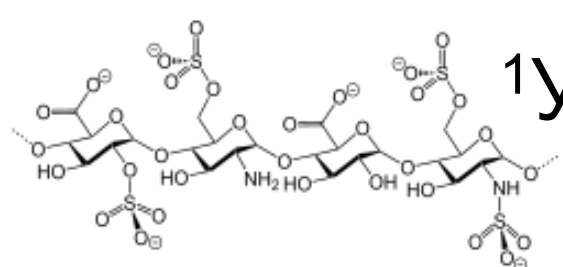


ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ АНІОННИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ РОЗЧИНАМИ ЦЕТИЛПІРИДИНІЮ

В.І.Плиска¹, Н.Ю.Бевз², Я.І.Студеняк¹



¹Ужгородський університет, м Ужгород, e-mail: vitaliia.plyska@uzhnu.edu.ua

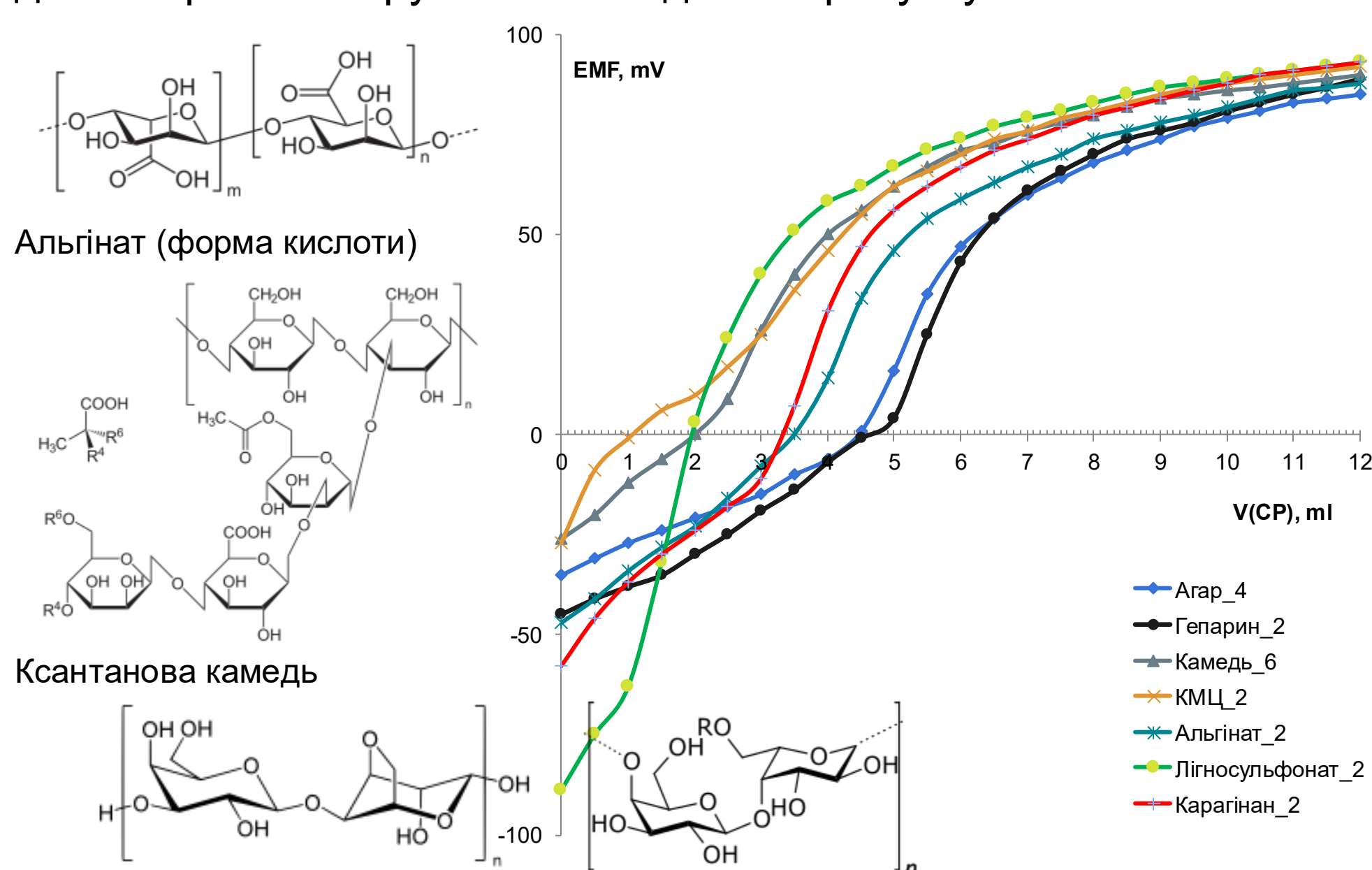
²Національний фармацевтичний університет, м Харків

Аніонні поліелектроліти - водорозчинні полімери, молекули яких містять функціональні групи здатні до дисоціації у розчині з утворенням негативно зарядженого макро-іону (поліаніону). Визначення таких речовин у складних зразках є не простим аналітичним завданням, яке цікавить спеціалістів, науковців та практиків різних природничих напрямків.

