

УДК 543.053:543.42.062:543.553.4:543.554.6:543.421/.424:661.122:661.77

О.М. Зубко, В.І. Ткач

ІОНОМЕТРІЯ ОРГАНІЧНОГО КАТІОНА ТІАМІНУ (ВІТАМІН В1) У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СУБСТАНЦІЇ ТА ХАРЧОВИХ БАД

ДВНЗ “Український державний хіміко–технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Вивчено взаємодію органічного катіона тіаміну (Тіа) з гетерополіаніоном 12-молібденфосфатної кислоти $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Підтверджено утворення малорозчинного асоціату, методами УФ-, ІЧ- спектроскопії та амперометричним титруванням. Методом амперометричного титрування визначено співвідношення реагуючих речовин, в основі якого лежить реакція взаємодії між органічним катіоном тіаміну та гетерополіаніоном 12-молібденфосфатної кислоти $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, при рН 2,0–5,5 співвідношення органічний катіон тіаміну : гетерополіаніон складає 3:2, органічний катіон тіаміну є двозарядним Tia^{2+} , а при рН 6,0–8,0 співвідношення органічний катіон тіаміну : гетерополіаніон складає 3:1, органічний катіон тіаміну є однозарядним Tia^+ . Асоціат між органічним катіоном тіаміну та гетерополіаніоном 12-молібденфосфатної кислоти було використано, як електродноактивну речовину в пластифікованій мембрані іон-селективного електрода (ІСЕ) оборотного до органічного катіона тіаміну. Вивчено вплив пластифікаторів (діоктилфталат і дибутилфталат), варіювання вмісту електродноактивної речовини в ІСЕ та величини рН на нахил електродної функції та інтервал лінійності визначуваних концентрацій (10^{-2} – 10^{-5} моль/л) ІСЕ. Розроблено методику прямого потенціометричного визначення органічного катіона тіаміну у водних розчинах субстанції тіаміну гідрохлориду та промислових зразках харчових БАД, яка відрізняється достатньою чутливістю (до 10^{-5} моль/л), експресністю, селективністю та точністю.

Ключові слова: органічний катіон тіаміну, гетерополіаніон, електродноактивна речовина, іон-селективний електрод, потенціометричне визначення.

© О.М. Зубко, В.І. Ткач, 2015

Вступ

Тіамін є важливою есенціальною речовиною для нормального функціонування організму – приймає участь у метаболізмі вуглеводів, роботі нервової системи. Тіамін (вітамін В1) відноситься до водорозчинних вітамінів. Тіамін широко розповсюджений в харчових продуктах, найбільший вміст його спостерігається в зернових, дріжджах, печінці та молоці. [1,2]

Оскільки тіамін міститься у багатьох продуктах харчування, використовується в харчовій, як біологічно активна добавка (БАД), косметичній, фармацевтичній галузях, аналітичний моніторинг його вмісту є важливою задачею.

Серед відомих методів аналізу тіаміну (мікробіологічний, хроматографічний, спектрофотометричний, кінетичний, флуориметричний, хемілюмінесцентний, потенціометричний, вольтамперометричний та капілярного електрофорезу, кожен з яких має свої переваги та недоліки [3] найбільш перспективними є електрохімічні методи аналізу, а саме пряме потенціометричне визначення з використанням ІСЕ, селективних до органічного катіона тіаміну. В якості аналітичних реагентів на тіамін можливе використання гетерополіаніонів (ГПА) структури Кегіна, зокрема 12-молібденфосфатної гетерополікислоти (МФК) [4,5].

Тіамін – в лужному середовищі перетворюється в моноциклічну аніонну тіольну форму далі в ілід і тіохром через стійкі проміжні сполуки, як псевдооснова й жовта форма [6]. Тіамін є більш стійким в кислому середовищі і протонується по атому азоту в N₃ (pK_a=19) положенні тiazолового кільця (Тіа²⁺, рис. 1). Іонізація в положенні С₂ – ключ до реакційної здатності тіаміну, тому більшість електрохімічних досліджень тіаміну пов'язана з окисно-відновним потенціалом тiazолового кільця [7]. Нові дослідження показали, що 4'-амінопіримідин також може брати участь в каталізі, де протонується по N₁'-положенню (pK_a=5) піримідинового кільця з утворенням двозарядної частки тіаміну Тіа²⁺ [1,3,4] (рис. 1).

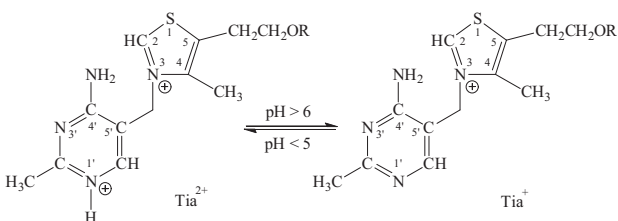


Рис. 1. Структура тіаміну в кислому (Тіа²⁺) і нейтральному (Тіа⁺) середовищах, де R: – Н, – Н₂Р₄, – Н₃Р₂О₇ для тіаміну, тіамін монофосфату та тіамін пірофосфату відповідно

Спектрофотометричне дослідження

Спектрофотометричне дослідження реакції взаємодії органічного катіона тіаміну (Тіа) з гетерополіаніоном РМо₁₂О₄₀³⁻ виконували на спектрофотометрі СФ-46 в кварцевих кюветах з товщиною світло-поглинаючого шару 1см.

