

УДК 615.074; 543.062 + 553.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОГЕНЕРИРОВАННОГО ЙОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ В ФИТОПРЕПАРАТАХ

Турсова Е.В., Григорьева Л.А., Лыщиков А.Н., Насакин О.Е., Козлов В.А.

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,
Чебоксары, e-mail: elvastur@yandex.ru*

Разработан фотохимический способ определения микропримеси сурьмы в лекарственном растительном сырье, основанный на отгоне стибина в раствор фотогенерированного йода, полученного в результате облучения раствора, содержащего 40 мл 0,5 М раствора йодида калия, 20 мл ацетатного буферного раствора, 10 мл раствора смеси сенсibilизаторов эозина, аурамина и флуоресцеина в молярном соотношении 1:1:1. Йод генерировали со скоростью $3,2 \cdot 10^{-5}$ ммоль/мин до содержания его в ячейке $4 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ ммоль на I и II чувствительностях соответственно (1 дел соответствует 4,5 нА). О концентрации титранта судили по изменению тока в цепи амперометрической установки. После генерации йода отключали источник света и проводили отгон стибина до прекращения уменьшения силы тока. В зависимости от количества сурьмы в пробе время отгона варьировалось от 20 до 25 мин. После отгона стибина поглотительный раствор вновь продували воздухом в течение 1–2 мин, облучали светом и измеряли время генерации, пошедшее на восполнение убыли йода. Поглотительный раствор в ячейке заменяли после выполнения 20–30 анализов. О количестве экотоксиканта в лекарственном растительном сырье судили по изменению силы тока и времени генерации, необходимом для восполнения убыли титранта в поглотительной ячейке. Титрование сурьмы в виде стибина понижает предел обнаружения в три раза, поэтому по чувствительности метод не уступает оптическим методам анализа, а по скорости выполнения и простоте превосходит их. Нижний предел определения сурьмы составляет 0,016 мкг по силе тока и 0,011 мкг по времени генерации йода в поглотительной ячейке. Метод определения сурьмы в растительном лекарственном сырье экспрессен, не требует дорогостоящего оборудования, что позволяет использовать его в условиях обычной контрольно-аналитической лаборатории.

Ключевые слова: сурьма, фитопрепараты, фотогенерированный йод

USING OF PHOTO GENERATED IODINE FOR DETERMINING OF ANTIMONY IN PHYTOPREPARATIONS

Tursova E.V., Grigoreva L.A., Lyschikov A.N., Nasakin O.E., Kozlov V.A.

*Federal state educational institution of higher professional education «Chuvash State University
named I.N. Ulyanov», Cheboksary, e-mail: elvastur@yandex.ru*

Method for determining the micro impurities of antimony in dosage forms has been developed. This method is based on stibine distillation into photo generated iodine solution, which was obtained in result of radiation of solution, contained 40 ml of 0,5 M of potassium iodide solution, 20 ml of acetate buffer solution, 10 ml of sensitizers mixture solution (Eosin, Auramine and Fluorescein in a molar ratio 1:1:1). It was reasoned about titrant concentration by current change in amperometric circuit installation. Decrease of iodine quantity is in resulting from the action of stibine on iodine. It leads to reduce of amperage in amperometric circuit. Time, which was necessary for distillation, varied from 20 to 25 minutes, depending on quantity of antimony in a sample. After amperage had reached stability, cell was blown by air and irradiated by light during 1–2 minutes. Then it was done a measure time, which was necessary to replenishment of titrant decrease. It was reasoned about quantity of eco-toxicant in dosage forms by change the amperage and by time of generation, which was necessary to replenishment of titrant decrease into absorption cell. Titration of antimony as stibine lowers the detection limit in 3 times, therefore this method isn't worse than optical analysis methods in sensitivity, and one is better in speed of execution and simpleness. Lower limit of antimony detection is 0,016 mcg in amperage and 0,011 mcg in iodine generation time in absorption cell. Method for determining of antimony is fast. Method does not require expensive equipment. It allows to use this method in conditions of usual control and analytical laboratory.

