



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **85620** (13) **U**  
(51) МПК (2013.01)  
**G01N 27/00**  
**G01N 27/333** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2013 06815</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Луганська Ольга Василівна (UA),</b> <b>Омельянич Людмила Олександрівна (UA),</b> <b>Завгородній Михайло Петрович (UA),</b> <b>Синяєва Ніна Петрівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>31.05.2013</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ</b> <b>ЗАКЛАД "ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ</b> <b>УНІВЕРСИТЕТ" МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І</b> <b>НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ,</b> вул. Жуковського, 66, м. Запоріжжя, 69600 (UA)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.11.2013</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.11.2013, Бюл.№ 22</b>	

**(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ НАТРІЄВОЇ СОЛІ 4-МЕТИЛХІНОЛІН-2-ІЛ-ГІДРАЗОН ГЛІОКСИЛОВОЇ КИСЛОТИ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ****(57) Реферат:**

Спосіб визначення концентрації натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти у водному розчині включає проведення потенціометричного вимірювання електрорушійної сили водного розчину похідного хінолінового ряду за допомогою іономера та використання гальванічного елемента з хлорсрібним електродом порівняння. При цьому здійснюють пряме потенціометричне вимірювання електрорушійної сили водного розчину натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти за допомогою рН метра-мілівольтметра та гальванічного елемента з індикаторним іоноселективним електродом, оберненим відносно аніонів солі; визначають негативний десятковий логарифм концентрації її аніонів за градувальним графіком та розраховують за цим показником молярну концентрацію.

**UA 85620 U**



Корисна модель належить до аналітичної та фармацевтичної хімії і може бути використана для кількісного визначення біологічно активних речовин - похідних хінолінового ряду.

Існують способи кількісного визначення біологічно активних речовин хінолінового ряду, які належать, в основному, до хімічних методів кількісного аналізу. Вони трудомісткі, залежать від

5 суб'єктивного чинника, потребують значної кількості реагентів, мають невисоку чутливість.

Відомий спосіб кількісного визначення похідного хінолінового ряду хініофону в розчині (7-йод-8-окси-5-хінолінсульфоїкислоти) [Государственная Фармакопея СССР, десятое издание. - М.: Медицина, 1968.-1078 с., С. 78], який полягає в тому, що 0,2 г хініофону (точну наважку) розчиняють при нагріванні в 30 мл водного розчину ацетатної кислоти, додають 1 г цинкового

10 пилу і кип'ятять протягом 20 хв., додаючи розчин ацетатної кислоти до вихідного об'єму. Гарячий розчин фільтрують у колбу об'ємом 200 мл. Колбу та фільтр промивають 3 рази водою по 15 мл, додають 5-7 крапель розчину натрій еозинату і титрують розчином аргентум нітрату. 1 мл 0,1 н розчину аргентум нітрату відповідає 0,01269 г йоду, якого в препараті повинно бути не

15 менше 24,5 % і не більше 27,0 %. Кількість  $\text{NaHCO}_3$  визначають гравіметричним методом, що полягає у взаємодії 0,5 г препарату (точна наважка) з 2 мл концентрованої сульфатної кислоти, при нагріванні на сітці та прожарюванні до постійної маси. Вага залишку, помножена на коефіцієнт 1,1829, відповідає кількості  $\text{NaHCO}_3$  у взятій наважці, якого в препараті повинно бути в межах 24,0-26,0 %.

Спільною суттєвою ознакою аналога і корисної моделі, що заявляється, є проведення

20 кількісного аналізу похідних хінолінового ряду в розчині.

Недоліком цього способу є використання великої кількості реактивів (розчину ацетатної кислоти, цинкового пилу, солей аргентуму, індикатора), а головне, значні витрати часу на проведення аналізу.

Найближчим аналогом способу, що заявляється, є потенціометричне титрування похідного хінолінового ряду - хіноциду у водному розчині [Государственная Фармакопея СССР, десятое издание. - М.: Медицина, 1968.-1078 с., С. 179], яке полягає в тому, що беруть точну наважку 0,15 г препарату, який аналізують; розчиняють наважку в стакані об'ємом 200 мл спочатку в 10 мл, потім збільшують об'єм води, додаючи її до 100 мл, а також додають до розчину 1 мл розведеної сульфатної кислоти; титрують за допомогою напівмікробюретки 0,1 н розчином

25 аргентум нітрату. Потенціометричне титрування здійснюють за допомогою іономера та гальванічного елемента, що складається з індикаторного електрода, яким є срібна проволочка, та хлоросрібного електрода порівняння. 1 мл 0,1 н розчину аргентум нітрату відповідає 0,01661 г хіноциду.

