

ІОНОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТІАБЕНДАЗОЛУ В ХАРЧОВІЙ ПРОДУКЦІЇ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

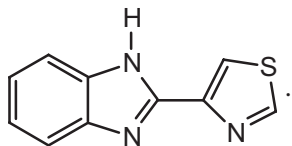
Вивчена взаємодія органічного катіона тіабендазолу з гетерополіаніоном структури Кеггіна $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Методом амперометричного титрування визначено співвідношення реагуючих компонентів. Встановлені стехіометричні співвідношення реагуючих речовин методом амперометричного титрування свідчать про утворення іонних асоціатів. Синтезовані малорозчинні іонні асоціати були застосовані як електродноактивні речовини для конструювання плівкових полівінілхлоридних мембран іонселективних електродів, оборотного до органічного катіона тіабендазолу, на основі мембранного розчинника-пластифікатора — трикрезилфосфату. Експериментально було вивчено вплив різних чинників на характеристики даного електрода (нахил електродної функції, інтервал лінійності визначуваних концентрацій тіабендазолу у розчині): величина рН досліджуваного розчину, кількісний вміст ЕАР у мембрані, оптимальний час вимочування електрода у розчині. Розроблені методики кількісного визначення вмісту тіабендазолу в харчовій продукції методом прямої потенціометрії з використанням розроблених іонселективних електродів, які характеризуються достатньою чутливістю (10^{-4} – 10^{-5} моль/л), селективністю (10^{-1} – 10^{-2}), простотою і експресністю (5–10 хв).

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

Вступ

Тіабендазол — 2-(4-тіазоліл) бензімідазол; 2-(4-тіазоліл)-1 бензімідазол відноситься до групи бензімідазолів. Харчовий консервант Е-233 (тіабендазол) володіє відмінними хімічними властивостями, які допомагають запобігти виникнення і розвиток грибів, а так само цвілі. Активна речовина тіабендазол, яка входить до складу харчового консерванту Е-233 допомагає приглушувати природні процеси гниття.

Структурна формула має наступний вигляд:



Емпірична формула: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$, молекулярна маса тіабендазолу: $M=201,3$ г/моль.

За зовнішнім виглядом харчова добавка Е-233 (тіабендазол) це дрібний кристалічний порошок білого кольору, без смаку і запаху. Він зустрічається під назвами: Thiabendazole, трезадерм, мінтезол, тетусим, мертект, арботект, тек-

то, трезадерм.

У харчовій промисловості консервант Е-233 застосовують для зовнішнього оброблення фруктів, тобто цитрусових або бананів. Оброблена тіабендазолом товста апельсинова або бананова кірка довше зберігає відмінні споживчі, смакові і ароматичні характеристики фруктів. У виноробстві консервант Е-233 застосовують при визріванні вина як стерилізатора добавок [1].

Методики кількісного визначення вмісту тіабендазолу в харчовій продукції базуються на хроматографічних методах [3–6]. Відомі методи визначення мають складність та тривалість етапів пробопідготовки, що збільшують час виконання аналізу, використовуються токсичні та леткі речовини, а також коштовне обладнання.

В даній роботі запропонована нова методика кількісного визначення вмісту тіабендазолу в харчовій продукції методом прямої потенціометрії з використанням іон-селективних електродів, чутливих до органічного катіона (ОК) тіабендазолу. Для отримання електродноактивних речовин (ЕАР) для іон-селективних електродів як протиіони були використані гетерополіаніони (ГПА) структури Кеггіна [7]. Вивчення

реакції взаємодії 12-молібдофосфатної кислоти з органічним катіоном тіабендазолу дало змогу використувати 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

В даній роботі були використані наступні хімічні реактиви:

1. МФК (12-молібдофосфатна кислота) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, 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.

2. Тіабендазол, фармокопейної чистоти, наважку тіабендазолу масою 0,0503 г концентрацією 10–2 моль/л розчиняли в дистильованій воді з додаванням 1–3 крапель HCl (2 н.) в колбі на 25,0 мл.

3. Для виготовлення мембран ІСЕ використовували наступні реактиви:

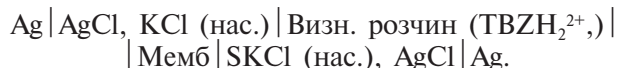
ПВХ (полівінілхлорид), марки С-70 "х.ч." – матриця мембрани, ЦГ (циклогексанон), марки "ч.д.а." – розчинник матриці. В якості мембранних розчинників – пластифікаторів використовували органічний розчинник: трикрезилфосфат (ТКФ) марки "х.ч.". В якості електроноактивної речовини (ЕАР) використовували асоціати органічного катіона тіабендазолу (TBZH_2^{2+}) з гетерополіаніоном 12-молібдофосфатної гетерополікислоти – $(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$.

4. Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани на основі мембранного розчинника-пластифікатора – ТКФ для ІСЕ синтезували за стандартною методикою [8]:

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) одержували прозору, слабкопомаранчевого забарвлення еластичну плівку пластифікованої полівінілхлоридної мембрани.

5. Перед використанням ІСЕ вимочували в розчині з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту речовини, що визначається.

Для реєстрації електродних характеристик використовували електрохімічну комірку:



Потенціометричні дослідження проводили на іономері ЕВ-74 та застосовували систему електродів: індикаторний – ІСЕ на органічний катіон тіабендазолу та електрод порівняння – хлоридсрібний електрод.

Методика іонометричного визначення тіабендазолу

Готують серію модельних розчинів. Для цього наважку в межах з вмістом 5,00–5,50 мг тіабендазолу переносять у мірну колбу на 25,0 мл та доводять до мітки дистильованою водою. Концентрація одержаного розчину тіабендазолу складає 0,01 моль/л. Після цього з приготованого розчину методом розведення готують серію модельних розчинів тіабендазолу у межах концентрацій $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л та реєструють електродну характеристику розробленого ІСЕ для даної серії. Після ретельного перемішування робочий розчин переносять до електрохімічної комірки з системою електродів: індикаторний – іон-селективний електрод, оборотний до органічного катіона тіабендазолу та хлоридосрібний – як електрод порівняння. За допомогою іономера вимірюють електрорушійну силу і за градувальним графіком визначають вміст тіабендазолу.

Результати дослідження та їх обговорення

Для визначення багатьох нітрогеновмісних органічних харчових добавок, які містять основний атом Нітрогену, широко застосовуються як аналітичний реагент гетерополікислоти (ГПК) структури Кегіна [8–10,7]. Раніше нами [2] розроблений спосіб кількісного визначення харчової добавки Е-233 (тіабендазолу) методом амперометричного титрування 12-молібдофосфатною гетерополікислотою з використанням в якості аналітичного реагента-осаджувача гетерополіаніона (ГПА) 12-молібдофосфатної гетерополікислоти з індикацією точки еквівалентності за струмом електрохімічного відновлення ГПА. Визначено співвідношення реагуючих компонентів при взаємодії тіабендазолу з МФК за результатами амперометричного титрування ($n=5$, $R=0,95$) $[\text{TBZH}_2^{2+}]:[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]=3:2$. Виходячи з результатів амперометричного титрування можна зробити висновок про утворення малорозчинного у воді іонного асоціату із загальною формулою $(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$.

Розроблені іонселективні електроди (ІСЕ), чутливі до органічного катіона тіабендазолу (TBZH_2^{2+}) з пластифікованою полівінілхлоридною мембраною, в якій як ЕАР використано іонні асоціати $(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$. Для побудови калібрувального графіка (Е, мВ-рС) готу-

вали серію стандартних водних розчинів тіабендазолу з концентраціями від 10^{-2} до 10^{-6} моль/л.

В табл. 1 наведені електродні характеристики ІСЕ, оборотного до органічного катіона тіабендазолу з ЕАР на основі ОК тіабендазолу та гетерополіаніону $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

Таблиця 1

Електродні характеристики ІСЕ, оборотного до ОК тіабендазолу в залежності від різних чинників

Пластифікатор	Вміст ЕАР в мембрані, г	S, мВ	Інтервал лінійності, моль/л
ЕАР – $(\text{TBZH}_2)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$			
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	$1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$

Як видно з табл. 1 кількісний вміст ЕАР в мембрані не суттєво впливає на основні електродні характеристики розроблених ІСЕ. При порівнянні мембранних розчинників – пластифікаторів кращі електродні характеристики спостерігаються при використанні мембран на основі трикрезилфосфату, лінійність складає в інтервалі концентрацій тіабендазолу від 10^{-2} до 10^{-5} моль/л.

Оборотність синтезованої мембрани до органічного катіона тіабендазолу спостерігається в інтервалі концентрацій тіабендазолу від 10^{-2} до 10^{-5} моль/л (рис. 1).