Keywords: antimony, phytopreparations, photo generated iodine

В связи с усилением антропогенной нагрузки увеличиваются объемы воздействия токсичных химических контаминантов на живые организмы, что становится причиной разрушения целостности природного комплекса. Подобные загрязнения разрушают естественно сложившиеся фитоценозы, вызывают угрозу деструкции ассимиляционного потенциала фитомассы, приводят к нарушению нормальных процессов органообразования [2]. Среди большого количества химических веществ, поглощаемых дикорастущими растениями, согласно ОФС 42–0059–07, особое внимание уделяют опреде-

лению тяжелых металлов: свинца, кадмия, сурьмы, ртути. Содержание сурьмы в наземной части растений, произрастающих на незагрязненных почвах, оценивается в 0,06 мг/кг сухой массы [5]. Классическая йодометрия, рекомендованная для определения сурьмы и ее соединений в биологических жидкостях и лекарственных средствах, характеризуется низкой чувствительностью и селективностью определения. Применение нейтронно-активационного [2] и атомно-абсорбционного методов [5] ограничивается сложностью аппаратного оформления.

Цель настоящей работы – апробация способа определения сурьмы в фитопрепаратах, основанного на восстановлении его соединений до стибина с последующим отгоном в раствор фотогенерированного йода.

Экспериментальная часть

Получение и отгон гидридов проводили в приборе собственной конструкции (рис. 1) [6].

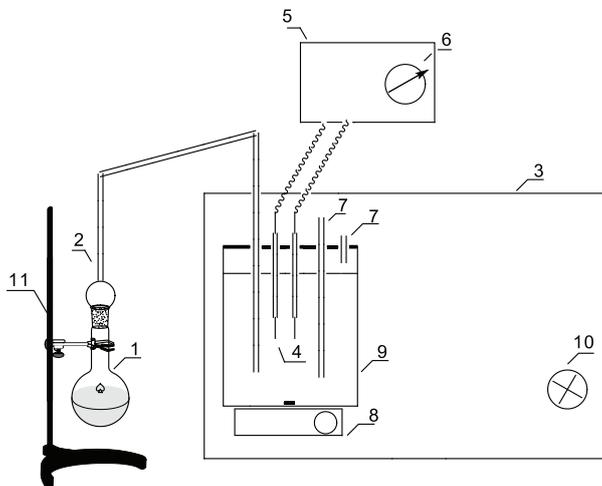


Рис. 1. Установка для определения микроколичеств сурьмы фотогенерированным йодом:
1 – круглодонная колба; 2 – газоотводная трубка; 3 – светонепроницаемый кожух;
4 – платиновые электроды; 5 – амперометрическая установка; 6 – гальванометр;
7 – трубка для подвода воздуха; 8 – магнитная мешалка; 9 – амперометрическая ячейка;
10 – источник света; 11 – штатив

Для устранения влияния мешающих компонентов в газоотводную трубку (2) помещали вату, пропитанную гидроксидом калия. Полученный в реакционной колбе (1) стибин пропускали через поглотительную ячейку (9), содержащую 40 мл 0,5 М раствора йодида калия, 20 мл ацетатного буферного раствора, 10 мл раствора смеси сенсibilизаторов, в которую погружали два платиновых микроэлектрода (4), присоединенных к амперометрической установке (5). На электроды налажали напряжение 30 мВ. Эту ячейку помещали в светонепроницаемый кожух (3) со стабилизированным источником света (10) мощностью 30 Вт. Источник света находился на расстоянии 30 см от поглотительной ячейки.

Методика количественного определения сурьмы в фитопрепаратах

При определении микропримеси сурьмы анализируемую пробу массой 10 г, взятую на аналитических весах, подвергали предварительной пробоподготовке [3], полученный остаток дополнительно обрабатывали смесью HCl ($\rho = 1,19$ г/мл) и H₂SO₄ ($\rho = 1,84$ г/мл) кислот, взятых в объемном отношении 2:1, досуха выпаривали на электроплитке и прокаливали при температуре 600–700 °С в течение 2 часов. Сухой остаток, полученный в результате проведенных

операций, растворяли в 5 мл 4 М раствора HCl и количественно переносили в реакционную колбу для отгона емкостью 25 мл (1), в которую предварительно помещали 1,5 мл 40%-го раствора йодида калия, 1 мл 10%-го раствора аскорбиновой кислоты и 5–10 мл 4 М HCl. Через 15 мин в колбу вводили 4 г цинка и соединяли ее с помощью газоотводной трубки (2) с поглотительной ячейкой (9). Перед отгоном поглотительный раствор в ячейке (9), содержащий 40 мл 0,5 М раствора йодида калия, 20 мл ацетатного буферного раствора, 10 мл раствора смеси сенсibilизаторов эозина, аурамина и флуоресцеина в молярном соотношении 1:1:1, продували в течение 1–2 мин воздухом и облучали видимым светом. Йод генерировали со скоростью $3,2 \cdot 10^{-5}$ ммоль/мин до содержания его в ячейке $4 \cdot 10^{-5}$ ммоль (1 дел соответствует 4,5 нА). О концентрации титранта судили по изменению тока в цепи амперометрической установки. После генерации йода отключали источник света и проводили отгон стибина до прекращения уменьшения силы тока. В зависимости от количества сурьмы в пробе время отгона варьировалось от 20 до 25 мин. После отгона стибина поглотительный раствор вновь продували воздухом в течение 1–2 мин, облучали и измеряли время генерации, пошедшее на восполнение убыли йода.

