменной степени окисления участвует в окислительно-восстановительных реакциях, катализирует окисление глюкозы и других органических соединений в живом организме до диоксида углерода. Соединения ванадия обладают широким спектром токсического воздействия, они поражают систему кровообращения, органы дыхания, ЦНС. Для соединений ванадия характерны нарушение белкового обмена, функциональные расстройства нервной и сердечной деятельности, в основном они накапливаются в почках, печени и легких. Соединения ванадия оказывают токсическое действие на микрофлору очистных сооружений и тормозят очистку сточных вод при концентрации по ванадию 30–50 мг/л [1].

Благодаря высокой температуре плавления, малому удельному весу по сравнению с железом, хорошей коррозионной стойкости металлический ванадий и его сплавы используются в качестве конструкционных материалов. Чистый ванадий применяется в качестве материала для ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Наличие ванадия в сталях способствует облагораживанию структуры металла, удалению азота из него, улучшению механических свойств, т. е. увеличению пластичности, эластичности, устойчивости к истиранию и удару, коррозионной стойкости и твердости. Соединения ванадия находят применение и в химической промышленности в качестве катализаторов: в производстве серной кислоты, окислении нафталина, нефтей, а также при производстве чернил, гидрогенизации фенолов водородом под давлением и др. [2].

Известны работы по определению ванадия (V), где необходимо предварительное подкисление раствора, что требует больших затрат серной кислоты и увеличивает время анализа [3–4].

Описаны электроды с ионочувствительным элементом на основе диоксида свинца, селективные к анионам пентавалентного ванадия.

Актуальным является определение ванадия (IV) в такой многокомпонентной системе, как

нефть. Содержание ванадия в сухих остатках нефтей достигает 60%.

Настоящая работа посвящена исследованию электроаналитических свойств электрода на основе металлического титана, использованию данного электрода для определения ванадия (IV) в сухих остатках нефтей.

Материалы и методы

Для изготовления электродов использован металлический титан квалификации «ос ч», из которого вырезали диски толщиной 1 мм диаметром 6 мм. Металлические диски помещали в корпус из инертно-полимерного материала, в качестве токоотвода использована медная проволока. Непосредственно перед экспериментом поверхность электродов зачищалась оксидом алюминия, нанесенным на мягкую губку, и тщательно промывались дистиллированной водой. Наряду с металлическими титановыми электродами в качестве индикаторного исследован ранее описанный в литературе платиновый электрод (PtСЭ). Электродом для сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ 1МЗ, заполненный насыщенным раствором хлорида калия.

Модифицирование поверхности металлических титановых электродов проводили методом электрохимической обработки в 5% - ном растворе H_2SO_4 , время обработки варьировали. Модификацию выполняли в режиме $U = 20-25V$, $I = 0,05A$ с использованием выпрямителя ВУП-2М. При этом исследуемый электрод служил анодом. В качестве катода использован угольный электрод. Время обработки варьировали.

Потенциометрические измерения проводили с помощью иономера Анион-4100 с погрешностью 0,001В.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводились методами прямой потенциометрии и потенциометрического титрования с использованием немодифицированных и модифицированных металлических титановых электродов. Ванадий и титан являются *d*-элементами III периода периодической системы Д. И. Менделеева. Они имеют схожее строение кристаллической решетки, что может служить объяснением селективности титанового электрода к ионам ванадия. Использованный в работе титановый электрод прост в изготовлении, удобен в обращении, устойчив в агрессивных средах, доступен, обладает продолжительным сроком эксплуатации.

С целью улучшения электроаналитических характеристик титанового электрода проведено электрохимическое модифицирование



его поверхности. Из литературы известно, что возникновение функции электрода после модификации происходит в результате твердофазных реакций, протекающих на поверхности электрода с образованием электродноактивного слоя [6, 7].

В результате проведенных нами исследований установлено, что после электрохимической обработки мембраны в 5%-ном растворе серной кислоты в течение 10 мин функция электрода из титана заметно улучшается за счет реакций, протекающих на поверхности мембраны и приводящих к возникновению тонкого модифицированного слоя оксида титана.

Электрохимические свойства титанового электрода до и после модифицирования от концентрации ванадил-ионов исследовали в сравнении с Pt-электродом (ранее хорошо изученным в литературе [8]) в интервале pH 3,0–5,0. Зависимость электродного потенциала Ti- и Pt-электродов от концентрации VO^{2+} -ионов представлены на рис. 1.