Мета дослідження Вивчення взаємодії природних та модифікованих аніонних поліелектролітів (АПЕ) з катіонною поверхнево-активною речовиною - цетилпіридинію хлоридом (ЦПХ), яка супроводжується утворенням іонних асоціатів у режимі потенціометричного титрування. Контроль потенціометричного титрування 0,001 М розчинами ЦПХ здійснювали за допомогою ЦП-селективного електрода, виготовленого на основі іонних асоціатів цетилпіридинію з тетрафенілборатом чи додецилсульфатом. Електрорушійну силу комірки реєстрували високоомним мілівольтметром із точністю $\pm 0,1$ мВ за кімнатної температури.

Методика експерименту: Точну наважку полімеру (0,1 г) розчиняли у дистильованій воді у мірній колбі на 100 мл при перемішуванні, дії ультразвуку, а при потребі - при нагріванні на водяній бані. Після охолодження до кімнатної температури об'єм розчину доводили до мітки і перемішували. Аліквотну частину розчину (2-10 мл) поміщали у стакан, доводили до 40 мл дистильованою водою. В розчин занурювали електроди (ЦП-селективний та порівняння) і титрували 0,001 М розчином цетилпіридинію хлориду (здебільшого порціями по 0,5 мл) при реєстрації потенціалу за допомогою потенціометра. За отриманими даними будували відповідні криві титрування.

Встановлено, що при взаємодії розчинів ЦПХ із багатьма АПЕ утворюються малорозчинні іонні асоціати, які при низьких концентраціях останніх знаходяться в розчині у колоїдній формі, деякі з кривих титрування наведені на рисунку 1.



Агар-агар (R це SO_3H або H).

Рис.1. Криві потенціометричного титрування деяких природних та модифікованих поліелектролітів

Дані щодо титрування хондроїтин сульфату та результати його визначення у дієтичних добавках і лікарських засобах наведено в [1].

Сульфатовані полісахариди - гепарин, і-карагінан, агар-агар, а також деякі полісахариди із карбоксильною групою - гіалуронова кислота, натрію карбоксиметилцелюлоза, ксантанова камедь, натрію альгінат показують класичну форму кривих титрування, а пектин, який хоча і містить карбоксильні групи та неіоногенний крохмаль практично не взаємодіють із ЦПХ за вибраних умов. Титрування кальцію лігносульфонату характеризується значно більшим стрибком титрування, порівняно із полісахаридними поліелектролітами, внаслідок іншої природи його матриці, при цьому потенціал точки еквівалентності знаходиться у більш від'ємній області ЕРС (Рис.2).