Поглотительный раствор в ячейке заменяли после выполнения 20–30 анализов. Для учета примесей сурьмы в реактивах ставили контрольный опыт. Содержание сурьмы определяли методом градуировочного графика, полученного при анализе модельных растворов (рис. 2, 3). Для подтверждения достоверности полученных результатов использовали метод добавок, фотометрический [4] и ААС [1, 5].

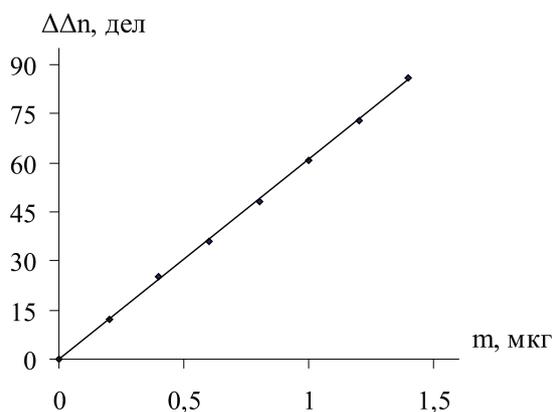


Рис. 2. График зависимости изменения силы тока от количества отгоняемой сурьмы ($\Delta\Delta n = 60,964 m$; $R^2 = 0,9997$)

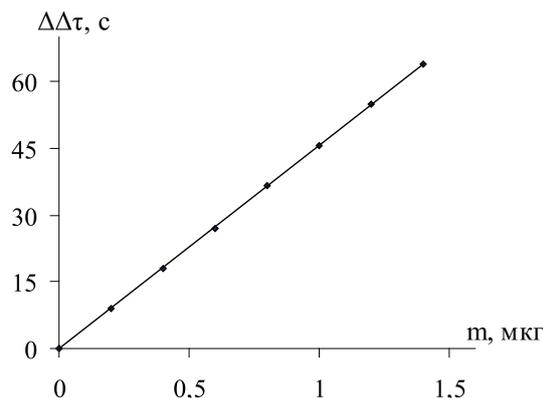


Рис. 3. График зависимости времени генерации йода от количества отгоняемой сурьмы ($\Delta\Delta t = 45,625 \cdot m$; $R^2 = 0,9999$)

В условиях получения стибина может наблюдаться образование арсина, который также будет взаимодействовать с раствором титранта. Обработка озолонного образца HCl ($\rho = 1,19$ г/мл) позволяет устранить влияние мышьяка на результаты определения сурьмы за счет образования летучего хлорида. Установлено, что добавление до 12 мг мышьяка к анализируемой пробе не приводит к изменениям результатов определения сурьмы (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения сурьмы в присутствии мышьяка

Введено, мкг		Найдено Sb, мкг					
		Фотохимическим методом				методом ААС [1, 5]	
		по изменению силы тока		по времени генерации		$\bar{m} + \Delta \bar{m}$	$S_p, \%$
m(As)	m(Sb)	$\bar{m} + \Delta \bar{m}$	$S_p, \%$	$\bar{m} + \Delta \bar{m}$	$S_p, \%$		
0,00	0,00	–	–	–	–	–	–
0,00	2,00	$1,98 \pm 0,07$	3,5	$1,97 \pm 0,07$	3,5	$1,92 \pm 0,07$	3,6
6,00	2,00	$1,92 \pm 0,07$	3,6	$1,94 \pm 0,07$	3,6	$1,90 \pm 0,07$	3,7
6,00	0,00	–	–	–	–	–	–
12,0	2,00	$1,95 \pm 0,07$	3,6	$1,96 \pm 0,07$	3,6	$1,95 \pm 0,07$	3,6
12,0	0,00	–	–	–	–	–	–

Примечание. $n = 5, p = 95\%$.

Результаты фотохимического определения сурьмы в листьях крапивы («Крапивы листья (*Urticae folia*)», ЗАО «Фирма «Здоровье»), цветках ромашки (Ромашки цветки (*Chamomillae flores*)», ОАО «Красногорсклексредства») и грудном сборе № 4 (ООО «Фитофарм») представлены в табл. 2, 3.