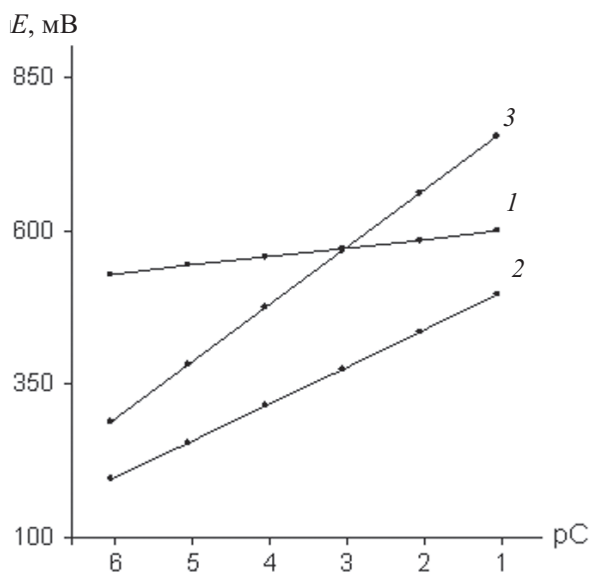


Рис. 1. Зависимости потенциала Pt- (1) и Ti (2, 3)-электродов от концентрации растворов $VOSO_4$: 2 – немодифицированных; 3 – модифицированных. Фон 1M KNO_3

Из рис. 1 видно, что модифицированный и немодифицированный Ti-электроды проявляют чувствительность к ионам VO^{2+} . С немодифицированным титановым электродом получены следующие результаты: электродная функция линейна в области концентрации 10^{-6} – 10^{-1} М, время установления стационарного потенциала для Ti-электрода составляет 30–40 с, тогда как для платинового электрода стабильный потенциал устанавливается в течение 1–1,5 мин. Угловой коэффициент электродной функции в растворах

ванадия (IV) для Ti-электрода составляет 30 ± 2 мВ, для Pt-электрода чувствительность практически отсутствует.

Электродная функция титанового электрода после модифицирования выполняется в 10^{-6} – 10^{-1} М растворах сульфата ванадила (рис. 1, кривая 3); угловой коэффициент равен 93 ± 2 мВ/рС; время отклика составляет 10 с (для платинового электрода $\tau = 1$ –1,5 мин). Данные результатов эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1

Электроаналитические характеристики Pt- и Ti-электродов в растворах сернокислого ванадия

Сенсор	$E=f(-\lg C)$, М	$(\alpha + \Delta\alpha)$, мВ/рС	Время отклика, с
Pt	$10^{-6} - 10^{-1}$	3 ± 2	90
Ti (немодиф.)	$10^{-6} - 10^{-1}$	30 ± 5	40
Ti (модиф.)	$10^{-6} - 10^{-1}$	93 ± 1	10

Исследуемые электроды применены в качестве датчиков при потенциометрическом титровании ванадия (IV) растворами диэтилдитиокарбамата натрия (ДЭДК-Na) и оксихинолином (8-Ох) (рис. 2).

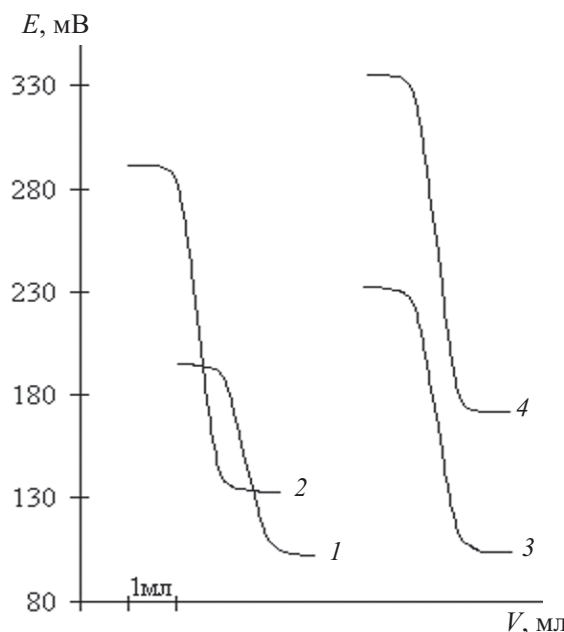
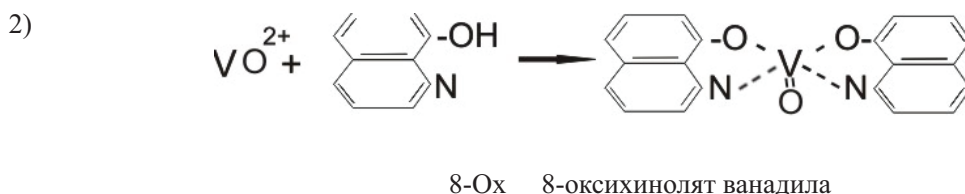
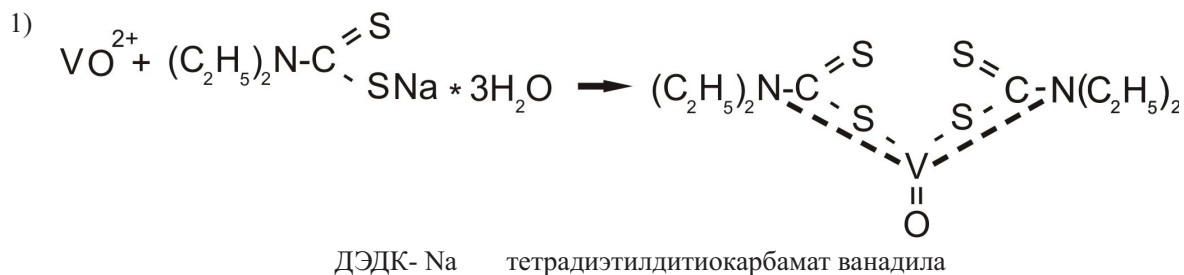


