

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВИДОН-ЙОДА

Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Украина, Луцк

Разработан йодбромидный сенсор с пластифицированной поливинилхлоридной мембраной. Сенсор содержит ионный ассоциат йодидбромид и родамина В и отклик линейен в пределах изменения концентрации I_2Br^- -ионов $10^{-6} - 10^{-1}$ М с крутизной электродной функции, характерной для однозарядных ионов. Данный сенсор использовали как индикаторный электрод при потенциометрическом определении повидон-йода в фармацевтических препаратах.

Ключевые слова: йодидбромидный сенсор; потенциометрия; определение повидон-йода.

Йод относится к числу элементов, которые имеют разные степени окисления [1, 2]. Определения разных форм йода, особенно в фармацевтических препаратах представляет интерес для химиков-аналитиков. Реализовать такую задачу может потенциометрия с использованием ионселективных сенсоров [3, 4].

Целью данной работы было изучение возможности применения выделенных ионных ассоциатов йодидбромида родамина В в качестве электроактивного вещества пластифицированных мембран сенсоров и создания на этой основе нового потенциометрического сенсора для определения повидон-йода.

Экспериментальная часть

Исходные растворы родамина В (RhV) с концентрацией 10^{-2} М готовили растворением точной навески предварительно очищенного препарата в бидистилляте с добавлением небольшого количества этилового спирта. Стандартный 10^{-1} М раствор йодбромид-ионов готовили растворением точной навески йода в 0,2 М растворе КВг. Стандартный раствор 0,1 М $Na_2S_2O_3$ готовили из фиксанала и дополнительно стандартизовали йодометрически.

Ионные ассоциаты (ИА) получали путем осаждения при смешивании 10^{-2} М растворов RhV и KI_2Br^- в соотношении 1:1. Смесь перемешивали и оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали холодной дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре в течение 4 сут.

Пластифицированные поливинилхлоридные мембраны готовили согласно рекомендаций [5]: 0,1 г поливинилхлорида (ПВХ) и определенное количество ИА (1 – 15 % от общей массы мембраны) перемешивали. Вводили 0,1 мл пластификатора (диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДБФ), динонилфталат (ДНФ), динонилсебаценат (ДНС) или трикрезилфосфат (ТКФ), 0,7 мл растворителя (циклогексанон или тетрагидрофуран) и содержимое тщательно перемешивали до получения однородной массы. Полученную смесь переносили в форму (кольцо диаметром 1,5 см), предварительно отшлифованную и приклеенную к стеклянной подложке, и сушили на воздухе в течение 5 – 7 сут. Из полученных пленок вырезали мембрану диаметром 0,7 см и приклеивали ее к торцу поливинилхлоридной трубки. Степень гомогенности мембран оценивали при помощи металлографического микроскопа “МЕТАМ Р 1”.

Потенциометрические измерения проводили на иономере И-160.М при комнатной температуре, в качестве электрода сравнения использовали стандартный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.

Ионную силу растворов поддерживали 0,2 М раствором КВг. Значения рН растворов поддерживали с помощью универсальной буферной смеси и контролировали потенциометрически стеклянным электродом.

Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние природы пластификатора на электрохимические характеристики сенсоров. Результаты показали, что во всех случаях электродная функция наблюдается в интервале изменения концентрации I_2Br^- $10^{-6} - 10^{-1}$ М, крутизна электродной функции для мембран, пластифицированных ДОФ, ДБФ и ТКФ, составляет 61 – 73 мВ/рС с минимальной концентрацией определения $n \cdot 10^{-5}$ моль/л. Сенсоры с использованием пластификатора ДБС, ДНФ показали такие результаты: крутизна Нерстовской функции составляет 42 – 43 мВ/рС с минимальной концентрацией определения $n \cdot 10^{-6}$ моль/л (табл. 1). Как видно, удлинение углеводородной цепи пластификаторов при переходе от ДОФ к ДНФ ухудшает однородность мем-

Таблица 1

Электрохимические характеристики йодбромидных сенсоров

Пластификатор, 45 %	S, мВ/рС	$E = f(\log C)$, М	c_{min} , М
ТКФ	61 ± 1	$9 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
ДОФ	69 ± 1	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
ДНФ	42 ± 1	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
ДБФ	73 ± 1	$9 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
ДБС	43 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Результаты определения повидон-йода в фармпрепаратах ($n = 3$; $P = 0,95$)

Название и производитель	Состав	Регламентировано	Метрологические характеристики
“Йокс”, АЙВЕКС	Повидон-йод, пропиленгликоль, левоментол, лимонной кислоты моногидрат, дигидроцитрат натрия, этанол 96 %, вода	4,25 г в 50 мл	$\bar{X} = 4,13$ $S = 0,01$ $S_r = \pm 0,17 \%$ $\Delta X = \pm 0,02$ $\varepsilon = 1,33 \%$
“Бетадин”, Алкалоид АД — Скопье	Повидон-йод, макроголь 1000	200 мг	$\bar{X} = 198,7$ $S = 0,07$ $S_r = \pm 0,04 \%$ $\Delta X = \pm 0,2$ $\varepsilon = 0,67 \%$

бран, что и приводит к снижению крутизны электродной функции.