Спектри поглинання 12-молібденфосфатної кислоти, тіаміну гідрохлориду та утвореного між ними іонного асоціату в УФ-ділянці спектра наведено на рис. 2.

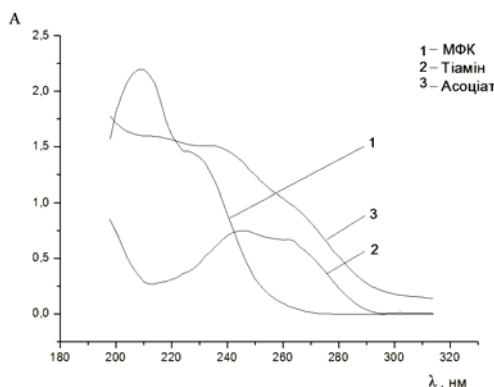


Рис. 2. УФ спектр поглинання тіаміну гідрохлориду, МФК та їх асоціату: l=1,0 см, кварцові кювети, розчин порівняння – дистильована вода, C_{МФК}=2,5·10⁻⁵ М, C_{Тіа}=1·10⁻⁵ М, C_{асоціат}=8·10⁻⁶ М, рН=4

При рН=4 спостерігається максимум поглинання в області 247 нм і плече 253–270 нм, які обумовлені протонізацією атома азоту піримідинового циклу тіаміну [3,8–10]. МФК має інтенсивний пік при 215 нм, плече 222–232 нм та малий пік при 320 нм. Утворена сполука має смуги поглинання близькі до вихідних речовин – тіаміну та МФК: інтенсивні піки при 218 та 237 нм, плече 258–290 нм, що свідчить про наявність іонного зв'язку асоціативного характеру та електронейтральність сполуки [3,5].

ІЧ-дослідження виконувалось на ІЧ-спектрофотометрі з перетворювачем Фур'є Thermo Scientific Nicolet Is 10 у діапазоні 400–4000 см⁻¹.

В табл. 1 наведено характеристики відповідних смуг поглинання тіаміну, 12-молібденфосфатної гетерополікислоти та, утвореного їх взаємодією, іонного асоціату.

ІЧ-спектр поглинання тіаміну гідрохлориду (рис. 3,а) відповідає оригіналу [11,12], та дає стійкі смуги поглинання в 1619, 1660, 1480, 1383, 1233, 1225, 1047 та 790. Спектральною особливістю молекулярної форми тіаміну є інтенсивний пік в 1660 см⁻¹, який відповідний NH(NH₂) і протонваному ⁺N₁'Н [8–11].

12-молібденфосфатна гетерополікислота являє собою складну координаційну сполуку з великою кількістю різних зв'язків Мо–О, кож-

