

DETERMINING THIABENDAZOLE CONTENT IN FOOD ADDITIVE E233 AND FOOD PRODUCTS USING ELECTROCHEMICAL METHODS

O. Volnyanska, V. Tkach

SHEI "Ukrainian State Chemical Technology University"

O. Podobiy

National University of Food Technologies

U. Tolstenko

Sevastopol National University of Nuclear Energy and Industry

Key words:	ABSTRACT
<p><i>Thiabendazol</i> <i>Ion-selective electrode</i> <i>Heteropolianion</i> <i>Organic cation</i> <i>12-molibdofosfatna acid</i> <i>Amperometric titration</i></p>	<p>We analyzed the interaction of organic cation of thiabendazole with heteropolyanions of Keggin's structure by UV-spectroscopy and amperometric titration. We studied the nature of OK-GPA connection in combinations $(TBZH_2)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ and we determined the correlation using amperometric titration and spectrophotometric method. We defined stoichiometric relation of the reactants by amperometric titration and spectrophotometric methods. It indicates the formation of ion associates. Synthesized soluble ion associates $(TBZH_2)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ were used as electrode-active substances of plasticized membranes of ion-selective electrodes, working in thiabendazole organic cation. Methods of direct potentiometric determination of content of thiabendazole substances in food additive (E233) and food products have been developed which are characterized by sufficient sensitivity, selectivity, simplicity and expressness.</p>
<p>Article history: Received 11.12.2014 Received in revised form 19.01.2015 Accepted 10.02.2015</p>	
<p>Corresponding author: O. Podobiy E-mail: e.podoby@yandex.ru</p>	

ВИЗНАЧЕННЯ ТІАБЕНДАЗОЛУ В СУБСТАНЦІЇ ХАРЧОВОЇ ДОБАВКИ E233 І ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

О.В. Волнянська, В.І. Ткач

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

О.В. Подобій

Національний університет харчових технологій

Ю.В. Толстенко

Севастопольський національний університет ядерної енергії і промисловості

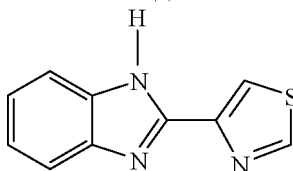
У статті вивчено взаємодію органічного катіона (OK) тіабендазолу з гетерополіаніоном структури Кегіна $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ методом УФ-спектроскопії й амперометричного титрування. Фізико-хімічним методом досліджено (УФ-спектроскопія) характер зв'язку ОК-ГПА у сполуках $(TBZH_2)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ і визначено

співвідношення амперометричним титруванням і спектрофотометричним методом. Встановлені стехіометричні співвідношення реагуючих речовин методом амперометричного титрування й спектрофотометричним методом свідчать про утворення іонних асоціатів. Синтезовані малорозчинні іонні асоціати $(TBZH_2)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ використані як електродноактивні речовини при синтезі пластифікованих мембран іон-селективного електроду, оборотного до органічного катіона тіабендазолу. Розроблено методики прямого потенціометричного визначення вмісту тіабендазолу в субстанції харчової добавки (E233) і харчових продуктах, які характеризуються достатньою чутливістю, селективністю, простотою й експресністю.

Ключові слова: тіабендазол, іон-селективний електрод, гетерополіаніон, органічний катіон, 12-молібдофосфатна кислота, амперометричне титрування.

Постановка проблеми. Тіабендазол — 2-(4-тіазоліл) бензimidазол; 2-(4-тіазоліл)-1-бензimidазол відноситься до групи бензimidазолів. Це хелатуючий агент, який формує стабільні комплекси з багатьма металами, включаючи залізо, але не зв'язує кальцій [1].

Структурна формула має такий вигляд:



Емпірична формула: $C_{10}H_7N_3S$, молекулярна маса тіабендазолу: $M=201,3$ г/моль. Синоніми: арботект, мертект, мінтезол, текто, тетусім, трезадерм.

Тіабендазол як харчова добавка E233 відноситься до консервантів, які перешкоджають розвитку цвілі, захищаючи citrusові від пошкоджень. E233 може використовуватися як поверхневий консервант для обробки овочів і фруктів, який покращує вид продуктів при довготривалому зберіганні або під час транспортування. Допустимий залишковий вміст тіабендазолу складає від 3 до 6 мг на 1 кг фруктів. Плодова або овочева продукція обробляється емульсійним розчином тіабендазолу з концентрацією останнього в межах 0,10—0,45 %. Частина залишку тіабендазолу в межах від 5 до 12 % переходить з поверхні шкірки citrusових в їхню м'якоть, а 7—14 % потрапляє на шкіру рук. Залишки тіабендазолу добре видаляються як у теплій, так і в холодній воді [2, 3].

Найбільш поширеними методами визначення вмісту тіабендазолу в харчовій продукції є хроматографічні методи [4—8]. Недоліки цих методів: складність і тривалість етапів пробопідготовки, що збільшує час проведення аналізу, використання токсичних і летких речовин, а також коштовність обладнання. Зважаючи на вищезазначене, актуальною проблемою є розробка альтернативних способів кількісного визначення тіабендазолу в харчовій продукції.

Використання електрохімічних методів аналізу (амперометричне титрування та пряма потенціометрія) є альтернативою існуючим методикам і надає

можливість розробити нові прості й експресні способи кількісного визначення тіабендазолу у харчовій продукції, що будуть відрізнятися достатніми аналітичними й метрологічними параметрами (експресністю, чутливістю, селективністю), простотою та невисокою вартістю обладнання.

У проведеному дослідженні запропонована нова методика кількісного визначення тіабендазолу в субстанції харчової добавки Е-233 та в харчовій продукції методом прямої потенціометрії з використанням іон-селективних електродів, чутливих до органічного катіона тіабендазолу. Для отримання електродноактивних речовин (ЕАР) для іон-селективних електродів як протіони були використані гетерополіаніони структури Кеггіна [12]. Вивчення реакції взаємодії 12-молібдофосфатної кислоти з органічним катіоном тіабендазолу дало змогу використовувати дану реакцію як аналітичну при амперометричному титруванні, а малорозчинний продукт цієї реакції з іонно-асоціативним характером зв'язку між ГПА і ОК — як ЕАР при розробці іон-селективних електродів (ІСЕ), оборотних до органічного катіона тіабендазолу.

Експериментальна частина

Реактиви і методики. У процесі дослідження використані такі хімічні реактиви: МФК (12-молібдофосфатна кислота) $H_3PMo_{12}O_{40} \times 26H_2O$, марки «ч.д.а.». Наважку МФК масою 2,2959 г концентрацією 10^{-2} моль/л розчиняли в дистильованій воді в колбі на 100,0 мл. Розчин нагрівали на водяній бані до повного розчинення наважки. Тіабендазол фармакопейної чистоти, наважку тіабендазолу масою 0,0503г концентрацією 10^{-2} моль/л розчиняли в дистильованій воді з додаванням 1—3 крапель HCL (2н) в колбі на 25,0 мл.

Підготовка реактивів для виготовлення мембран ІСЕ. ПВХ (полівінілхлорид), марки С-70 «х.ч.» — матриця мембрани, ЦГ (циклогексанон) марки «ч.д.а.» — розчинник матриці. Як мембранні розчинники-пластифікатори використовували органічний розчинник: трикрезилфосфат (ТКФ) марки «х.ч.». Як електродноактивну речовину (ЕАР) використовували асоціати органічного катіона тіабендазолу ($TBZH_2^{2+}$) з гетерополіаніоном 12-молібдофосфатної гетерополікіслоти — $(TBZH_2)_3(PMo_{12}O_{40})_2$.

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани на основі мембранного розчинника-пластифікатора — ТКФ для ІСЕ синтезували за стандартною методикою [10]: 0,45 г ПВХ розчиняли в 4,5 мл ЦГ при слабкому нагріванні на водяній бані при перемішуванні до повного розчинення. Окремо готували розчин наважки в межах 0,010 г ЕАР з 1,1 мл мембранного розчинника-пластифікатора на водяній бані та добре перемішували до повного розчинення. Отримані розчини у вигляді прозорої гомогенної рідинної суміші переносили до чашки Петрі діаметром 50 мм. Після повного випаровування ЦГ з суміші під витяжною шафою (3—4 доби) отримували прозору, блідо-помаранчевого забарвлення еластичну плівку пластифікованої полівінілхлоридної мембрани. Перед використанням ІСЕ вимочували в розчині з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту речовини, що визначається.

Для реєстрації електродних характеристик використовували електрохімічну комірку: $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl (нас.)} | \text{Визн. розчин (TBZH}_2^{2+}) | \text{Мембрана} | \text{Станд. розчин (TBZH}_2^{2+}), (10^{-3}\text{М}) | \text{KCl(нас.), AgCl} | \text{Ag}$.

Апарати і методи досліджень. Потенціометричні дослідження проводили на іономері ЕВ-74 та застосовували систему електродів: індикаторний — ІСЕ на органічний катіон тіабендазолу й електрод порівняння — хлоридсрібний електрод.

