

Луценко Н.В.

аспірант;

Янович Є.О.

студент;

Мироняк М.О.

кандидат хімічних наук, доцент;

Науковий керівник: Ткач В.І.

*доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри,
Український державний хіміко-технологічний університет*

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДУБИЛЬНИХ РЕЧОВИН В КОСМЕТИЧНІЙ ПРОДУКЦІЇ

Дубильні речовини – група рослинних високомолекулярних фенольних сполук (з молекулярною масою 300-5000), які осаджують білки, алкалоїди і «дублять» невичинену шкіру тварин, перетворюючи її в дублену. Ця властивість дубильних речовин заснована на їх взаємодії з білком шкіри – колагеном [1, с. 303].

Танін – жовтогарячий аморфний порошок без запаху і з в'язучим присмаком. Легко розчиняється у воді, спирті, гліцерині, нерозчинний в ефірі, хлороформі, жирних маслах. Водні розчини таніну мають кислу реакцію. Наявність декількох фенольних груп дає дубильним речовинам деякі особливості: всі таніди дають зелені, сині або чорні осади з $FeCl_3$.

При гідролізі таніну утворюється галова кислота і глюкоза [2, с. 369].

За класифікацією Фрейденберга дубильні речовини поділяють на гідролізовані та конденсовані. Основа гідролізованих танінів – складні ефіри галової кислоти або споріднених їй дигалової і тригалової кислот з багатоатомним спиртом. Конденсовані таніни являють собою похідні флавоноїдів, головним чином димери 3,4 – флавандіола або 3 – флаванола [3, с. 60].

Дубильні речовини використовують в основному як протизапальний, в'язучий, бактерицидний та гемостатичний засіб при запаленнях слизових оболонок ротової порожнини і горла в вигляді полоскання, при опіках – в вигляді присипки, при кровотечах – в вигляді примочок, а внутрішньо – при шлунково-кишкових розладах і отруєннях важкими металами і рослинними отрутами [1, с. 312].

В косметиці таніни використовуються в гелях для вмивання для проблемної шкіри – до 2%; в кремах для жирної та проблемної шкіри – до 1%; в ранозагоювальних мазях та кремах – до 5%.

Класичними методами визначення вмісту танінів, як дубильних речовин (ДР) є гравіметричний (ваговий) [4, с. 150] і титриметричні методи.

Титриметричні методи визначення ДР включають перманганатометричне [5], комплексонометричне [6, с. 34] та титрування розчином желатину. Ці методи є простими у виконанні та експресними, але мають певні недоліки: візуальне встановлення точки еквівалентності залежить від людського фактора, низька чутливість.

Кулонометричне титрування за реакцією ДР із кулонометричним титрантом – гіпоіодит-іонами, які утворюються при диспропорціонуванні

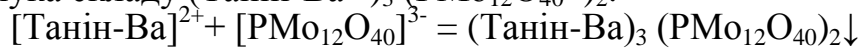
електрогенерованного йоду в лужному середовищі [7]. Метод відрізняється великою чутливістю і точністю, але складний у виконанні.

Спектрофотометричні методики визначення дубильних речовин засновані на здібності дубильних речовин утворювати забарвленні хімічні сполуки з залізно-тартратним реактивом в присутності фосфатного буфера [8], реактивом Фоліна-Чокальтеу [9-10], реактивом Фолина-Дениса [11] та іншими речовинами.

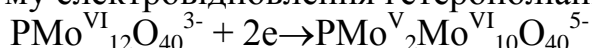
Таким чином, актуальною аналітичною проблемою є розробка альтернативних способів кількісного визначення танінів в промисловій продукції, що дозволять визначати дані сполуки у косметичних засобах та лікарських формах в присутності допоміжних компонентів без їх попереднього відокремлення.

Використання електрохімічних методів аналізу, зокрема, амперометричного титрування та прямої потенціометрії, є альтернативою існуючим методикам і дає можливість розробити нові прості та експресні способи кількісного визначення вмісту танінів в косметичних засобах та лікарських формах, що будуть відрізнятися достатніми аналітичними та метрологічними параметрами (експресністю та чутливістю), простотою та невисокою вартістю обладнання.