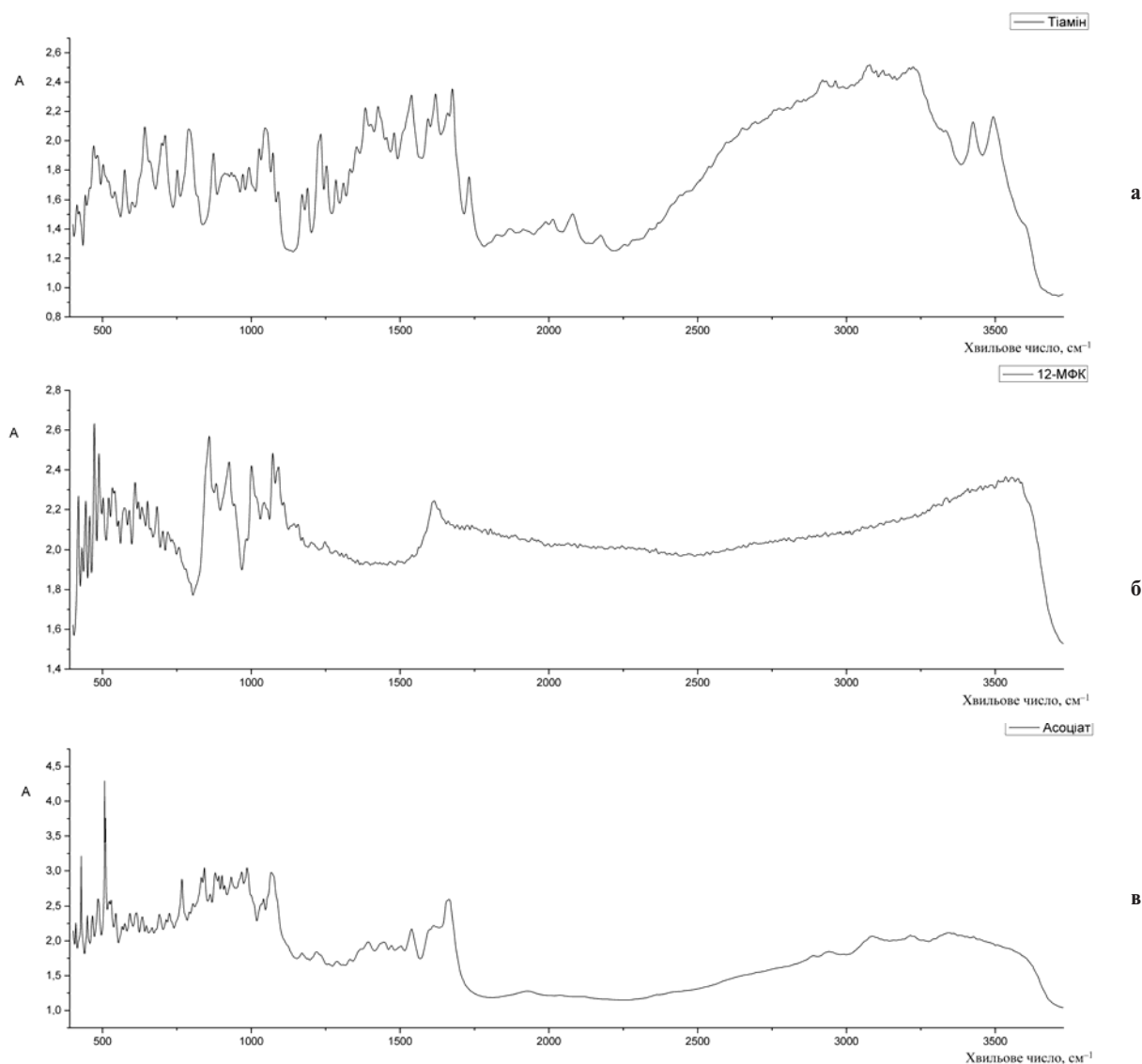


Рис. 3. ІЧ-спектри поглинання: а – тіамін гідрохлорид; б – 12-молібденфосфатна гетерополікислота; в – іонний асоціат

ний з яких проявляє характерні смуги коливання в певних областях ІЧ-спектра [5,13], зробити повний аналіз коливань гетерополікислот за даними ІЧ-спектрів не вдається. Зазвичай наводяться лише віднесення характерних смуг до певних групових коливань.

Основними групами зв'язків у 12-молібденфосфатної гетерополікислоти є 12 кінцевих кратних зв'язків $\text{Mo}=\text{O}$, 24 місточкові зв'язки $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, лінійні та кутові зв'язки, 12 зв'язків $\text{Mo}-\text{O}-\text{X}$, в яких один з атомів кисню об'єднує три атоми металу-ліганду і центральний атом-комплексотворювач який знаходиться в тетраедричному, а атоми металу-ліганду – в октаедричному оточенні кисню.

В одержаних ІЧ-спектрах спостерігаються прояви зв'язків $\text{Mo}=\text{O}$ в діапазоні $1100-900\text{ см}^{-1}$ [5,14] (рис. 3,б.). У цьому інтервалі наявні також смуги валентних коливань тетраедричних

аніонів PO_4 (де Р – центральний атом гетерополіаніона), а смуги деформаційних коливань PO_4 проявляються в діапазоні $600-400\text{ см}^{-1}$; нижче 900 см^{-1} спостерігається ціла низка смуг поглинання, що відповідають наявності в молекулі 12-молібденфосфатної гетерополікислоти зв'язків $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ [5,15]. Смуги поглинання в діапазоні $890-790\text{ см}^{-1}$ є проявами антисиметричних валентних коливань – лінійних і кутових зв'язків $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Симетричні коливання, що проявляються в області ІЧ-спектра при $500-300\text{ см}^{-1}$ – мають значно нижчу інтенсивність, ніж у смуг антисиметричних валентних коливань.

Як видно з рис. 3,в та табл. 1 піки в ІЧ-спектрі іонного асоціату утвореного аніоном 12-молібденфосфатної гетерополікислоти та органічним катіоном тіаміну співпадають з відповідними піками ІЧ-спектрів вихідних речовин,