Спільними з найближчим аналогом ознаками є:

35 - проведення потенціометричного вимірювання електрорушійної сили водного розчину похідного хінолінового ряду за допомогою іономера;

- використання гальванічного елемента з хлорсрібним електродом порівняння.

Недоліком даного способу є: проведення потенціометричного вимірювання шляхом титрування, що обумовлює використання дефіцитного реагенту - аргентум нітрату; застосування як індикаторного електрода срібної проволочки, на поверхні якої під час титрування розчину препарату утворюються малорозчинні плівки аргентум хлориду та аргентум сульфату; використання гальванічного елемента з неселективним індикаторним з електродом, що значно знижує чутливість індикаторного електрода, а відтак і точність визначення еквівалентного об'єму.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити спосіб визначення концентрації натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти у водному розчині, який шляхом проведення прямого потенціометричного визначення за допомогою рН-метра-мілівольтметра та гальванічного елемента з індикаторним іоноселективним електродом (ICE), оберненим відносно аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти, та хлорсрібним

45 електродом порівняння, дозволяє підвищити експресність, достовірність та точність способу.

Суттєвими ознаками способу є:

50 - проведення прямого потенціометричного вимірювання електрорушійної сили водного розчину натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти за допомогою рН метра-мілівольтметра і гальванічного елемента з індикаторним ICE, оберненим відносно аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти, та хлорсрібним електродом порівняння;

- визначення негативного десятичного логарифма концентрації аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти (pC) за графіком залежності E-pC;

60 - розрахунок молярної концентрації аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти у водному розчині за формулою:

$$C=10^{-pC}, (1)$$

де:

C - рівноважна молярна концентрація аніонів натрієвої солі 4- метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти у водному розчині, (моль/л).

5  $pC$  - негативний десятковий логарифм концентрації.

Відмінними від найближчого аналога ознаками є:

- проведення прямого потенціометричного вимірювання електрорушійної сили водного розчину натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти за допомогою рН метра-мілівольметра та гальванічного елемента з індикаторним ICE, оберненим відносно аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти;

- визначення негативного десяткового логарифма концентрації аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти за графіком залежності  $E-pC$ ;

- розрахунок у водному розчині молярної концентрації натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти за формулою 1.

15 На кресленні зображено графік залежності зміни потенціалу іоноселективного електрода ( $E$ , мВ) від негативного десяткового логарифма концентрації ( $pC$ ) аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти у водному розчині.

Спосіб здійснюють таким чином:

20 - проводять пряме потенціометричне вимірювання електрорушійної сили водного розчину натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти за допомогою рН метра-мілівольметра та гальванічного елемента з індикаторним ICE, оберненим відносно аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти, та хлорсрібним електродом порівняння;

25 - визначають негативний десятковий логарифм концентрації аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти за графіком залежності  $E-pC$ ;

- розраховують у водному розчині молярну концентрацію натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти за формулою 1.

Приклад конкретного виконання:

30 Натрієву сіль 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти висушували в сушильній шафі до постійної ваги за температури  $120 \pm 2$  °C.

Точну наважку масою 0,02510 г зважували на аналітичних вагах з точністю до 0,00005 г з розрахунку 0,001 моль/л. Розчиняли її в мірній колбі ємністю 100 мл в деіонізованій воді з постійним значенням рН.

35 Було досліджено можливість використання гальванічного елемента, що складається з ICE, оберненого відносно аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти, як індикаторного електрода та хлорсрібного - як електрода порівняння.

Підготовку приладу - рН метра-мілівольметра та гальванічного елемента проводили згідно з вимогами їх експлуатації за ТУ та ДСТУ.

40 Перед використанням хлорсрібний електрод марки ЭВЛ-1МЗ.1, який застосовували як електрод порівняння, промивали деіонізованою водою, заповнювали розчином KCl, насиченим при 20 °C, та витримували протягом 48 годин.

45 Індикаторний ICE був виконаний у вигляді трубки, до торця якої приклеєна селективна мембрана. Всередину трубки заливали внутрішній розчин порівняння з концентрацією, яка відповідала середині діапазону концентрацій, що визначали, й занурювали у цей розчин внутрішній електрод порівняння, який з'єднаний з струмовідводом.