Попередньо методом УФ-спектроскопії було проведено дослідження реакції взаємодії катіонної комплексної частки танінів- Ba^{2+} з 12-молібдофосфатною гетерополікислотою (МФК) та визначено співвідношення реагуючих компонентів в процесі реакції методами насичення та ізомолярних серій. Як видно з отриманих експериментальних даних, співвідношення реагуючих компонентів в процесі реакції складає 3:2, тобто утворюється сполука складу $(\text{Танін}-\text{Ba}^{2+})_3 (\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-})_2$.

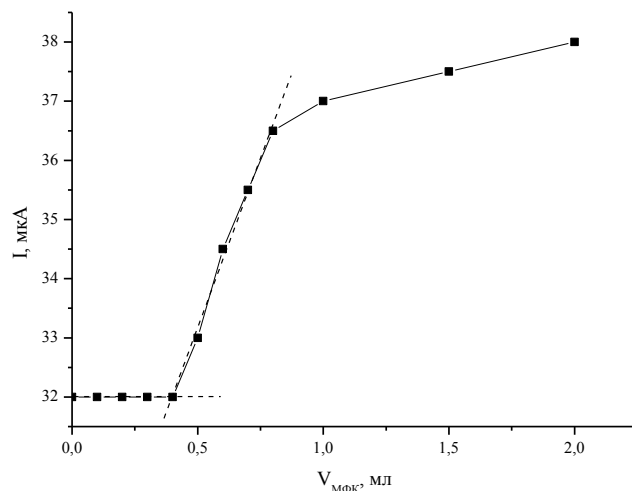


Виходячи з того, що МФК є електроодноактивною речовиною, можливе визначення таніну методом амперометричного титрування водним розчином МФК з індикацією точки еквівалентності по встановленню постійної сили струму електровідновлення гетерополіаніона.



Попередньо було досліджено вплив рН досліджуваного розчину та наявності фонового електроліту на результати амперометричного титрування. Отримані результати свідчать, що оптимальне значення рН проведення дослідження – 8.

Визначення таніну у розчині субстанції проводили наступним чином: 1 мл розчину таніну з титром $T=0,0054$ г/л вносили в електрохімічну комірку, додавали 3 мл 0,01М розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Доводили значення рН до 8 розчином NaOH . На електроди (катод – торцевий графітовий електрод, анод – насичений каломельний) накладали напругу +0,10 – +0,15 В та через 60 с фіксували величину «нульового» струму. Титрували розчином 12-молібдофосфорної кислоти з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л порціями по 0,1 мл. Величину сили дифузійного струму фіксували через 30 с після додавання титранту. Амперометричне титрування закінчували після встановлення постійного значення сили дифузійного струму. Точку еквівалентності визначали графічно за кривою титрування (рис. 1).



(V_{Тан} = 1,0 мл; T_{Тан} = 0,0054 г/л, рН = 8,0)

Рис. 1. Крива амперометричного титрування катіонної частки Танін-Ва²⁺ розчином МФК

Джерело: розробка авторами

Аналогічним чином було проведено визначення вмісту таніну в екстракті кори дуба та лосьйоні для ополіскування ротової порожнини.

На основі отриманих експериментальних даних було розроблено методику кількісного визначення таніну в субстанції, екстракті кори дуба та косметичних продуктах методом амперометричного титрування. Методика апробована на реальних об'єктах промислової продукції і відповідає всім вимогам сучасного аналізу – вона проста, експресна, безпечна та доступна, має достатню точність, чутливість і селективність.