Максимально высокое содержание сурьмы в грудном сборе № 4 определяется наличием побегов багульника и обуславливается средой его произрастания. Количество сурьмы, найденное в образцах листьев крапивы, цветов ромашки, варьируется от 0,4 до

0,5 мг/кг и определяется наличием активного поглощения экотоксиканта. Содержание сурьмы в фитопрепаратах не превышает допустимого уровня, который составляет 0,06 мг/кг [5]. Результаты определения сурьмы, найденные фотохимическим методом по изменению силы тока (табл. 2) и времени генерации титранта (табл. 3), согласуются между собой, а также с результатами, полученными фотометрическим [3] и ААС [1, 5] методами. Нижний предел определения сурьмы составляет 0,016 мкг по силе тока и 0,011 мкг по времени генерации йода в поглотительной ячейке.

Таблица 2

Результаты определения сурьмы в фитопрепаратах, найденные по изменению силы тока

Наименование ЛРС	Введено Sb, мкг	$\Delta\Delta n$, дел	Найдено, мкг	S_r , %	Найдено в мг/кг сухого вещества					
					фотохимический метод	S_r , %	метод ААС	S_r , %	фотометрический метод	S_r , %
Крапивы листья (<i>Urticae folia</i>)	0,00	9,9	$0,40 \pm 0,01$	2,5	$0,040 \pm 0,001$	2,5	0,040 ± 0,001	2,5	$0,040 \pm 0,001$	2,5
	0,40	19,7	$0,80 \pm 0,02$	2,5	$0,040 \pm 0,001$	2,5		2,5	$0,040 \pm 0,001$	2,5
	0,80	29,5	$1,20 \pm 0,02$	1,7	$0,040 \pm 0,001$	2,5		2,5	$0,040 \pm 0,001$	2,5
Ромашки цветки (<i>Chamomillae flores</i>)	0,00	12,2	$0,49 \pm 0,01$	2,0	$0,049 \pm 0,001$	3,3	0,050 ± 0,001	2,0	$0,049 \pm 0,001$	3,3
	0,40	22,0	$0,89 \pm 0,02$	2,2	$0,049 \pm 0,001$	3,3		2,0	$0,049 \pm 0,001$	3,3
	0,80	31,5	$1,28 \pm 0,02$	1,6	$0,048 \pm 0,001$	3,3		2,0	$0,048 \pm 0,001$	3,3
Грудной сбор № 4	0,00	14,4	$0,59 \pm 0,02$	3,3	$0,059 \pm 0,002$	2,0	0,060 ± 0,002	2,0	$0,059 \pm 0,002$	2,0
	0,40	24,3	$0,99 \pm 0,02$	2,0	$0,059 \pm 0,002$	2,0		2,0	$0,059 \pm 0,002$	2,0
	0,80	34,0	$1,38 \pm 0,02$	1,4	$0,058 \pm 0,002$	2,1		2,0	$0,058 \pm 0,002$	2,1

Примечание. $n = 5, p = 95\%$.

Таблица 3

Результаты определения сурьмы в фитопрепаратах, найденные по времени генерации

Наименование ЛРС	Введено Sb, мкг	$\Delta\Delta t$, с	Найдено, мкг	S_r , %	Найдено в мг/кг сухого вещества					
					фотохимический метод	S_r , %	метод ААС	S_r , %	фотометрический метод	S_r , %
Крапивы листья (<i>Urticae folia</i>)	0,00	7,5	$0,41 \pm 0,01$	2,5	$0,041 \pm 0,001$	2,5	0,040 ± 0,001	2,5	$0,040 \pm 0,001$	2,5
	0,40	14,8	$0,80 \pm 0,02$	2,5	$0,040 \pm 0,001$	2,5		2,5	$0,040 \pm 0,001$	2,5
	0,80	22,1	$1,20 \pm 0,02$	1,7	$0,040 \pm 0,001$	2,5		2,5	$0,040 \pm 0,001$	2,5
Ромашки цветки (<i>Chamomillae flores</i>)	0,00	9,1	$0,49 \pm 0,01$	2,0	$0,049 \pm 0,001$	2,0	0,050 ± 0,001	2,0	$0,049 \pm 0,001$	3,3
	0,40	16,4	$0,89 \pm 0,02$	2,2	$0,049 \pm 0,001$	2,0		2,0	$0,049 \pm 0,001$	3,3
	0,80	23,8	$1,29 \pm 0,02$	1,6	$0,049 \pm 0,001$	2,0		2,0	$0,048 \pm 0,001$	3,3
Грудной сбор № 4	0,00	11,0	$0,60 \pm 0,01$	1,7	$0,060 \pm 0,001$	1,7	0,060 ± 0,002	2,0	$0,059 \pm 0,002$	2,0
	0,40	18,4	$1,00 \pm 0,02$	2,0	$0,060 \pm 0,001$	1,7		2,0	$0,059 \pm 0,002$	2,0
	0,80	25,8	$1,40 \pm 0,02$	1,4	$0,060 \pm 0,001$	1,7		2,0	$0,058 \pm 0,002$	2,1