Рис. 2. Кривые титрования ванадил-ионов с немодифицированными (1, 3) и с модифицированными (2, 4) титановыми электродами; титранты-8-Ох (1, 2); ДЭДК-Na (3, 4)

Взаимодействие ванадил-ионов с органическими реагентами протекают по схемам:



Кривая титрования 10^{-2}M раствором ДЭДК- Na, полученная с *Ti*-электродом с немодифицированной поверхностью, характеризуется ярко выраженным скачком потенциала величиной 55 ± 2 мВ (рис. 2, кривая 1). Значение потенциала на электроде стабилизируется в течение 10 с. Следует отметить, что кривая титрования, полученная с модифицированным электродом, характеризуется большим значением скачка потенциала в конечной точке титрования, равным 118 ± 2 мВ (рис. 2, кривая 2). Потенциал в точке эквивалентности при этом устанавливается практически мгновенно.

Аналогичная картина наблюдается и в случае титрования ванадия (IV) оксихинолином. Применение электрохимически модифицированного электрода позволило получить более резкие скачки потенциала по сравнению с электродом с необработанной поверхностью. Скачок потенциала для немодифицированного *Ti*-электрода составил 93 ± 2 мВ, (рис. 2, кривая 3). Для электрода с обработанной поверхностью получен скачок потенциала величиной 115 ± 2 мВ (рис. 2, кривая 4). Значение потенциала на электроде стабилизируется в течение 10 с – до модифицирования, после модифицирования поверхности электрода – мгновенно.

Таким образом, сравнение результатов титрования ионов ванадия (IV) различными комплексообразующими реагентами с применением металлического *Ti*-электрода показывает, что наибольшие скачки потенциалов возникают при использовании модифицированных электродов.

Нами была разработана методика определения ванадия в сухих остатках нефтей. В настоящее время для определения ванадия в нефти предложены фотометрические, атомно-абсорбционный и нейтронно-активационный методы [9]. Из элементов V подгруппы в нефтях найден

только ванадий в виде ванадил-порфиринов и в составе комплексов с асфальтенами и смолами (с участием атомов N, S, O). Интересно отметить, что ванадий, являясь микроэлементом в земной коре, по содержанию в нефтях занимает первое место среди металлов [10].

В качестве объекта исследования была выбрана нефть Чинаревского месторождения в Западно-Казахстанской области. Для сравнительного метода использован фотометрический метод определения ванадия в нефти по ГОСТу 10364-90 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения ванадия» [11].

Данные эксперимента характеризуются хорошей сходимостью, что позволяет использовать их в равной степени (табл. 2).

Таблица 2

Результаты потенциометрического и фотометрического определения ванадия (IV) в сухих остатках проб нефтей (1, 2) ($n = 5$; $P = 0,95$)

Анализируемые пробы	Потенциометрическое титрование		Фотометрическое определение	
	$C \pm \delta$, мг/л	S_r	$C \pm \delta$, мг/л	S_r
1	71 ± 4	0,04	72 ± 1	0,01
2	61 ± 5	0,06	60 ± 1	0,01

Обработка результатов определения ванадия в сухих остатках нефтей по *t*- и *F*-критериям показала отсутствие систематической погрешности, но при этом методика потенциометрического определения ванадия отличается экспрессностью, не требует большого расхода серной кислоты.