Список використаних джерел:

1. Фармакогнозия. Под. ред. В. Л. Шелюто // Витебск, 2003. – 490 с.
2. Васечкин В. С. Технология экстрактивных веществ дерева // Москва, 1953. – 424 с.
3. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения // Москва, 1977. – 240 с.
4. Михайлова Е. В., Васильева А. П., Мартынова Д. М. Методы количественного определения дубильных веществ в лекарственном растительном сырье. // Новосибирск, 2013. – 176 с.
5. Государственная Фармакопея СССР. Вып. 1. Общие методы анализа // Москва, 1987. – 336 с.
6. Кемертелидзе Э. П., Явич П. А., Сарабунович А. Г. Количественное определение танина // Фармация, 1984, № 4. – С. 34–37.
7. Пат. РФ № 2436084 Способ кулонометрического определения содержания дубильных веществ в растительном сырье; заявл. 06.04.2010, опубл. 10.12.2011. [Электронный ресурс].
8. Данилова Н. А., Попов Д. М. Количественное определение дубильных веществ в корнях шавля конского методом спектрофотометри в сравнении с методом перманганатометрии // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2004, № 2. – С. 179-182.
9. Mudasar Sultana, Pawan Kumar Verma, Rajinder Raina, Shahid Prawez. Quantitative Analysis of Total Phenolic, Flavonoids and Tannin Contents in Acetone and n-hexane Extracts of *Ageratum conyzoides* // International Journal of ChemTech Research, 2012, № 4(3). – P. 996-999.
10. Maria Inez de Godoy Pelozo, Mara Lane Carvalho Cardoso and Joao Carlos Palazzo de Mello. Spectrophotometric Determination of Tannins and Caffeine in Preparations from *Paullinia cupana* var. *sorbilis* // Brazilian Archives of Biology and Technology, 2008, № 51(3). – P. 447-51.

11. Vasundhara Saxena, Garima Mishra, Akash Saxena, Kamlesh Kr. Vishwakarma. A comparative study on quantitative estimation of tannins in terminalia chebula, terminalia belerica, terminalia arjuna and saraca indica using spectrophotometer // Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research, 2013, № 6. – P. 148-149.

Міщенко А.М.

інженер-технолог I категорії;

Бережницька О.С.

кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

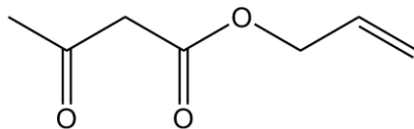
Трунова О.К.

доктор хімічних наук, завідувач відділу,

*Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського
Національної академії наук України*

СКЛАД ТА СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНІДІВ З АЛІЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ У ЗМІШАНОМУ ВОДНО-ОРГАНІЧНОМУ РОЗЧИННИКУ

Для одержання нових люмінесцентних матеріалів на основі координаційних сполук лантанідів (Ln) цікавими є комплекси з лігандами, які містять у своїй структурі ненасичені фрагменти, оскільки полімеризація таких металокомплексів дозволяє одержувати металополімери з рівномірним розподілом іонів металу в полімерній матриці [1]. Одним з представників зазначеного класу лігандів є алілацетоацетат (аліл-3-оксобутаноат, alacas) – β -кетоестер, що містить ненасичений оксиалільний замісник:



Оскільки переважну більшість координаційних сполук лантанідів одержують з розчинів, виникає необхідність вивчення умов утворення комплексів у розчинах. Комплекси лантанідів з β -кетоестерами зазвичай нерозчинні у воді [2], що зумовлює необхідність дослідження комплексоутворення у змішаних водно-органічних розчинниках. Тому мета даної роботи полягає у дослідженні складу та стійкості комплексів алілацетоацетату з іонами Ln^{3+} (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) у змішаному розчиннику – діоксан: вода: етилацетат = 5:3:2 (об. частки).

Комплексоутворення досліджувалось методом потенціометричного титрування за стандартною методикою [3]. Титрування проводилось до початку утворення осадів, що відбувалося при $\text{pH} \approx 7,0$ у випадку комплексів La, Pr, Nd, Sm та $\text{pH} \approx 6,5$ у випадку комплексів Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Для всіх досліджуваних систем значення функції утворення Б'єррума (\bar{n}) не перевищувало 1,8, що свідчить про утворення еквімолярних і бис-комплексів у відповідності до рівнянь: