

Т.М. Деркач, канд. хім. наук (ДНУ, Дніпропетровськ)

В.І. Ткач, д-р хім. наук (УДХТУ, Дніпропетровськ)

О.В. Коренчук (ДНУ, Дніпропетровськ)

ВИКОРИСТАННЯ ІОНСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АНТИБІОТИКІВ В МОЛОЧНИХ ПРОДУКТАХ

Розглянуто можливість використання іонселективного електроду з пластифікованою мембраною з асоціату органічного катіона й аніона гетерополікислоти для визначення вмісту окситетрацикліну в харчових продуктах

Рассмотрена возможность использования ионселективного электрода с пластифицированной мембраной из ассоциата органического катиона и аниона гетерополикислоты для определения содержания окситетрациклина в пищевых продуктах

The prospects of the use of an ion selective electrode with a plasticized membrane, which is composed of an associate of organic cations with heteropolyacid anions, were considered for the determination of oxytetracycline in foodstuffs

На даний час антибіотики використовують не тільки для лікування та профілактики багатьох хвороб, але і для стимулювання росту тварин та підвищення їх продуктивності. Крім того, тетрациклінові антибіотики використовують при зберіганні свіжого молока.

Антибіотики здатні переходити в м'ясо, молоко, яйця птахів, інші продукти. Залишки антибіотиків у молоці (при пастеризації руйнується всього 6-28%) можуть суттєво погіршити технологічний процес виробництва сирів та деяких інших молочних продуктів. Антибіотики, що знаходяться у харчових продуктах, можуть зумовити токсичну, мутагенну дію на організм людини [1, 2]. Тому, розробка методик експресного контролю вмісту антибіотиків в харчових продуктах – актуальна задача.

Найбільш відомими на даний час є мікробіологічні методи контролю вмісту антибіотиків. Однак, вони тривалі в часі та потребують спеціальної пробопідготовки зразків. У літературі описані методики визначення вмісту лікарських речовин в різних об'єктах методом іонометрії [3]. Для синтезу електродноактивної речовини (ЕАР) в іонометрії широко застосовують гетерополікислоти (ГПК), які здатні утворювати ряд малорозчинних солей з органічними та неорганічними катіонами, що мають іонообмінні властивості та розчинні в оксигенвміщуючих органічних розчинниках [4]. Експресність, простота та зручність вимірювань за допомогою іонселективних електродів (ІСЕ) з мембранами такого типу дозволяють припустити їх ефективне застосування для визначення антибіотиків.

Метою роботи було створення іонселективного електроду, чутливого до органічного катіону лікарського препарату окситетрацикліну, з пластифікованою мембраною з асоціату органічного катіона й аніона гетерополікислоти (Tetr)_n ГПА, в якості електродноактивної речовини, та подальше використання розробленого електроду для контролю харчових продуктів.

Для виготовлення мембран використовували $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ і $\text{H}_5\text{GaW}_{12}\text{O}_{40}$. Електродноактивну речовину отримували за реакцією взаємодії окситетрацикліну з HCl . Потім у колбу із сіллю додавали наважку обраної ГПК. Отриманий осад відокремлювали через добу та сушили на протязі 24 год. Далі виготовляли пластифіковану полівінілхлоридну мембрану, у якості розчинника-пластифікатора використовували дібутилфталат. Отримані таким чином мембрани мали тонку, еластичну, прозору плівку. Електроди виготовляли у вигляді трубки з полівінілхлориду (ПВХ) ($d=10$ мм), до торця якого клеїли диск мембрани. У середину трубки заливали розчин окситетрацикліну ($C=10^{-3}$ моль/л), та занурювали внутрішній хлорід-срібний електрод порівняння. ІСЕ перед використанням, а також під час зберігання, вимочували в розчині окситетрацикліну.

Реакції взаємодії між органічним катионом окситетрацикліну і гетреополіаніонами вивчали спектрофотометричним методом. Результати досліджень для аніонів $H_3PMo_{12}O_{40}$ та $H_5GaW_{12}O_{40}$ наведені на рис.1 та 2. Уф-спектри поглинання при використанні 12 – молібдофосфорної гетерополікислоти (рис. 1) свідчать про незбереження структури органічного катіона лікарського препарату окситетрацикліну, спостерігається відновлення 12 – молібдофосфорної ГПК, а також не спостерігається адитивність оптичної густини.