Примечание. $n = 5, p = 95\%$.

Фотохимический метод определения сурьмы в фитопрепаратах отличается простотой проведения эксперимента, высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью, не требует дорогостоящего оборудования, что позволяет использовать

его в условиях обычной контрольно-аналитической лаборатории.

Выводы

1. Разработана методика количественного определения микропримеси сурьмы

в фитопрепаратах, заключающаяся в титровании стибина фотогенерированным йодом (S_T составляет 1,4–3,3%). Экспериментально подтверждено, что для устранения влияния мышьяка и его соединений на результаты определения сурьмы необходима предварительная обработка аналита концентрированной соляной кислотой.

Список литературы

1. Белоусов М. В. Элементный состав багульника болотного / М.В. Белоусов, Т.Н. Цыбукова, Т.П. Березовская, О.К. Тихонова, Е.В.Басова, Л.А. Зейле, М.С. Юсубов // Химия растительного сырья. – 2002. – № 4. – С. 35–38.
2. Бурченко Т.В. Показатели содержания тяжелых металлов в листьях *Geum urbanum* L и *Geum rivale* L, произрастающих на территории белорусской области / Т.В. Бурченко, А.В. Лазарев // Научные ведомости. Серия Естественные науки. – 2011, № 3 (98). – С. 59–66.
3. ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов // Госстандарт России. – М., 2003. – 8 с.
4. Додин Е.И., Турусова Е.В., Насакин О.Е. Способ определения сурьмы в сточных водах // Патент России № 2321853. 2008. Бюл. № 10.
5. Ельчинова О.А. Микроэлементы-биофилы и тяжелые металлы в лекарственных растениях Северного Алтая / О.А. Ельчинова, Т.А. Рождественская, Е.Ю. Черных // Биоразнообразие, проблемы экологии Горного Алтая и сопредельных территорий: настоящее, прошлое и будущее: мат. междунар. конф. – Горно-Алтайск, 2008. – С. 51–56.
6. Турусова Е.В., Лыщиков А.Н., Насакин О.Е. Анализатор фотохимический // Патент России № 122490. 2012. Бюл. № 33.

References

1. Belousov M.V. Elemental composition of *Ledum palustre* L. / M.V. Belousov, T.N. Tsybukova, T.P. Berezovskaya, O.K. Tikhonova, E.V. Basova, L.A. Zeyle, M.S. Yusubov // Chemistry of plant raw materials. 2002. no. 4. pp. 35–38.
2. Burchenko T.V. Index of heavy metals containing in leaves of *Geum urbanum* L and *Geum rivale* L, which grow on Belarusian territory / T.V. Burchenkom A.V. Lazarev // Scientific statements. Series Natural Science. 2011, no. 3 (98). pp. 59–66.
3. GOST 30178-96 Raw-material and food. Atomic absorption method of determining of toxic elements. Russian federation state standard. Moscow. 2003. pp. 8.
4. Dodin E.I., Turusova E.V., Nasakin O.E. Method for determining the antimony in wastewater // Patent of Russia no. 2321853.2008. Bul. no. 10.
5. Elchinova O.A. Biophil microelements and heavy metals in drug plants of northern Altay / O.A. Elchinova, T.A. Rozhdestvenskaya, E.Y. Chernykh Materials of international Conference «Biodiversity and environmental issues of Altay Mountains and adjacent territories: present, past and future» Gorno-altaysk 2008. pp. 51–56.
6. Turusova E.V., Nasakin O.E., Lyschikov A.N. Photochemical analyzer // Russian patent no. 122490. 2012. bulletin no. 33.

Рецензенты:

Шевурдов В.П., д.фарм.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары;

Павлова С.И., д.м.н., доцент, ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары.

Работа поступила в редакцию 23.07.2014.