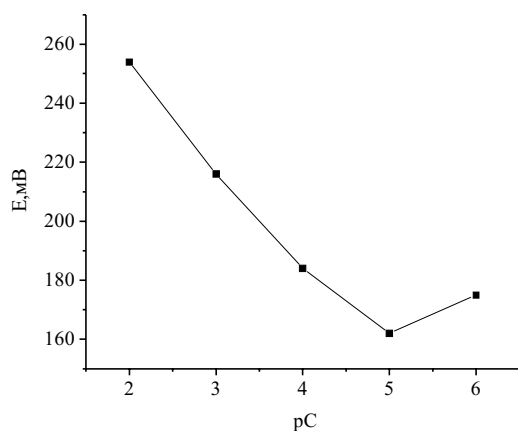


Рис. 1. Залежність потенціалу ІСЕ від рС тіабендазолу (мембрана з вмістом ЕАР 0,010 г; МР – ТКФ; рН=4,0)

Таким чином, нахил електродної функції S

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

Досліджено вплив величини рН на крутизну електродної функції ІСЕ, оборотного до органічного катіона тіабендазолу (рис. 2). 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 та NaOH .

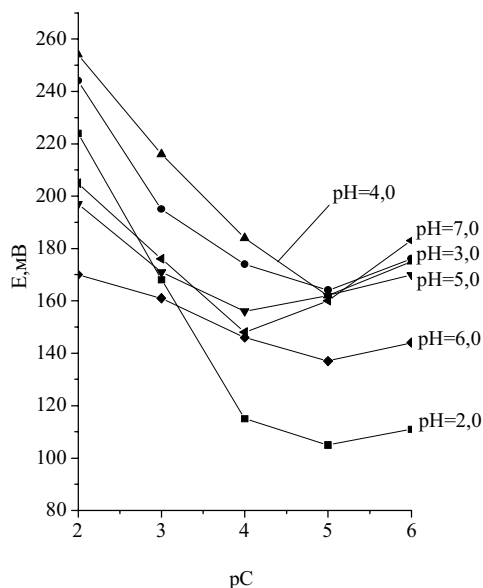


Рис. 2. Залежність потенціалу ІСЕ від концентрації тіабендазолу при різних значеннях рН (мембрана з вмістом ЕАР 0,010 г; МР – ТКФ)

Вивчення залежності електрохімічних властивостей ІСЕ від рН розчину показало, що нахил градувальних графіків зберігає постійне значення при рН=3,0–4,0. При збільшенні кислотності розчину спостерігається звуження діапазону лінійності та зменшення нахилу електродної функції (рис. 2). Тому в подальших дослідженнях використовували серії розчинів при рН 4,0.

Однією з найважливіших електродних характеристик іонселективного електрода є потенціометричний коефіцієнт селективності $K_{i/j}$. Коефіцієнт селективності показує можливість потенціометричного визначення іона, що досліджується (i) в присутності іонів, що заважають (j). Чим менший коефіцієнт селективності, тим з більшою вибірковістю відносно іонів, що досліджуються у присутності заважаючих іонів працює даний ІСЕ. Якщо коефіцієнт селектив-

ності $K_{i/j}$ більше одиниці, то в цьому випадку електрод більш чутливий до заважаючого іона j , у порівнянні з іоном i , що визначається. Якщо $K_{i/j} < 1$, то електрод є селективним до іона i , що визначається.

Коефіцієнти селективності розроблених ІСЕ відносно заважаючих неорганічних 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 $K_{i/j}^{\text{pot}} = a_i/a_j$. Величину a_i знаходили за точкою на експериментальній кривій (рис. 3), розраховані коефіцієнти селективності розроблених ІСЕ, наведені в табл. 2.

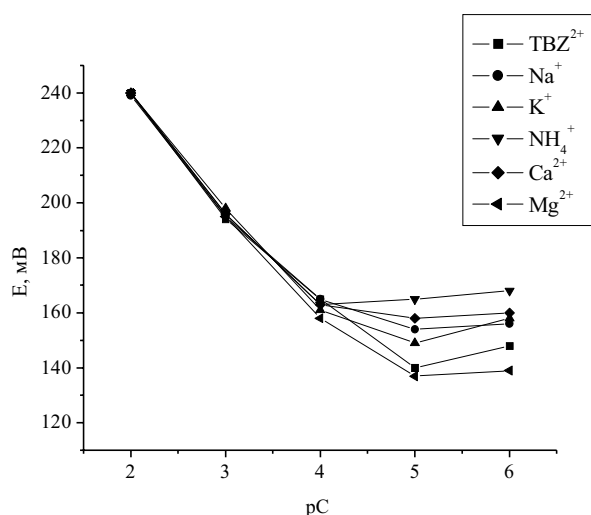


Рис. 3. Визначення потенціометричного коефіцієнта селективності $K_{i/j}^{\text{pot}}$ ІСЕ на тіабендазол методом змішаних розчинів у відсутності та в присутності заважаючих іонів