Изучено влияние кислотности на потенциал йодбромидных сенсоров. Установлено, что рабочий интервал кислотности работы сенсора составляет pH 2 – 10. Сильное повышение потенциала сенсора при pH > 10 обусловлено гидролизом йодбромид-иона.

При исследовании времени отклика разработанных сенсоров определено, что потенциал устанавливается в течение 2 – 3 с для растворов с концентрацией йодбромидида 10^{-4} – 10^{-1} моль/л и 5 – 7 с для растворов с концентрацией йодбромидида 10^{-8} – 10^{-5} моль/л.

Методом “смешанных растворов” определены коэффициенты потенциометрической селективности ($-\log K_{i,j}^{\text{pot}}$) йодбромидных сенсоров по отношению к ионам Cl⁻ (5,0), Br⁻ (4,6), I⁻ (4,3), NO₃⁻ (4,6), SCN⁻ (4,2), ClO₄⁻ (4,1), SO₄²⁻ (5,0), HPO₄²⁻ (5,0) и др., и составляют больше 4. Методом “модельных растворов” установлено, что матричные компоненты фармацевтических препаратов не влияют на химико-аналитические характеристики сенсоров, что свидетельствует о возможности применения их для анализа в качестве индикаторного электрода, например при определении повидона-йода в фармацевтических препаратах.

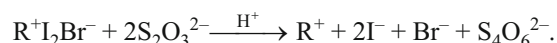
Методика определения повидон-йода

Препарат “Йокс”. Отбирают аликвотную часть 2 – 5 мл препарата, добавляют 0,2 моль/л раствора KBr, 2 мл 2 моль/л раствора H₂SO₄. Электродом сравнения служит хлоридсеребряный электрод, титрант — 10^{-3} моль/л раствор Na₂S₂O₃.

Препарат “Бетадин” — свечи. Для определения повидона-йода свечу растворяют при нагревании в 20 мл дистиллированной воды. После охлаждения полученный раствор добавляют к раствору 0,2 моль/л KBr, 2 мл 2 моль/л раствора H₂SO₄ и проводят потен-

циометрическое титрование. Проводят 3 параллельных измерения ($p = 0,95$) и рассчитывают результаты анализа методами математической статистики (табл. 2).

Повидон-йод взаимодействует с тиосульфатом натрия согласно уравнению:



Показано, что синтезированный ионный ассоциат йодбромидида родамина В может быть использован как ЭАВ для йодбромид-чувствительного потенциометрического сенсора. Исследованы условия работы предложенного сенсора (влияние pH раствора, природы пластификатора, концентрации йодбромид-ионов, время отклика и др.). Изучен вопрос селективности сенсоров. На основе полученных результатов разработана новая чувствительная и селективная, простая в выполнении методика потенциометрического определения повидона-йода, которая апробирована при его определении в фармацевтических препаратах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин, *Общая и неорганическая химия*, Высшая школа, Москва (1994).
2. Г. Реми, *Курс неорганической химии*, Мир, Москва (1973).
3. Ж. Кормош, Т. Савчук, *Хим.-фарм. журн.*, **46**(3), 54 – 56 (2012), *Pharm. Chem. J.*, **46**(3), 196 – 198 (2012).
4. Ж. А. Кормош, Т. И. Савчук, Ю. Я. Хинцинский и др., *Научн. Весн. Волын. нац. ун-ту им. Леси Украинки*, **30**, 74 – 78 (2010).
5. К. Камман, *Работа с ионоселективными электродами*, Мир, Москва (1972).

Поступила 30.08.2013

POTENTIOMETRIC SENSOR FOR POVIDONE-IODINE DETERMINATION

Zh. Kormosh and T. Savchuk

Lesya Ukrainka Eastern European National University, 43025 Lutsk, Ukraine

An iodine-bromide selective sensor with a plasticized polyvinylchloride (PVC) membrane has been developed. The sensor contains an iodine-bromide ion associate with rhodamine B and linearly responds to I₂Br⁻ ion content in a range from 10^{-6} to 10^{-1} M with a slope of the electrode function characteristic of singly charged ions. This sensor has been successfully used as an indicator electrode for potentiometric determination of povidone-iodine in pharmaceutical preparations.

Keywords: iodine-bromide selective sensor; potentiometry; povidone-iodine determination.