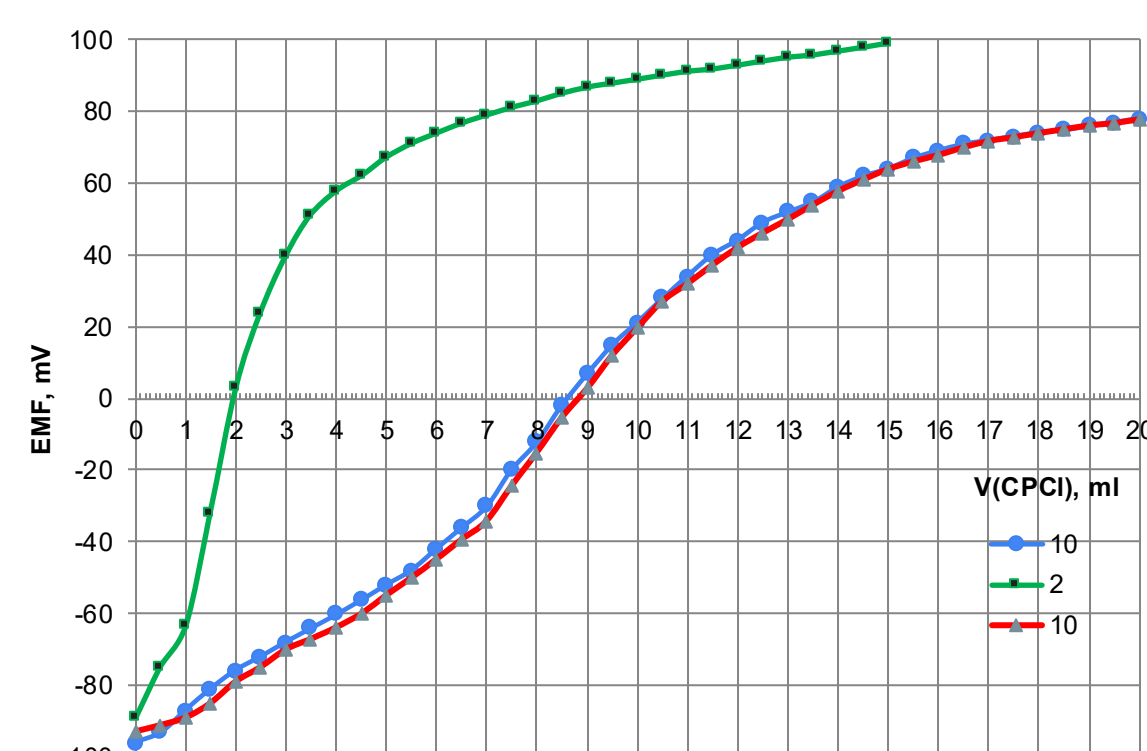


Рис.2. Криві потенціометричного титрування різних кількостей кальцію лігносульфонату та структура елементарної ланки останнього.

Цікаво, що для деяких АПЕ крутизна нахилу стрибка титрування зменшується при збільшенні концентрації АПЕ, тобто стає більш пологою, що імовірно пов'язано із поверхнево-активними властивостями таких речовин.

Титрування хімічно-модифікованого природного поліелектроліту – Na-карбоксиметилцелюлози засвідчило можливість встановлення ступені заміщення карбоксиметиленовими групами, що є корисним для контролю її виробництва. Дані титрування невідомого зразку агар-агару, наведені на рис.3а, дозволили встановити його еквівалентну молекулярну масу, яка склала близько 806 г/моль. Як можна побачити із рисунку дані паралельних титрувань добре узгоджуються, як і криві титрування гепарину (Рис.3, б)

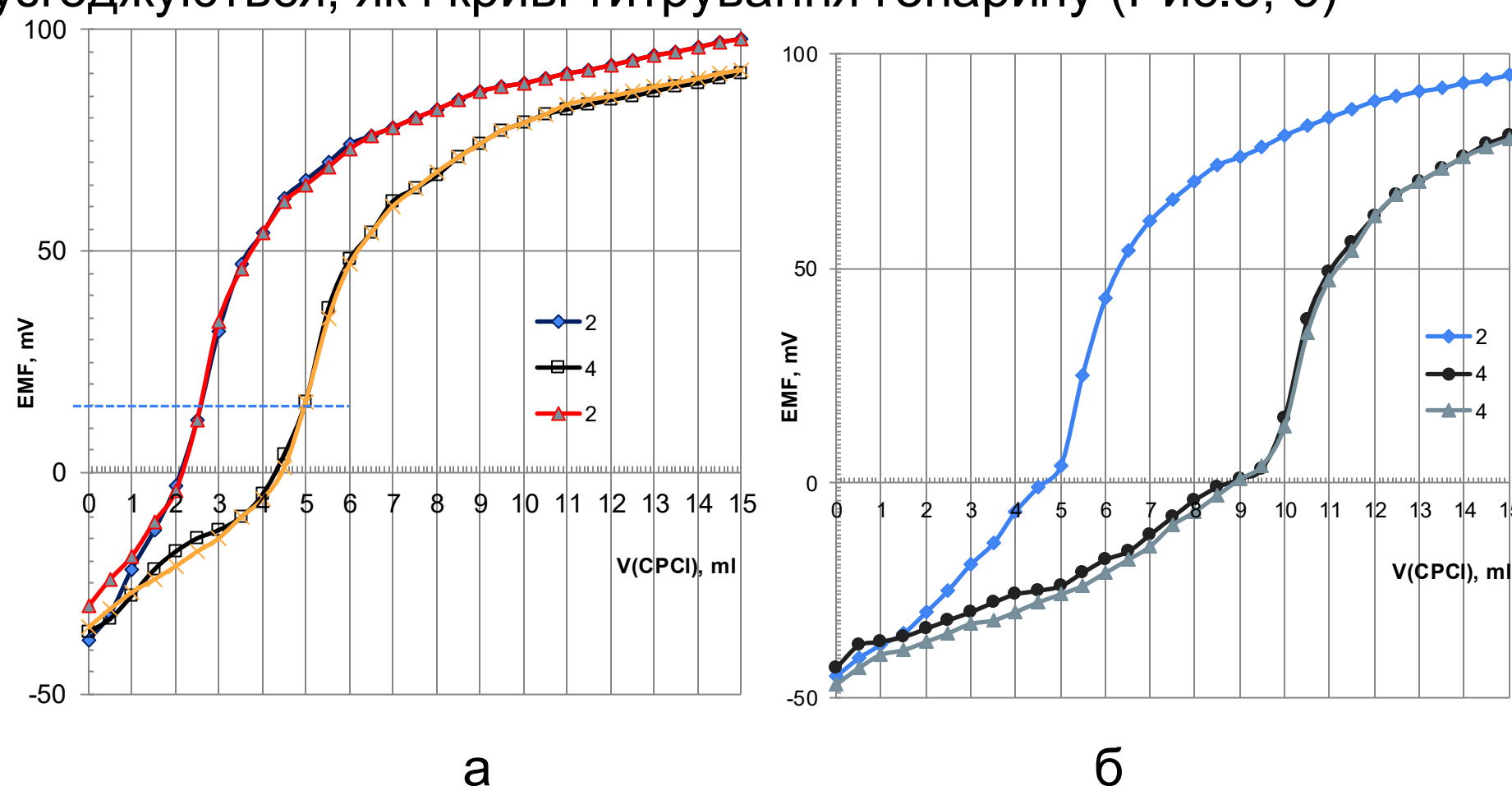


Рис.3. Криві титрування агар-агару (а) та гепарину (б)

Обробка кривих титрування здійснювалась здебільшого шляхом диференціювання (перша похідна) і за методом Грана. Однак для конкретної пари "АПЕ-ЦП" кращим способом встановлення об'єму титранту в точці еквівалентності є титрування до сталого значення ЕРС системи, встановленого заздалегідь. Як приклад на рисунку 4 наведено метод обробки за першою похідною:

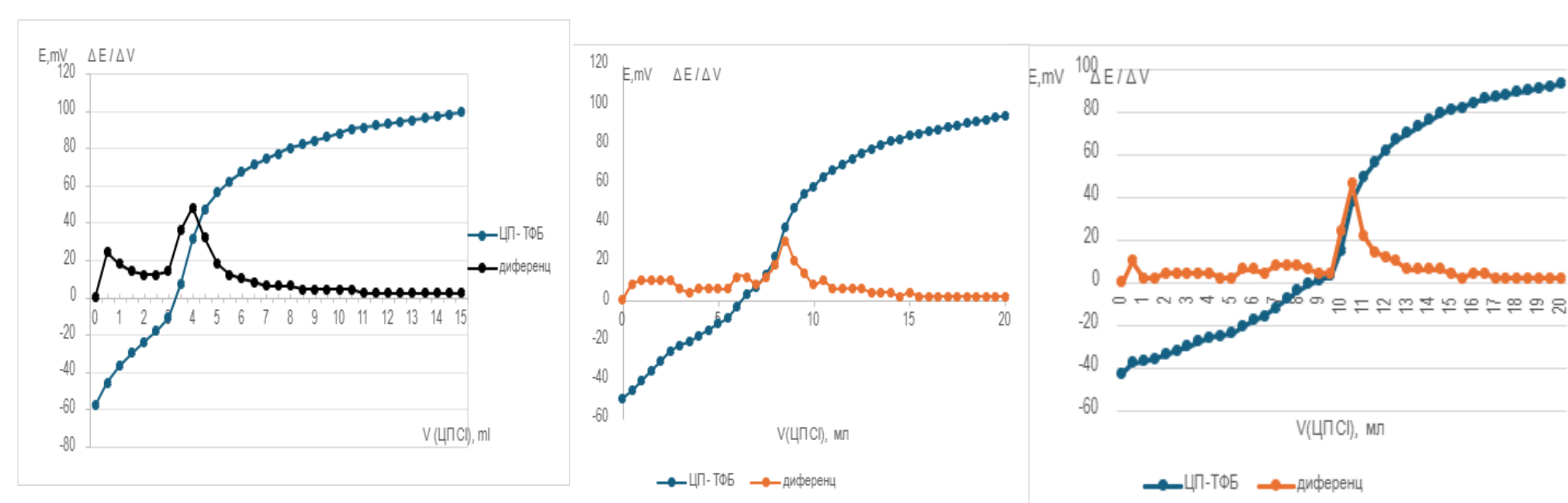


Рис. 4. Класична і диференційна криві потеціометричного титрування йота-карагінан, альгінат натрію, гепарину (зліва на право).

Висновки:

Запропоновано універсальний підхід щодо визначення низки аніонних поліелектролітів, шляхом потенціометричного титрування розбавленими розчинами цетилпіридинію хлориду із ЦП-селективним електродом.

Продемонстровані приклади показують можливості цієї системи не тільки для визначення вмісту АПЕ, а також і для оцінки числа аніонних карбоксильних чи сульфогруп у водорозчинних природних та модифікованих полімерах.

1. Koptielov, A. S., Plyska, V. I., Bevz, O. V., Rudakova, O. V., Bevz, N. Y., & Studenyak, Y. I. The Potentiometric Quantification of Chondroitin Sodium Sulfate Using Ion-Selective Electrodes. Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry, 2025, 23(4), 3-11. <https://doi.org/10.24959/opchj.25.350114>