Таблиця 2
Потенціометричні коефіцієнти селективності $K_{i/j}^{\text{pot}}$ ІСЕ, оборотних до органічного катіона тіабендазолу (і – визначуваний катіон, j – заважаючий катіон)

Заважаючий іон	$K_{i/j}$
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 виконувати прямі потенціометричні виміри тіабендазолу в присутності

стократного надлишку Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ іонів.

Час відгуку розроблених ІСЕ визначено методом зміни концентрації потенціалвизначуваного 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).

Розроблені методики прямого потенціометричного визначення вмісту тіабендазолу в харчових продуктах з використанням розроблених ІСЕ були апробовані на зразках харчової продукції. Для аналізу харчової продукції було обрано кірку та м'якоть банана.

Подрібнену за допомогою ножа кірку банана та подавлену м'якоть банана поміщають в стакан та заливають водою, яка далі відстоюється 12 год. Потім одержаний розчин відфільтровують через марлю та переносять кількісно в мірну колбу на 25 мл. Одержані розчини підкислюють розчином $\text{HCl}_{\text{розв}}$ до $\text{pH}=4,0$.

Методика визначення

Вимірюють потенціал ІСЕ, оборотного до катіону тіабендазолу в стандартних розчинах тіабендазолу в інтервалі концентрацій від 10^{-6} до 10^{-2} моль/л. Потім вимірюють потенціал досліджуваних розчинів, які кількісно переносять в електрохімічну комірку з системою електродів: ІСЕ, оборотний до ОК тіабендазолу, як індикаторний, і хлоросрібний – як електрод порівняння. За допомогою іономера ЕВ-74 вимірюють електрорушійну силу і за градувальним графіком визначають концентрацію тіабендазолу. Результати прямого потенціометричного визначення вмісту тіабендазолу в харчових продуктах з використанням розробленого іоноселективного електрода наведені в табл. 3.

Таблиця 3
Результати визначення вмісту тіабендазолу в харчових продуктах методом прямої потенціометрії (n=7, P=0,95)

Об'єкт аналізу	Введено тіабендазолу, мг	Знайдено тіабендазолу, (x±δ) мг	S_r
Кірка банана	5,03	5,01±0,07	0,017
М'якоть банана	4,02	3,98±0,07	0,020

Розроблені методики визначення тіабендазолу прямою потенціометрією, впроваджені та

апробовані на реальних об'єктах харчової продукції і відповідають всім вимогам сучасного аналізу – вони прості та експресні, безпечні та доступні, мають достатню точність, чутливість і селективність. Ці методики відрізняються достатніми метрологічними характеристиками і дозволяють експресно здійснювати контроль кількісного вмісту тіабендазолу в харчових продуктах з використанням простого обладнання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки // Энциклопедия. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 688 с.
2. Визначення харчової добавки Е-233 (тіабендазол) методом амперометричного титрування 12-молібдофосфатною гетерополикислою / О.В. Волнянська, Н.М. Лех, Ю.В. Толстенко, В.І. Ткач // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 1. – С.127-129.
3. 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.
4. Fu Xinmei, Feng Shun, Wang Jide. Simultaneous determination of imazalil and thiabendazole in musk-melons by high performance liquid chromatography // J. Anal. Chem. – 2004. – Vol.32. – № 3. – P.329-331.
5. Molecularly imprinted capillary electrochromatography for selective determination of thiabendazole in citrus samples / Cacho Carmen, Schweitz Leif, Turiel Esther, Perez-Conde Concepcion // J. Chromatogr A. – 2008. – Vol.1179. – № 2. – P.216-223.
6. Definition benomyl, carbendazim and thiabendazole in the Apple juice concentrate when using solid phase extraction in combination with ion exchange chromatography / He Qiang, Kong Xianghong, Zhao Jie, Li Jianhua, Yue Aishan, Zhang Ying // Chim. J. Chromatogr. – 2008. – Vol.26. – № 5. – P.563-567.
7. Ткач В.І. Гетерополианионы структуры Кеггина – аналитические реагенты на азотсодержащие органические вещества: Дис. докт. хим. наук: 02.00.02. – Д.: ДДУ, 1999. – 360 с.
8. Ткач В.І. Гетерополианионы як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. – Д.: ДДУ, 1995. – 196 с.
9. Никитина Е.А. Гетерополисоєдинення. – М.: Госхимиздат, 1962. – 305 с.
10. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.