Характеристики ІЧ-смуток поглинання тіаміну, МФК та іонного асоціату

Хвильове число	Тіамін гідро хлорид	Хвильове число	МФК	Хвильове число	Іонний асоціат
Визначення					
414	Пр+Тз	–	–	411	Пр+Тз
442	Пр+Тз	–	–	449	Пр+Тз
470	C–C+C–N (Пр-CH ₃ , Пр-NH ₂ , Пр-C _m H ₂)	472	Мо–Р	466	C–C+C–N (Пр-CH ₃ , Пр-NH ₂ , Пр-C _m H ₂)+Мо–Р
502	S1C2N3+S1C5C4	–	–	507	S1C2N3+S1C5C4
520	Пр	–	–	522	Пр
541	NH(NH ₂)	–	–	545	NH(NH ₂)
574	NH(NH ₂)	–	–	575	NH(NH ₂)
600	C2N3C4+C5'C _m	–	–	592	C2N3C4+C5'C _m
642	Пр	–	–	647	Пр
659	Тз+C–S	–	–	666	Тз+C–S
699	C5–CH ₂ –CH ₂ +C2H	–	–	691	C5–CH ₂ –CH ₂ +C2H
752	Пр	756	Мо–O ₃ –Мо	767	Пр+Мо–O ₃ –Мо
790	CH(CH ₂ –CH ₂)+C2H	–	–	792	CH(CH ₂ –CH ₂)+C2H
–	–	859	Мо–O ₂ –Мо	862	Мо–O ₂ –Мо
873	C–S	–	–	879	C–S
920	C6'H+C _m H ₂	–	–	911	C6'H+C _m H ₂
944	Тз	–	–	949	Тз
–	–	1001	Мо=O ₁	1001	Мо=O ₁
1047	C–O	–	–	1041	C–O
1073	C5	1072	P–O	1067	C5+P–O
1091	NH(NH ₂)+CH(CH ₂)	–	–	1082	NH(NH ₂)+CH(CH ₂)
1171	C2H+C2N3C _m	–	–	1170	C2H+C2N3C _m
1189	C5'C _m	–	–	1190	C5'C _m
1225	C6'H+C2H+ N1'C2'N3'	–	–	1227	C6'H+C2H+ N1'C2'N3'
1233	C6'H+C2H+ N1'C2'N3'	–	–	1220	C6'H+C2H+ N1'C2'N3'
1253	CH(CH ₂ –CH ₂ +C _m H ₂)+C5C4C6	–	–	1260	CH(CH ₂ –CH ₂ +C _m H ₂)+C5C4C6
1285	CH(CH ₂ –CH ₂ +C _m H ₂)+C5C4C6+C–N	–	–	1288	CH(CH ₂ –CH ₂ +C _m H ₂)+C5C4C6+C–N
1310	CH(CH ₂ –CH ₂ +C _m H ₂)+C5C4C6	–	–	1308	CH(CH ₂ –CH ₂ +C _m H ₂)+C5C4C6
1354	CH(CH ₃ Пр)	–	–	1332	CH(CH ₃ Пр)
1383	Пр	–	–	1369	Пр
1402	CH(CH ₂ –CH ₂)+ОН	–	–	1393	CH(CH ₂ –CH ₂)+ОН
1426	C2'N1'C6'+C2'N3'C4'	–	–	1426	C2'N1'C6'+C2'N3'C4'
1480	C2N3C4	–	–	1471	C2N3C4
1506	CH(CH ₂ –CH ₂)	–	–	1504	CH(CH ₂ –CH ₂)
1538	Пр	–	–	1539	Пр
1619	Пр	–	–	1613	Пр
1660	NH(NH ₂)+N1'H протонований	–	–	1665	NH(NH ₂)+N1'H протонований
2952	CH(CH ₂ –CH ₂)	–	–	2942	CH(CH ₂ –CH ₂)
2963	CH(C _m H ₂)	–	–	2991	CH(C _m H ₂)
3079	CH(CH ₃ Тз)	–	–	3088	CH(CH ₃ Тз)
3224	CH(CH ₃ Пр)	–	–	3225	CH(CH ₃ Пр)
3426	NH(NH ₂)	–	–	3427	NH(NH ₂)
3494	розт. ОН	–	–	3508	розт. ОН

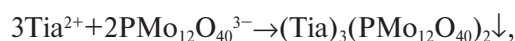
Примітка: Пр – піримідинове кільце, Тз – тiazолове кільце, C_m – метиленовий місток.

що є свідченням утворення іонного асоціату [5].

Амперметричне дослідження

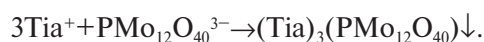
Співвідношення реагуючих речовин вивчали методом амперметричного титрування, в основі якого є реакція взаємодії між органічним катіоном тіаміну та гетерополіаніоном 12-молібденфосфатної кислоти з утворенням малорозчинної сполуки [3].

Реакція взаємодії між двома гетерополіаніонами РМо₁₂О₄₀³⁻ і трьома молекулами тіаміну протікає стехіометрично в водному середовищі при рН=2,0–5,5 за реакцією:



а у нейтральному та слабколужному середовищі

pH=6,0–8,0 реакція взаємодії протікає між трьома молекулами органічного катіону тіаміну та гетерополіаніоном 12-молібденфосфатної кислоти:



Таким чином, за результатами амперометричного титрування встановлено, що співвідношення реагуючих речовин складає Tia:МФК=3:2 та 3:1 [3] (рис. 4 та рис. 5).