Таким образом, в работе предложен индикаторный электрод на основе металлического титана. Исследованы его электроаналитические свойства (электродная функция, время отклика, предел чувствительности, pH-зависимость) в



растворах ионов ванадия (IV). Показана возможность использования данного электрода для определения ионов ванадия (IV) в сухих остатках нефтей.

Список литературы

1. Астафьева Л. С. Экологическая химия. М., 2006. 224 с.
2. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия : в 2 т. М., 1972. Т. 2. 871 с.
3. Лугинин В. А., Комова В. И., Грекович А. Л. Пленочный ионоселективный электрод // Журн. прикладной химии. 1987. Т. 60, № 1. С. 189.
4. Пилипенко А. Т., Рябушко О. П., Соколюк Г. И., Каретникова Е. А. Комплексное соединение ванадия с адамантил-1-гидроксамовой кислотой как электроодоактивное вещество твердофазного ионоселективного электрода // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56, № 11. С. 1181.
5. Кимстач В. А. Исследования в области применения твердых металлических электродов для потенциометрического титрования галогенидов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ростов н/Д, 1970. 252 с.
6. Буряхта В. А. Модифицированные электроды с полупроводниковыми мембранами в потенциометрии // Сенсор-2000. Сенсоры и микросистемы : тез. докл. Всерос. конф. с межд. участием. СПб., 2000. С. 317.
7. Кимстач В. А. Металлические электроды с модифицированной поверхностью в осадительном и комплексометрическом потенциометрическом титровании : дис. ... д-ра хим. наук. Ростов н/Д, 1986. С. 296.
8. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Т. Химическое разделение и измерение : в 2 кн. М., 1978. Кн. 2. 677 с.
9. Рябов В. Д. Химия нефти и газа. М., 2004. 288 с.
10. ГОСТ 10364-90 Нефть и нефтепродукты. Метод определения ванадия.

УДК 543:544.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ПРЕПАРАТОВ КОРТИКОСТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ И ПАВ



Е. Г. Сумина, В. З. Угланова, О. Н. Сорокина¹, Д. О. Афонина

Саратовский государственный университет

E-mail: SuminaEG@yandex.ru E-mail: AtayanVZ@rambler.ru

¹Саратовский государственный аграрный университет им. Н. И. Вавилова

E-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru

Методом тонкослойной хроматографии изучены хроматографические свойства лекарственных препаратов кортикостероидных гормонов в водно-органических, циклодекстриновых и мицеллярных подвижных фазах при варьировании природы неподвижной фазы, природы и концентрации растворителя в подвижной фазе, природы и концентрации циклодекстринов и поверхностно-активных веществ. Найдены оптимальные хроматографические системы и условия их применения в ТСХ кортикостероидов. Полученные результаты подтверждены методом ВЭЖХ.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография, кортикостероидные гормоны, циклодекстрины, поверхностно-активные вещества.

Definition of Degree of Cleanliness of Preparations of Corticosteroid Hormones by Method of Thin-Layer Chromatography in Mobile Phases on the Basis of Cyclodextrins and Surfactants

E. G. Sumina, V. Z. Uglanova, O. N. Sorokina, D. O. Afonina

Chromatographic properties of medical products of corticosteroid hormones in water-organic, cyclodextrins and micellar mobile phases at the variation of the nature of stationary phase, the nature and concentration of solvent in mobile phase, the nature and concentration of cyclodextrins and surfactants are studied by the method of thin-layer

chromatography. Optimum chromatographic systems and conditions of their application in the TLC of corticosteroids are founded. The received results are confirmed by the method of HPLC.

Key words: thin-layer chromatography, corticosteroid hormones, cyclodextrins, surfactants.

Введение

Кортикостероиды являются важнейшим классом стероидных гормонов, играющих первостепенную роль во многих физиологических и биохимических процессах в живых организмах. Для диагностики различных заболеваний, изучения путей синтеза и превращения кортикостероидов проводят их определение в биологических жидкостях, а для лечения ряда онкологических, эндокринных, гинекологических и других заболеваний используют лекарственные препараты на их основе, определение качества которых является важной задачей.

С этой целью наиболее распространены высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [1–3] и ВЭЖХ-масс-спектрометрия (ВЭЖХ-МС) [4–8]. Значительно меньшее при-