Рисунок 1 – Реакція взаємодії органічного катіону та аніону 12 – молібдофосфорної гетерополікислоти

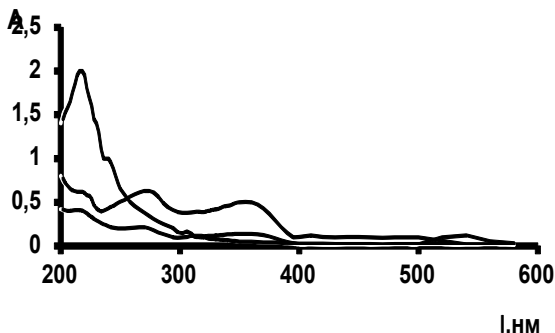
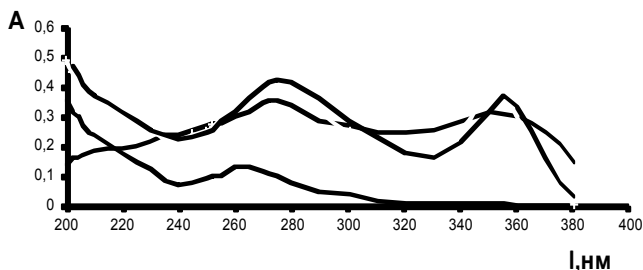


Рисунок 2 – Реакція взаємодії органічного катіону та аніону 12 – вольфрамогалієвої гетерополікислоти

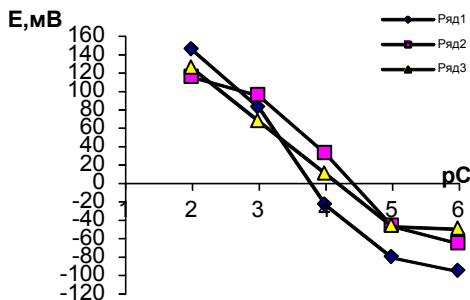


При використанні 12 – вольфрамогалієвої ГПК (рис.2) зберігається структура органічного катіону окситетрацикліну та спостерігається адитивність оптичної густини, що може

підтверджувати асоціативну природу зв'язку між гетерополіаніоном та органічним катіоном.

В роботі досліджені електродні характеристики розроблених ІСЕ в залежності від рН (в інтервалі від 1 до 8) і товщини ПВХ плівки, та визначені оптимальні умови проведення аналізу. Показано, що найкращі характеристики має електрод з ЕАР на основі $(\text{Tetr})_5\text{GaW}_{12}\text{O}_{40}$, оскільки при взаємодії з окситетрацикліном відбувається часткове відновлення інших вивчених ГПК. На рис.3, наведено залежність потенціалу електрода від логарифма концентрації окситетрацикліну при рН 1, 3, 7 для мембрани із товщиною плівки $l = 0,5$ мм.

Рисунок 3 – Залежність потенціалу електрода від логарифма концентрації окситетрацикліну при рН: 1) – 1, 2) – 3, 3) – 7

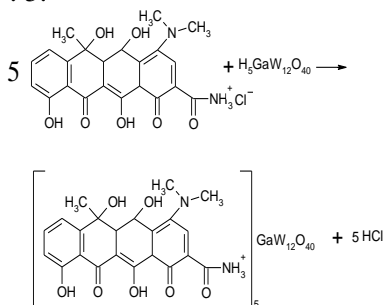


Визначеними оптимальними умовами проведення аналізу є рН=7 і $l=0,5$ мм. Графік лінійний в інтервалі від 10^{-5} до 10^{-2} моль/л

з кутовим нахилом 57, що є близьким до Нернстівського значення для однозарядних катіонів. Час відгуку розробленого електрода складає 40 с, "час життя" – 21 добу.

Співвідношення між органічним катіоном окситетрацикліну та аніоном гетерополікіслоти при їх взаємодії

визначено методом амперометричного титрування і складає $\text{GaW}_{12}\text{O}_{40}^{5-} : \text{Tetr}^+ = 1 : 5$.



Досліджено можливість використання розробленого іонселективного електроду для аналізу харчових продуктів. Потенціал вимірювали при зануренні електроду в модельні розчини, які готували зі стандартного розчину окситетрацикліну та молока після сквашування та відокремлювання білка. При зіставленні отриманих залежностей $E=f(pC)$ виявлено, що величина потенціалів у модельних розчинах практично співпадає з величинами потенціалів у розчинах, приготовлених за стандартною методикою. Отже, можна зробити висновок о можливості прямого визначення окситетрацикліну в сквашеному молоці.

Результати роботи можуть бути застосовані для розробки методик визначення вмісту окситетрацикліну у харчових продуктах в лабораторіях контролю якості.

Список літератури

1. Пономарьов П.Х., Сиромашин І.В. Безпека харчових продуктів та продовольчої сировини. – К.: Наукова думка, 1999. – 435 с.
2. Білоусов Ю.Б., Гуревич К.Г. Взаємодія лікарських препаратів з їжею // Фармацевтичний журнал. – 2002. – №6. – С.42–45.
3. Кулатина Е.Г. Ионселективные электроды для определения антибиотиков // Журнал аналитической химии – 2004. – Т.58, № 9. – С. 971–973.
4. Семеновская Е.И. Применение гетерополикислот в биологии и медицине. Физико-химические основы практического использования изо- и полисоединений. – Днепропетровск, 1993. – С.84-89.