Надійшла до редакції 13.05.2015

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF THIABENDAZOLE IN FOOD PRODUCTS

O.V. Volnians'ka, O.V. Labyak, V.I. Tkach

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The interaction between the organic cation of thiabendazole with the Keggin structure heteropolyanion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ was studied in this work. The ratio of the reactants was determined by amperometric titration method. A stoichiometric ratio of the reacting substances has been stated; that indicates that ion associates are formed. The synthesized poorly soluble ion associates were used as electroactive substances for the preparation of film PVC membrane ion-selective electrodes which are reversible to organic cation of thiabendazole, tricresyl phosphate being applied as a membrane solvent-plasticizer. The effects of the solution pH, the content of electroactive substance in membrane and the soaking duration of the electrode on the characteristics of the ion-selective electrode (among them, the slope of the electrode function and the thiabendazole concentration range in which the electrode function is linear) were experimentally investigated. The developed methods of quantitative determination of thiabendazole in food products by direct potentiometry with the application of the proposed ion-selective electrodes are characterized by a sufficiently high sensitivity (about 10^{-4} to 10^{-5} mol/l), selectivity (about 10^{-1} to 10^{-2}), rapidity (the determination takes about 5 to 10 min) and simplicity.

Keywords: thiabendazole; ion-selective electrode; heteropolyanions; organic cation; 12-molybdophosphoric acid; potentiometric determination.

REFERENCES

1. Sarafanova L.A., Pishchevye dobavki: entsiklopediya [Encyclopedia of nutritional supplements]. GIORD Publishers, Saint Petersburg, 2004. 808 p. (in Russian).
2. Volnians'ka O.V., Lech N.N., Tolstenko Y.V., Tkach V.I. Vyznachennia kharchovoi dobavky E-233 (tiabendazol) metodom amperometrychnogo tytruvannia 12-molibdofosfatnoyu geteropolikyslotoyu [Determination of food additive E-233 (thiabendazole) by amperometric titration with 12-molybdophosphate hetero polyacid]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 1, pp. 127-129. (in Ukrainian).
3. Turiel E., Tadeo J.L., Cormack P.A.G., Martin-Esteban A. HPLC imprinted-stationary phase prepared by precipitation polymerisation for the determination of thiabendazole in fruit. *Analyst*, 2005, vol. 130, no. 12, pp. 1601-1607.
4. Fu X., Feng S., Wang J. Simultaneous determination of imazalil and thiabendazole in musk-melons by high performance liquid chromatography. *Journal of Analytical Chemistry*, 2004, vol. 32, no. 3, pp. 329-331.
5. Cacho C., Schweitz L., Turiel E., Perez-Conde C. Molecularly imprinted capillary electrochromatography for selective determination of thiabendazole in citrus samples. *Journal of Chromatography, A*, 2008, vol. 1179, no. 2, pp. 216-223.
6. He Q., Kong X., Zhao J., Li J., Yue A., Zhang Y. Definition of benomyl, carbendazim and thiabendazole in the Apple juice concentrate when using solid phase extraction in combination with ion exchange chromatography. *Chim. J. Chromatography*, 2008, vol. 26, no. 5, pp. 563-567.
7. Tkach V.I., *Heteropolianiony struktury Keggina – analitycheskye reagenty na azotsoderzhaschie organicheskie veschestva* [Heteropolyanions patterns of Keggin as analytical reagents for organic nitrogen-containing substances]: thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, Dnepropetrovsk, 1999 (in Russian).
8. Tkach V.I., *Heteropolianiony yak analitychni reagenty na azotvymischhuyuchi organichni rechovyny* [Heteropolyanions as analytical reagents on nitrogenated organic matters]. DDU, Dnepropetrovsk, 1995. 196 p. (in Ukrainian).
9. Nikitina E.A., *Heteropolisoedineniya* [Heteropoly compounds]. Goskhimizdat, Moscow, 1962. 305 p. (in Russian).
10. Nikolskii B.P., Materova E.A., *Ionselektivnyye elektrody* [Ion-selective electrodes]. Khimiya, Leningrad, 1980. 240 p. (in Russian).