Методика іонометричного визначення тіабендазолу. Здійснювалася підготовка серії модельних розчинів. Для цього наважку з вмістом 5,00—5,50 мг тіабендазолу переносять у мірну колбу на 25,0 мл та доводили до мітки дистильованою водою. Концентрація отриманого розчину тіабендазолу складає 0,01 моль/л. Після цього з приготованого розчину методом розведення готували серію модельних розчинів тіабендазолу у межах концентрацій $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л і реєстрували електродну характеристику розробленого ІСЕ для даної серії. Після ретельного перемішування робочий розчин переносили до електрохімічної комірки з системою електродів: індикаторний — іон-селективний електрод, оборотний до органічного катіона тіабендазолу, та хлоридсрібний — як електрод порівняння. За допомогою іономера вимірювали електрорушійну силу і за градувальним графіком визначали вміст тіабендазолу. Оптичну густину чистих розчинів тіабендазолу, а також розчинів іонних асоціатів з ГПА $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ вимірювали на спектрофотометрі СФ-46.

Для встановлення можливого складу асоціату тіабендазолу з ГПА проводили пряме насичення водного розчину молібдофосфатної кислоти (МФК) з концентрацією 10^{-5} моль/л 10^{-5} М розчином тіабендазолу.

Визначення складу асоціату тіабендазолу з ГПА методом УФ-спектроскопії. Для встановлення співвідношення реагуючих компонентів $[\text{TBZH}_2^{2+}]:[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ у 10 мірних колб об'ємом 25,0 мл вводили по 4,0 мл МФК з концентрацією 10^{-5} моль/л і додавали у кожен колбу різну кількість водного розчину тіабендазолу з концентрацією 10^{-5} моль/л при рН=4,0: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 мл; доводили об'єм кожної колби до мітки водою і визначали оптичну густину отриманих розчинів при $\lambda=238$ нм, $l=1$ см. За результатами визначення будували криву насичення і визначали співвідношення реагуючих компонентів.

Результати і обговорення

Для визначення багатьох нітрогенвмісних органічних харчових добавок, які містять основний атом Нітрогену, широко застосовуються як аналітичний реагент гетерополікислоти (ГПК) структури Кегіна [9, 12]. Розроблений нами раніше [9] спосіб кількісного визначення харчової добавки Е233 (тіабендазолу) методом амперометричного титрування 12-молібдофосфатною гетерополікислотою з використанням як аналітичного реагента-осаджувача гетерополіаніону (ГПА) 12-молібдофосфатної гетерополікислоти з індицією точки еквівалентності по струму електрохімічного відновлення ГПА. Визначено співвідношення реагуючих компонентів при взаємодії тіабендазолу з МФК за результатами амперометричного титрування ($n=5$, $P=0,95$)

$[\text{TBZH}_2^{2+}]:[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]=3:2$. Виходячи з результатів амперометричного титрування, можна зробити висновок про утворення малорозчинного у воді іонного асоціату із загальною формулою $(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$. Розроблена методика характеризується достатньою чутливістю ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), селективністю й експресністю.

Дослідження реакцій взаємодії тіабендазолу з ГПА 12-молібдофосфатної кислоти методом УФ-спектроскопії. Методом УФ-спектроскопії досліджена реакція взаємодії тіабендазолу з ГПА 12-молібдофосфатної кислоти. Спектри поглинання досліджуваних сполук реєстрували в діапазоні 200—340 нм у кварцових кюветках з товщиною шару 1 см. Як розчинник і розчин порівняння для тіабендазолу використовували дистильовану воду. УФ-спектри водних розчинів тіабендазолу в широкому інтервалі рН характеризуються наявністю інтенсивних смуг поглинання в діапазоні 200—340 нм (рис. 1).

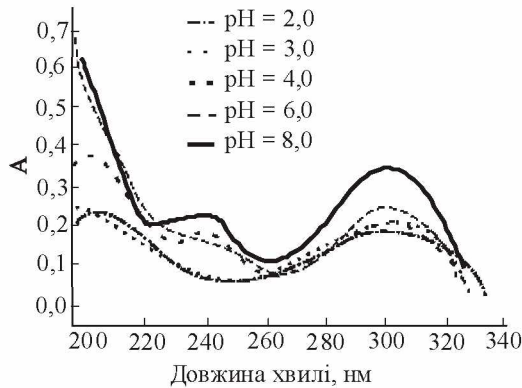


Рис. 1. УФ-спектри поглинання розчинів тіабендазолу залежно від рН розчину ($C_{\text{тіабендазолу}}=10^{-5}$ моль/л, $l=1$ см)

Згідно з літературними даними [14], водні розчини тіабендазолу мають два максимуми поглинання при довжині хвилі 243 нм та 302 нм. Як видно з рис. 1, найбільше збігається з літературними даними спектр поглинання тіабендазолу, отриманий при рН=4,0, смуги поглинання розчинів при інших значеннях рН зміщуються за рахунок зміни кислотності середовища.

Смуга з максимумом поглинання при 200—215 нм відповідає наявності в молекулі тіабендазолу групи NH, має середню інтенсивність і з'являється за рахунок вільної пари електронів в атомі нітрогену. В інтервалі 224—238 та 300 нм для водних розчинів тіабендазолу спостерігається смуга поглинання, яку можна віднести до $\pi \rightarrow \pi^*$ і $n \rightarrow \pi$ переходів за рахунок наявності в молекулі тіабендазолу зв'язку C=N.

Спектри поглинання 12-молібдофосфатної кислоти характеризуються наявністю інтенсивної смуги поглинання в інтервалі 207—220 нм, що належить електронному переносу з орбіталей, локалізованих на атомах оксигену, на атом металу кінцевих зв'язків O=Me (Me—Mo) [11], і менш інтенсивних смуг переносу заряду по місткових зв'язках Me—O—Me (260—280 і 320—330 нм).

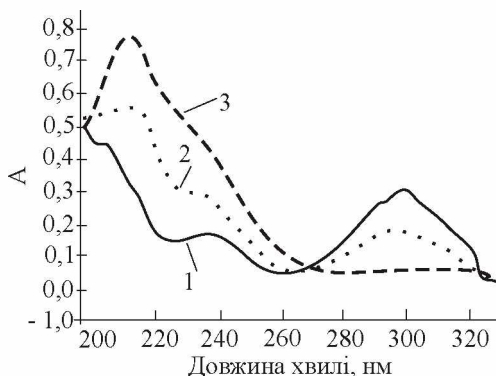


Рис. 2. УФ-спектри поглинання тіабендазолу (1), асоціату $(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ (2), МФК (3) при $\text{pH}=4,0$ ($C_{\text{тіабендазолу}}=10^{-5}$ моль/л, $l=1$ см)

УФ-спектри водного розчину асоціату сполук $(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ (рис. 2) містять смуги поглинання, характерні для речовин, які взаємодіють (ГПА, TBZ), що свідчить про незмінність їх структури і підтверджує асоціативний характер взаємодії. Крім того, в спектрі спостерігається відхилення від адитивності світлопоглинання. Це можна пояснити тим, що при утворенні іонного асоціату ГПА й органічного катіона тіабендазолу, який має декілька атомів нітрогену, оптична щільність іонного асоціату дещо знижується порівняно з органічним катіоном тіабендазолу, що обумовлено ущільненням молекулярної структури органічного катіону в іонному асоціаті.

У табл. 1 наведені узагальнені основні смуги поглинання УФ-спектрів ГПА, органічного катіону тіабендазолу та їх сполук.

Таблиця 1. УФ-спектри поглинання органічного катіона тіабендазолу та його асоціату з ГПА $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

Сполука	λ_{max} , нм	Особливості УФ-спектрів
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_4$	215	208 — 217 інтенсивна
	235	222 — 232 плече
	320	слабка
Тіабендазол	238	224 — 240 інтенсивна в широкому інтервалі рН
	300	294 — 302 інтенсивна
$(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$	215	204—215 інтенсивна
	235	222 — 232 плече
	238	224 — 240 інтенсивна в широкому інтервалі рН
	300	294 — 302 інтенсивна в широкому інтервалі рН
	320	Слабка

Також було встановлено співвідношення отриманого іонного асоціату тіабендазолу з ГПА спектрофотометричним методом й амперметричним титруванням.

Для встановлення можливого співвідношення асоціату тіабендазолу з ГПА проводили пряме насичення водного розчину молібдофосфатної кислоти (МФК) з концентрацією 10^{-5} моль/л 10^{-5} М розчином тіабендазолу. За результатами вимірювань будували криву насичення (рис. 3) і визначали співвідношення реагуючих компонентів.

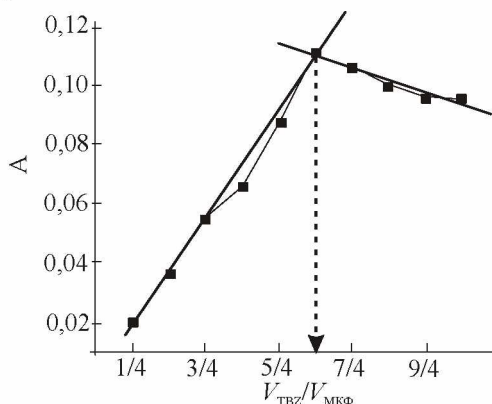


Рис. 3. Залежність поглинання системи TBZ—МФК від концентрації тіабендазолу ($V_{\text{МФК}}=4$ мл, $C_{\text{МФК}}=C_{\text{тіабендазолу}}=10^{-5}$ моль/л, $\lambda=238$ нм, $l=1$ см).

Співвідношення компонентів у комплексі за результатами визначення складало $[\text{TBZH}_2^{2+}]:[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]=3:2$, отже утворюється асоціат складу $(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$.

Для детальнішого вивчення складу асоціату і підтвердження отриманих даних співвідношення компонентів при утворенні малорозчинного асоціату тіабендазолу з $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ визначали також [10] методом амперометричного титрування. За результатами амперометричного титрування встановлено, що співвідношення реагуючих компонентів при $P=0,95$ і $n=7$ складає $[\text{TBZH}_2^{2+}]:[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]=3:2$, що підтверджує утворення малорозчинної сполуки з іонно-асоціативним характером зв'язку складу $(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$.

Результати УФ-спектороскопічних досліджень реакцій взаємодії ГПА з органічним катіоном тіабендазолу а також дані про стехіометричні співвідношення реагуючих компонентів дозволили синтезувати малорозчинні стійкі асоціати ГПА з ОК тіабендазолу та розробити іонселективні електроди (ІСЕ), чутливі до органічного катіона тіабендазолу (TBZH_2^{2+}) з пластифікованою полівінілхлоридною мембраною, в якій як ЕАР використано іонні асоціати $(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$.

Електродні характеристики ІСЕ. Для побудови калібрувального графіка (E , мВ-рС) готували серію стандартних водних розчинів тіабендазолу з концентраціями від 10^{-2} до 10^{-6} моль/л. У табл. 2 наведені електродні характеристики ІСЕ, оборотного до органічного катіона тіабендазолу з ЕАР на основі ОК тіабендазолу та гетерополіаніону $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Як видно з табл. 2, кількісний вміст ЕАР у мембрані несуттєво впливає на основні електродні характеристики розроблених ІСЕ. При порівнянні мембранних розчинників-пластифікаторів кращі електродні характеристики спосте-

рігаються при використанні мембран на основі трикрезилфосфату, лінійність складає в інтервалі концентрацій тіабендазолу від 10^{-2} до 10^{-5} моль/л.

Таблиця 2. Електродні характеристики ІСЕ, оборотних до ОК тіабендазолу, залежно від різних чинників

Пластифікатор	Вміст ЕАР в мембрані, г	S, мВ	Інтервал лінійності, моль/л
ЕАР — $(\text{TBZHN}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$			
ДБФ	$m=0,010$	43	$2,0 \cdot 10^{-4} — 1,0 \cdot 10^{-2}$
	$m=0,001$	39	$1,1 \cdot 10^{-4} — 1,0 \cdot 10^{-2}$
	$m=0,005$	41	$1,0 \cdot 10^{-4} — 1,0 \cdot 10^{-2}$
ДОФ	$m=0,010$	43	$2,5 \cdot 10^{-4} — 1,0 \cdot 10^{-2}$
	$m=0,001$	33	$3,0 \cdot 10^{-5} — 1,0 \cdot 10^{-2}$
	$m=0,005$	44	$1,1 \cdot 10^{-4} — 1,0 \cdot 10^{-2}$
ТКФ	$m=0,010$	30	$1,0 \cdot 10^{-5} — 1,0 \cdot 10^{-2}$
	$m=0,001$	33	$1,1 \cdot 10^{-5} — 1,0 \cdot 10^{-2}$
	$m=0,005$	26	$1,0 \cdot 10^{-5} — 1,0 \cdot 10^{-2}$

Оборотність синтезованої мембрани до органічного катіону тіабендазолу спостерігається в інтервалі концентрацій тіабендазолу від 10^{-2} до 10^{-5} моль/л (рис. 4).

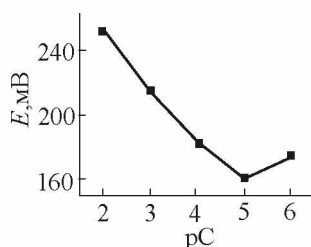


Рис. 4. Залежність потенціалу ІСЕ від рС тіабендазолу (мембрана з вмістом ЕАР 0,010 г; МР — ТКФ; рН=4,0)

Таким чином, нахил електродної функції S розробленого ІСЕ дорівнює тангенсу кута нахилу прямолінійної залежності і складає 30,0 мВ/рС. Це свідчить про те, що нахил близький до теоретичного для двозарядних іонів, що характерно для водного розчину тіабендазолу в кислому середовищі.

Вплив кислого середовища. Досліджено вплив величини рН на крутизну електродної функції ІСЕ, обо-

ротного до органічного катіону тіабендазолу (рис. 5). Для побудови калібрувальних графіків (E, мВ-рС) готували серію водних розчинів тіабендазолу з концентраціями від 10^{-6} до 10^{-2} моль/л. Значення рН підтримували розчинами H_2SO_4 і NaOH .

Вивчення залежності електрохімічних властивостей ІСЕ від рН розчину показало, що нахил градуювальних графіків зберігає постійне значення при рН = 3,0—4,0. При збільшенні кислотності розчину спостерігається звуження діапазону лінійності та зменшення нахилу електродної функції (рис. 5), тому в подальших дослідженнях використовували серії розчинів при рН 4,0.

Селективність. Однією з найважливіших електродних характеристик іонселективного електрода є потенціометричний коефіцієнт селективності K_{ij} . Коефіцієнт селективності показує можливість потенціометричного визначення іона, що досліджується (i) за наявності заважаючих іонів (j). Чим менший коефіцієнт селективності, тим з більшою вибірковістю відносно іонів, що досліджуються за наявності заважаючих іонів, працює даний ІСЕ. Якщо коефіцієнт селективності K_{ij} більший за одиницю, то в цьому випадку електрод більш чутливий до заважаючого іона j, порівняно з іоном i, що

визначається. Якщо $K_{ij} < 1$, то електрод є селективним до іона i , що визначається.

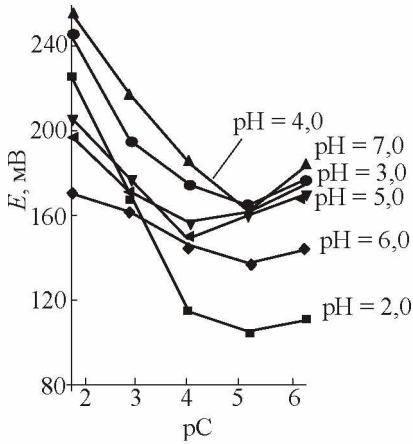


Рис. 5. Залежність потенціалу ІСЕ від концентрації тіабендазолу при різних значеннях рН (мембрана з вмістом ЕАР 0,010 г; МР — ТКФ)

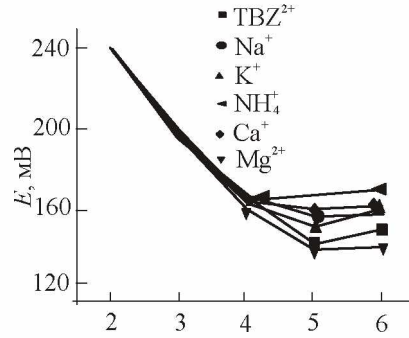


Рис. 6. Визначення потенціометричного коефіцієнта селективності K^{pot}_{ij} ІСЕ на тіабендазол методом змішаних розчинів за наявності та відсутності заважаючих іонів

Коефіцієнти селективності розроблених ІСЕ відносно неорганічних заважаючих іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , були визначені методом змішаних розчинів, який базується на вимірюванні потенціалів у змішаних розчинах з постійним вмістом заважаючого іона j при змінній концентрації іона i , що визначається. Коефіцієнти обчислюються за формулою $K^{pot}_{ij} = a_i/a_j$. Величину a_i знаходили за точкою на експериментальній кривій (рис. 6). Розраховані коефіцієнти селективності розроблених ІСЕ наведені в табл. 3.

Таблиця 3. Потенціометричні коефіцієнти селективності K^{pot}_{ij} ІСЕ, оборотних до органічного катіона тіабендазолу (i — катіон, що визначається, j — заважаючий катіон)

Заважаючий іон	K_{ij}
K^+	0,010
Na^+	0,013
NH_4^+	0,105
Ca^{2+}	0,013
Mg^{2+}	0,013
Тіабендазол	—

Таким чином, селективність ІСЕ на органічний катіон тіабендазолу на фоні заважаючих іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ складає 10^{-2} , що дозволяє проводити прямі потенціометричні виміри тіабендазолу за наявності стократного надлишку Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ -іонів.

Час відгуку розроблених ІСЕ визначено методом зміни концентрації потенціал визначуваного іона на порядок і він становить при малих концентраціях 2—3 хв, а при високих концентраціях (10^{-3} — 10^{-2} моль/л) зменшується до 40—50 с. Стабільність і відтворюваність результатів показників ІСЕ з часом не змінюються більше як $\pm (1,5$ — $2,5)$ мВ/добу. Час життя ІСЕ залежить

від способу їх зберігання: найдовшим (60—65 діб) він був у електродів, які зберігали в сухому стані, а за 10—15 хв до вимірювання вимочували в розчині з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту визначуваної речовини (10^{-3} — 10^{-4} моль/л).

Кількісне визначення тіабендазолу в субстанції харчової добавки (E233) і харчових продуктах. Розроблені методики прямого потенціометричного визначення вмісту тіабендазолу в субстанції харчової добавки (E233) та харчових продуктах з використанням розроблених ІСЕ були апробовані на зразках субстанції харчової добавки (E233), шкірці та м'якоті банану.

Кількісне визначення тіабендазолу в субстанції харчової добавки (E233). Готували серію модельних розчинів. Для цього наважку в межах з вмістом 5,0—5,5 мг тіабендазолу переносили у мірну колбу на 25,0 мл та доводили до мітки дистильованою водою. Концентрація отриманого розчину тіабендазолу складає 0,01 моль/л. Після цього з приготованого розчину методом розведення готували серію модельних розчинів тіабендазолу у межах концентрацій $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л і реєстрували електродну характеристику розробленого ІСЕ для даної серії.

Після ретельного перемішування робочий розчин переносили до електрохімічної комірки з системою електродів: індикаторний — іон-селективний електрод, оборотний до органічного катіона тіабендазолу, та хлорсрібний — електрод порівняння. За допомогою іономіра вимірювали електрорушійну силу і за градувальним графіком визначали вміст тіабендазолу. Лінійність функції спостерігається від 10^{-2} — 10^{-5} моль/л. Мембрана з вмістом ЕАР 0,010 г; МР — ТКФ; рН=4,0). Результати прямого потенціометричного визначення органічного катіона тіабендазолу в субстанції харчової добавки E-233 з використанням розробленого іоноселективного електрода наведені в табл. 4. Для проби, яка містить 5,00 мг тіабендазолу, знайдено $5,07 \pm 0,04$ мг ($P=0,95$; $n=7$). У табл. 4 наведені результати кількісного визначення тіабендазолу методом прямої потенціометрії. Правильність результатів визначення ОК тіабендазолу була перевірена методом добавок. До аліквоти 25 мл аналізованого розчину додавали по 1 мл стандартного розчину ОК з концентрацією 1 мг/мл і вимірювали електродний потенціал після кожної добавки.

Таблиця 4. Результати визначення тіабендазолу в субстанції харчової добавки (E233) і перевірка правильності методом прямої потенціометрії ($n=7$, $P=0,95$)

Введено тіабендазолу, мг	Додано тіабендазолу, мг	Знайдено тіабендазолу, ($x \pm \delta$) мг	S_f
5,00	—	$5,07 \pm 0,04$	0,01
	1,00	$5,88 \pm 0,05$	0,01
	2,00	$6,95 \pm 0,05$	0,01
	3,00	$7,89 \pm 0,15$	0,02

У табл. 4 наведені дані, що підтверджують правильність результатів визначення тіабендазолу в субстанції та відсутність систематичної помилки.

Кількісне визначення тіабендазолу у шкірці та м'якоті банана. Подрібнену за допомогою ножа шкірку банана (100 гр) поміщають у стакан і

заливають водою до 300 мл, яка далі відстоюється 12 год. Потім отриманий розчин відфільтровували через марлю та переносили кількісно в мірну колбу на 250 мл. Отриманий розчин підкислювали розчином $\text{HCl}_{\text{розв}}$ до $\text{pH}=4,0$.

Вимірювали потенціал ІСЕ, оборотного до катіону тіабендазолу, в стандартних розчинах тіабендазолу в інтервалі концентрацій від 10^{-6} до 10^{-2} моль/л. Потім вимірювали потенціал досліджуваного розчину, який кількісно переносили в електрохімічну комірку із системою електродів: ІСЕ, оборотний до ОК тіабендазолу, як індикаторний, і хлоросрібний — як електрод порівняння. За допомогою іономіра ЕВ-74 вимірювали електрорушійну силу і за градуовальним графіком визначали концентрацію тіабендазолу. Лінійність функції спостерігається від 10^{-2} — 10^{-5} моль/л. Мембрана з вмістом ЕАР 0,010 г; мембранний розчинник — ТКФ; $\text{pH}=4,0$). Результати прямого потенціометричного визначення вмісту тіабендазолу в шкірці банана з використанням розробленого іоноселективного електрода наведені в табл. 5.

Таблиця 5. Результати визначення вмісту тіабендазолу у шкірці та м'якоті банана методом прямої потенціометрії ($n=7, P=0,95$)

Досліджуваний зразок	Введено тіабендазолу, мг	Знайдено тіабендазолу, ($x \pm \delta$) мг	S_r
Шкірка банана	5,03	5,01±0,07	0,017
М'якоть банана	4,02	3,98±0,07	0,02

Для проби, яка містить 5,03 мг тіабендазолу, знайдено 5,01±0,07 мг ($P=0,95; n=7$). За результатами потенціометричного визначення було розраховано, що вміст тіабендазолу в шкірці банана складає 5,03 мг в 100 г даного продукту (або 0,0503 мг тіабендазолу в 1 г шкірки банана).

Для проби, яка містить 4,02 мг тіабендазолу, знайдено 3,98±0,07 мг ($P=0,95; n=7$). За результатами потенціометричного визначення було розраховано, що вміст тіабендазолу в м'якоті банана складає 4,02 мг в 100 г даного продукту.

Результати кількісного визначення вмісту тіабендазолу в шкірці та м'якоті банана методом прямої потенціометрії характеризуються високою чутливістю (10^{-5} моль/л) та необхідною відтворваністю результатів.

Висновки

На підставі проведених досліджень електрохімічних характеристик розробленого іон-селективного електрода, оборотного до органічного катіона тіабендазолу, визначено оптимальні параметри й умови функціонування ІСЕ. Враховано особливості хімічної поведінки досліджуваних речовин і розроблено експресні (5—7 хв) методики амперометричного титрування та прямого потенціометричного визначення тіабендазолу в субстанції харчової добавки (Е233) та харчових продуктах, які характеризуються простотою виконання.

Література

1. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: Энциклопедия. — СПб.: ГИОРД, 2003. — 688 с.
2. Орещенко А.В., Берестень А.Ф. О пищевых добавках и продуктах питания // Пищевая промышленность. — 1996. — № 6. — 4 с.

3. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. Пищевые добавки. — М.: Колос, Колос-Пресс, 2002. — 256 с.

4. HPLC imprinted-stationary phase prepared by precipitation polymerisation for the determination of thiabendazole in fruit / E. Turiel, J.L. Tadeo, P.A.G. Cormack, A. Martin-Esteban // *Analyst*. — 2005. — Vol. 130, # 12. — P. 1601—1607.

5. Koeniger M., Wallnoefer R.P. Untersuchung ueber das Verhalten von Thiabendazol bei Bananen // *Deutsche Lebensmittel Rundschau*. — 1993. — 89/12. — P. 384.

6. Одновременное определение имазадила и тиабендазола в мускусных дынях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Генхі науахе=Chin. J. // *Anal. Chem.* — 2004. — V 32, # 3. — P. 329—331.

7. Cacho Carmen, Schweitz Leif, Turiel Esther, Perez-Conde Concepcion. Molecularly imprinted capillary electrochromatography for selective determination of thiabendazole in citrus samples. // *J. Chromatogr A*. — 2008. — 1179, # 2. — P. 216—223.

8. He Qiang, Kong Xianghong, Zhao Jie, Li Jianhua, Yue Aishan, Zhang Ying. Определение беномила, карбендазима и тиабендазола в концентрате яблочного сока при использовании твердофазной экстракции в сочетании с ионообменной хроматографией. // *J. Chromatogr.* — 2008. — V. 26, # 5, — P. 563—567.

9. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. — Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. — 196 с.

10. Волнянська О.В., Лех Н.М., Толстенко Ю.В., Ткач В.І. Визначення харчової добавки E233 (тіабендазол) методом амперометричного титрування 12-молібдофосфатною гетерополікіслотою / *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2013. — № 1. — С. 127—129.

11. So H., Pope M.T. Origin of some charge-transfer spectra. Oxo compounds of vanadium, molybdenum, tungsten and niobium including heteropolyanions and heteropoly blues // *Inorg. Chem.* — 1972. — V. 11, # 6. — P. 1441—1443.

12. Ткач В.І. Гетерополианионы структуры Кеггина — аналитические реагенты на азотсодержащие органические вещества: Дис ... докт. хим. наук: 02.00.02. — Днепропетровск: ДДУ, 1999. — 360 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИАБЕНДАЗОЛА В СУБСТАНЦИИ ПИЩЕВОЙ ДОБАВКИ E233 И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Е.В. Волнянская, В.И. Ткач

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

Е.В. Подобий

Национальный университет пищевых технологий

Ю.В. Толстенко

Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности

В статье изучено взаимодействие органического катиона (ОК) тиабендазола с гетерополианионом структуры Кеггина $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ методом УФ-спектроскопии и амперометрического титрования. Физико-химическим методом исследован (УФ-спектроскопия) характер связи ОК-ГПА в соединениях

$(TBZH_2)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ и определено соотношение амперометрическим титрованием и спектрофотометрическим методом. Установлены стехиометрические соотношения реагирующих веществ методом амперометрического титрования и спектрофотометрическим методом свидетельствуют об образовании ионных ассоциатов. Синтезированные малорастворимые ионные ассоциаты $(TBZH_2)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ использованы как электродноактивные вещества при синтезе пластифицированных мембран ион-селективного электрода, обратимого к органическому катиону тиабендазола. Разработаны методики прямого потенциометрического определения содержания тиабендазола в субстанции пищевой добавки (E233) и пищевых продуктах, которые характеризуются достаточной чувствительностью, селективностью, простотой и экспрессностью.

Ключевые слова: тиабендазол, ион-селективный электрод, гетерополианион, органический катион, 12-молибдофосфатная кислота, амперометрическое титрование.