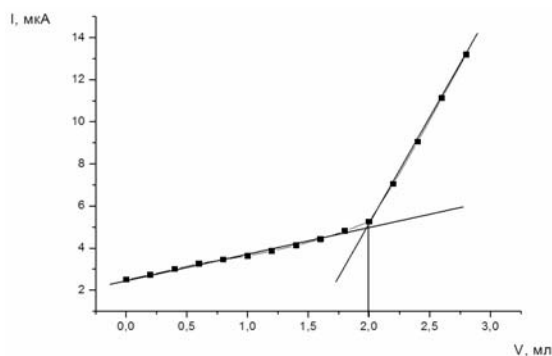


Рис. 4. Крива амперометричного титрування тіаміну розчином МФК при pH=4: $C_{\text{МФК}}=1 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{Тіа}}=1 \cdot 10^{-3}$ М, $V_{\text{Тіа}}=3,0$ мл

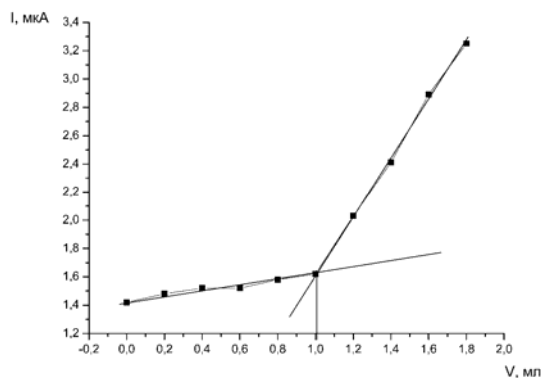


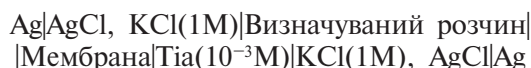
Рис. 5. Крива амперометричного титрування тіаміну розчином МФК при pH=7: $C_{\text{МФК}}=1 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{Тіа}}=1 \cdot 10^{-3}$ М, $V_{\text{Тіа}}=3,0$ мл

Дослідження реакцій взаємодії МФК з органічним катіоном тіаміну методом амперометричного титрування дало змогу використувати дану реакцію, як аналітичну з полярографічною індикацією точки еквівалентності за струмом електровідновлення ГПА [3–5]. Одержану малорозчинну речовину з іонно-асоціативним характером зв'язку між ГПА та органічним катіоном тіаміну було використано, як ЕАР при розробці ІСЕ [3–5].

Потенціометричне визначення органічного катіона тіаміну

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани для ІСЕ синтезували за відомою методикою [3,4]. В якості ЕАР було використано іонний асоціат тіаміну з МФК – $(\text{Tia})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$. Для синтезу мембрани ІСЕ беруть 0,4500 г полівінілхлориду, 1,1 мл дибутилфталату (ДБФ) або діоктилфталату (ДОФ) і розчиняють в 4,5 мл циклогексанону при температурі 60–70°C та безперервному перемішуванні. В одержаний гомогенний розчин вносять наважку 0,0100 г ЕАР. Після повного розчинення компонентів суміші її переносять в чашку Петрі (діаметр 80 мм) і тримають у витяжній шафі до повного випаровування розчинника – циклогексанону. Отримують гомогенну еластичну плівку з вмістом ЕАР 0,62%.

Визначення виконувалось в електрохімічній комірці:



на потенціометрі pH–150 МА. Перед використанням ІСЕ вимочували в розчині тіаміну гідрохлориду з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту речовини (10^{-3} М), що визначається.

Нахил градувального графіка близький до теоретичного для двозарядного катіона, $S=29$ мВ/рС.

Вплив величини pH на нахил електродної функції та інтервал лінійності визначуваних концентрацій наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Залежність електродних характеристик ІСЕ від pH розчину при t=20°C

Пластифікатор	Електродні характеристики	pH					
		1	2	3	4	5	6
ДБФ	S, мВ/рС	26±2	27±2	28±2	28±2	26±2	24±3
	Інтервал лінійності, моль/л	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-5}$
ДОФ	S, мВ/рС	24±3	26±2	26±2	27±3	26±3	24±3
	Інтервал лінійності, моль/л	$1 \cdot 10^{-2}$ – $7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-5}$

Згідно з табл. 2 оптимальні електродні характеристики має ІСЕ з використанням, в якості пластифікатору ДБФ. Варіювання вмісту ЕАР в ІСЕ не відображається на електродних характеристиках, але при масі ЕАР 0,0150 г та більше – гомогенність мембрани порушується.

Час відгуку ІСЕ на тіамін складає 30–60 с при 10^{-5} моль/л і зменшується до 10–30 с при концентраціях 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Дрейф потенціалу ІСЕ – приблизно 2–7 мВ/добу. Час життя ІСЕ складає 60–90 дб, якщо ІСЕ зберігається у сухому стані, а за годину до вимірювання вимочувати в розчині з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту тіаміну.

Визначення коефіцієнта селективності $K_{i/j}$ розробленого ІСЕ (табл. 3) проводили методом змішаних розчинів: у присутності заважаючих іонів NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , рибофлавіну, піридоксину.

Таблиця 3

Потенціометричні коефіцієнти селективності $K_{i/j}$ ІСЕ (i – визначуваний катіон, j – заважаючий катіон)

Заважаючий іон	$K_{i/j}$
NH_4^+	0,025
K^+	0,017
Na^+	0,017
Ca^{2+}	0,033
Fe^{2+}	0,033
Рибофлавін	0,012
Піридоксин	0,029

Визначення тіаміну у субстанції

Наважку тіаміну гідрохлориду масою 0,0338 г кількісно переносять в мірну колбу на 100,0 мл, доводять до мітки водою, аліквотну частину приготованого розчину 1,0 мл вносять у мірну колбу на 100,0 мл, доводять до мітки водою. Аліквотну частину приготованого розчину 10,0 мл вносять в електрохімічну комірку і вимірюють потенціал ІСЕ. Концентрацію тіаміну знаходять за градувальним графіком (рис. 6).

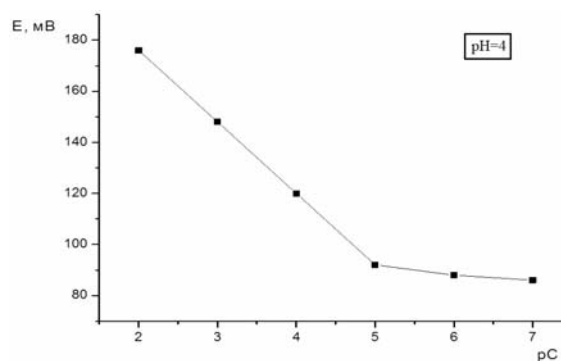


Рис. 6. Градувальний графік: $m_{\text{ЕАР}}=0,0100$ г, пластифікатор – ДБФ, рН=4

Для проби, яка вміщує 33,80 мкг тіаміну знайдено $33,69 \pm 0,15$ мкг ($P=0,95$; $n=7$) дані наведено в табл. 4.

Визначення тіаміну у промислових об'єктах

Визначення проводилось в БАД «Коензим Q10-30 з вітаміном В₁» виробник ФАЙН, Японія та БАД «Вітамінний комплекс ВІТАМОЛ» виробник ПП Євро плюс, Україна.

Визначення в БАД «Коензим Q10-30 з вітаміном В₁»: лікарську речовину одної капсули, яка містить 1,5 мг вітаміну В₁ кількісно перенесли в колбу на 100,0 мл, доводили до мітки дистильованою водою. Для визначення вмісту тіаміну відбирали аліквотну частину 10,0 мл, яку вносили в електрохімічну комірку і вимірювали потенціал ІСЕ. Концентрацію тіаміну знаходили за градувальним графіком (рис. 6).

Для проби, яка вміщує 150,00 мкг тіаміну знайдено $149,51 \pm 0,55$ мкг ($P=0,95$; $n=7$) дані наведено в табл. 4.

Визначення в БАД «Вітамінний комплекс ВІТАМОЛ»: лікарську речовину одної таблетки, яка містить 1,0 мг вітаміну В₁, розтирали у керамічній ступці, кількісно перенесли в колбу на 100,0 мл, доводили до мітки дистильованою водою. Для визначення вмісту тіаміну відбирали аліквотну частину 10,0 мл, яку вносили в елек-

Таблиця 4

Визначення тіаміну в розчині методом прямої потенціометрії ($n=7$, $P=0,95$)

Введено тіаміну, m_0 , мкг	Знайдено тіаміну, m , мкг	Середня маса тіаміну, M , мкг	Метрологічні Характеристики
Субстанція			
33,80	33,80	33,69	Sr=0,01 ($x \pm \delta$)=33,69±0,15
	33,64		
	34,03		
	33,55		
	33,55		
	33,64		
	33,64		
БАД «Коензим Q10-30 з вітаміном В ₁ »			
150,00	149,6	149,51	Sr=0,02 ($x \pm \delta$)=149,51±0,55
	149,6		
	150,2		
	149,2		
	150,2		
	148,4		
	149,3		
БАД «Вітамінний комплекс ВІТАМОЛ»			
100,00	99,87	100,53	Sr=0,02 ($x \pm \delta$)=100,53±0,46
	100,06		
	101,15		
	100,31		
	101,15		
	100,83		
	100,31		

трохімічну комірку і вимірювали потенціал ІСЕ. Концентрацію тіаміну знаходили за градувальним графіком (рис. 6).

Для проби, яка вміщує 100,00 мкг тіаміну знайдено $100,53 \pm 0,46$ мкг ($P=0,95$; $n=7$) дані наведено в табл. 4.

Висновки

Вивчено взаємодію органічного катіона тіаміну з аніоном 12-молібденфосфатної гетерополікислоти. Малорозчинний іонний асоціат було використано в якості ЕАР в пластифікованій мембрані ІСЕ оборотного до органічного катіона тіаміну, досліджено його електродні характеристики, визначено коефіцієнти селективності ІСЕ. Запропоновано методики прямого потенціометричного визначення тіаміну у субстанції та БАД, які відрізняються високою чутливістю (до 10^{-5} моль/л), простотою визначення активної речовини та дозволяє швидко здійснювати контроль кількісного вмісту тіаміну у субстанції та БАД.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ластухін Ю.О. Хімія природних органічних сполук: навчальний посібник. – Львів Національний університет «Львівська політехніка», «Інтелект-Захід», 2005. – 560 с.
2. Nogrady T., Weaver D.F. Medicinal chemistry: a molecular and biochemical approach 3th edition. – USA: Oxford University Press, 2005. – 664 p.
3. Зубко О.М., Ткач В.І. Фізико-хімічне дослідження реакції взаємодії органічного катіону тіаміну з 12-молібденфосфатною гетерополікислотою та розробка іон селективного електроду оборотного до катіону тіаміну // Вопр. хімії и хим. технологи. – 2014. – Том 1. – С.75-79.
4. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. – 196 с.
5. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних сполук / В.І. Ткач, Н.І. Карандєєва, Л.П. Циганок, А.Б. Вишнікін. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 184 с.
6. Horstmann R.F.W. The alkali-induced transformations of thiamin // Annals New York Academy of Sciences. – 1982. – Vol.378. – P.32-50.
7. Sutton J., Shabangi M. Activation of the electrochemical properties of thiamin and its phosphate esters in acidic solutions // Journal of electroanalytical chemistry. – 2004. – Vol.571. – P.283-287.
8. Pretsch E. Structure determination of organic compounds: tables of spectral data / Pretsch E., Buhlmann E., Badertscher M. – 4th rev. and enl. ed. – Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 2009. – 433 p.
9. Определение строения карбо- и гетероциклических соединений спектральными методами / Аниськов А.А., Варшоломидзе И.Э., Голиков А.Г., Григорьева О.А., Клочкова И.Н., Кривенько А.П., Никишин А.Ю., Поплевина Н.В.,

Сорокин В.В., Федотова О.В., Фомина Ю.А., Шекина М.П. – Саратов: ИЦ «Наука», 2010. – 234 с.

10. Mistry B.D. A handbook of spectroscopic data: chemistry (UV, IR, PMR, ¹³CNMR and Mass Spectroscopy). – Jaipur, India: Oxford Book Company, 2009. – 250 p.

11. Raman and surface-enhanced Raman study of thiamine at different pH values / Leopold N., Cinta-Pinzaru S., Baia M., Antonescu E., Cozar O., Kiefer W., Popp J. // Vibrational Spectroscopy. – 2005. – Vol.39. – P.169-176.

12. Interaction of Thiamine and its Phosphate Esters with Pt(II) and Pd(II) / Hadjiliadis N., Markopoulos J., Pneumatikakis G., Katakis D., Theophanides T. // Inorganica Chimica Acta. – 1977. – Vol.25. – P.21-31

13. Пон М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. – Новосибирск: Наука, 1990. – 227 с.

14. Rocchiccioli-Deltcheff C., Aouissi A., Launay S., Fournier M. Silica-supported 12-molybdophosphoric acid catalysts: Influence of the thermal treatments and of the MO contents on their behavior, from IR, Raman, X-ray diffraction studies, and catalytic reactivity in the methanol oxidation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1996. – Vol.114. – P.331-342.

15. Харитонов Ю.А., Буслев Ю.А., Кузнецова А.А. Инфракрасные спектры поглощения некоторых оксосоединений молибдена // Журн. неорган. химии. – 1966. – Т.11. – № 4. – С.821-826.

Надійшла до редакції 24.04.2015

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF THIAMIN (VITAMIN B1) ORGANIC CATION IN AQUEOUS SUBSTANCES AND FOOD BIOACTIVE ADDITIVES

A.N. Zubko, V.I. Tkach

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The interaction between the organic cation of thiamine (Tia) with the heteropolyanion of 12-molybdophosphoric acid $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ was investigated in this work. The formation of a slightly soluble associate was confirmed by UV, IR spectroscopies and amperometric titration. The ratio of reactants was determined by the method of amperometric titration, the method being based on the reaction of the thiamin organic cation with the heteropolyanion of 12-molybdophosphoric acid $PMo_{12}O_{40}^{3-}$. It was stated that in the pH range from 2.0 to 5.5 the ratio of thiamin organic cation to heteropolyanion is 3 to 2 and the organic cation is doubly charged (Tia^{2+}). When the pH value is in the range from 6.0 to 8.0, the ratio of thiamin organic cation to heteropolyanion becomes 3 to 1 and the organic cation is singly charged (Tia^+). The associate of the thiamine organic cation with the heteropolyanion of 12-molybdophosphoric acid was used as an electroactive substance in a plasticized membrane of an ion-selective electrode which is sensitive to the thiamine cation. The effects of different plasticizers (dioctyl phthalate and dibutyl phthalate), variation in the content of the electroactive substance in the ion-selective electrode and the pH value on the slope of electrode function were studied. The linearity range of detectable concentrations was stated to be from 10^{-2} to 10^{-5} mol/l. The developed method of a direct potentiometric determination of thiamine organic cation both in aqueous solution of thiamine hydrochloride and in food bioactive additives is characterized by a high sensitivity (up to 10^{-5} mol/l), rapidity and accuracy.

Keywords: thiamine organic cation; heteropolyanion; electrode-active substance; ion-selective electrode; potentiometric

determination.

REFERENCES

1. Lastukhin Y.O., *Khimiya pryrodnykh organichnykh spoluk: navchalnyi posibnik* [Chemistry of natural organic compounds: the manual]. Lviv National University "Lvivska politehnika" Publishers, Lviv, 2005. 560 p. (in Ukrainian).
2. Nogrady T., Weaver D.F., *Medicinal chemistry: a molecular and biochemical approach*. Oxford University Press, USA, 2005. 664 p.
3. Zubko A.N., Tkach V.I. *Fiziko-khimichne doslidzhennya reaktsii vzaemodii organichnogo kationu tiaminu z 12-molibdenfosfatnoyu geteropolikislotoyu ta rozrobka ion selektivnogo elektrodu oborotnogo do kationu tiaminu* [Physical and chemical research on interaction between the organic thiamine cation and the 12-molybdophosphoric hetero polyacid and designing an ion-selective electrode which is sensitive to organic thiamin cation]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*, 2014, vol. 1, pp. 75-79. (in Ukrainian).
4. Tkach V.I., *Geteropoli-anioni yak analitychni reagenty na azotvmischuyuchi organichni rehovyny* [Geteropolianions as analytical reagents on nitrogenated organic matters]. DDU, Dnepropetrovsk, 1995. 196 p. (in Ukrainian).
5. Tkach V.I., Karandeeva N.I., Tsiganok L.P., Vishnikin A.B., *Vykoristannya geteropoli-anioniv struktury Keggina v analizi organichnykh spoluk* [Application of heteropolianions with Keggina structure in the analysis of organic compounds]. Dnepropetrovsk, UDHTU, 2002. 184 p. (in Ukrainian).
6. Hopmann R.F.W. The alkali-induced transformations of thiamin. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1982, vol. 378, pp. 32-50.
7. Sutton J., Shabangi M. Activation of the electrochemical properties of thiamin and its phosphate esters in acidic solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 571, pp. 283-287.
8. Pretsch E., Buhlmann E., Badertscher M., *Structure determination of organic compounds: tables of spectral data*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009. 433 p.
9. Aniskov A.A., Varshalomidze I.I., Golikov A.G., Grigoryeva O.A., Klochkova I.N., Krivenko A.P., Nikishin A.Y., Poplevina N.V., Sorokin V.V., Fedotova O.V., Fomina Y.A., Shchekina M.P., *Opredeleniye stroyeniya karbo- i geterotsiklicheskih soyedineniy spektralnymi metodami* [The infra-red absorption spectra of some oxo-bonds of molybdenum]. ITS Nauka Publishers, Saratov, 2010. 234 p. (in Russian).
10. Mistry B.D., *A handbook of spectroscopic data: chemistry (UV, IR, PMR, 13CNMR and Mass Spectroscopy)*. Oxford Book Company, Jaipur, 2009. 250 p.
11. Leopold N., Cinta-Pinzaru S., Baia M., Antonescu E., Cozar O., Kiefer W., Popp J. Raman and surface-enhanced Raman study of thiamine at different pH values. *Vibrational Spectroscopy*, 2005, vol. 39, pp. 169-176.
12. Hadjiliadis N., Markopoulos J., Pneumatikakis G., Katakis D., Theophanides T. Interaction of thiamine and its phosphate esters with Pt(II) and Pd(II). *Inorganica Chimica Acta*, 1977, vol. 25, pp. 21-31.
13. Pop M.C., *Geteropoli- i isopolyoxometallati* [Geteropoly- and isopolyoxometallate]. Nauka, Novosibirsk, 1990. 227 p. (in Russian).
14. Rocchiccioli-Deltcheff C., Aouissi A., Launay S., Fournier M. Silica-supported 12-molybdophosphoric acid catalysts: Influence of the thermal treatments and of the MO contents on their behavior, from IR, Raman, X-ray diffraction studies, and catalytic reactivity in the methanol oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, vol. 114, pp. 331-342.
15. Kharitonov Y.A., Buslayev Y.A., Kuznetsova A.A. Infra-krasnye spektry pogloshcheniya nekotorykh oksosoyedineniy molibdena [The infra-red absorption spectrums of some oxo-bonds of molybdenum]. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1966, vol. 11, no. 4, pp. 821-826. (in Russian).