Робочу мембрану ICE, оберненого відносно аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти, перед використанням оновлювали та вимочували в  $10^3$  М розчині натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти протягом 4 діб, після чого промивали електрод деіонізованою водою.

50 Для побудови градуовального графіка залежності зміни потенціалу ICE від негативного десяткового логарифма концентрації аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти, який наведено на кресленні, готували серію модельних водних розчинів з концентраціями солі від  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  моль/л. Кислотність розчину обирали так, щоб забезпечити практично повну іонізацію основи в розчині, а саме  $pH \geq pK + 1,50$ , тобто в межах рН 6,0-9,0. Як фоновий електроліт для регулювання загальної іонної сили використовували розчин калій нітрату з концентрацією 1 моль/л. По 25 мл кожного з приготованих водних розчинів по чергову переносили в комірку гальванічного елемента ємністю 50 мл і використовували для прямого потенціометричного вимірювання електрорушійної сили. Для стабілізації потенціалу електродів розчини витримували протягом 70-120 с, фіксували величину потенціалу та будували градуовальний графік залежності  $E-pC$ . Знаходили інтервал прямолінійної залежності

потенціалу від негативного логарифму концентрації аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти.

ICE мав такі основні електрохімічні характеристики: збереження Нернстівської залежності потенціалу від концентрації  $S=46$  мВ/рС в діапазоні лінійності відгуку  $2,8 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л; межа виявлення визначуваного іона  $1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л; дрейф потенціалу для розчинів з концентраціями  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  М складав 50 с, для  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  М - 65 с; час життя електрода визначався частотою його використання і складав 2 місяці з моменту його виготовлення.

Для визначення невідомої концентрації натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти у водному розчині здійснювали пряме потенціометричне вимірювання електрорушійної сили гальванічного елемента.

За допомогою градуовального графіка визначали негативний логарифм концентрації рС аналізованого розчину.

Розраховували молярну концентрацію натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти у водному розчині за формулою 1.

Було проведено низку паралельних визначень концентрацій розчинів, приготованих із точних наважок, для чого готували розчини з концентрацією досліджуваної речовини  $1 \cdot 10^{-3}$  М.

Здійснено пряме потенціометричне вимірювання електрорушійної сили гальванічного елемента, розрахована молярна концентрація водних розчинів та проведена статистична обробка отриманих даних для  $n=10$ ,  $P=0,95$ , результати наведено у табл.

Таблиця

Визначення концентрації натрієвої солі  
4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти у водному розчині

№ п/п (i)	$C_i$ , моль/л	$c_i = C_i - \bar{C}$ моль/л	$c_i^2$
1	2	3	4
1	0,00095	- 0,00009	$8,1 \cdot 10^{-9}$
2	0,00117	+ 0,00013	$16,9 \cdot 10^{-9}$
3	0,00115	+ 0,00011	$12,1 \cdot 10^{-9}$
4	0,00097	- 0,00007	$4,9 \cdot 10^{-9}$
5	0,00096	- 0,00008	$6,4 \cdot 10^{-9}$
6	0,00120	+ 0,00016	$25,6 \cdot 10^{-9}$
7	0,00106	+ 0,00002	$0,4 \cdot 10^{-9}$
8	0,00095	- 0,00009	$8,1 \cdot 10^{-9}$
9	0,00086	- 0,00018	$32,4 \cdot 10^{-9}$
10	0,00117	+ 0,00013	$16,9 \cdot 10^{-9}$
$\Sigma_{10}$	0,01044		$132 \cdot 10^{-9}$
	$\bar{C} = 0,00104$		

Дисперсія

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} c_i^2}{n-1} = \frac{132 \cdot 10^{-9}}{9} = 1,5 \cdot 10^{-8};$$

$$S = \sqrt{S^2} = 1,2 \cdot 10^{-4};$$

$$\varepsilon_{p,v} = 0,8 \cdot 10^{-4}.$$

Запропонований спосіб відрізняється експресністю, достовірністю результатів аналізу та точністю.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб визначення концентрації натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти у водному розчині, що включає проведення потенціометричного вимірювання електрорушійної сили водного розчину похідного хінолінового ряду за допомогою іономера та використання гальванічного елемента з хлорсрібним електродом порівняння, який **відрізняється** тим, що здійснюють пряме потенціометричне вимірювання електрорушійної сили водного розчину

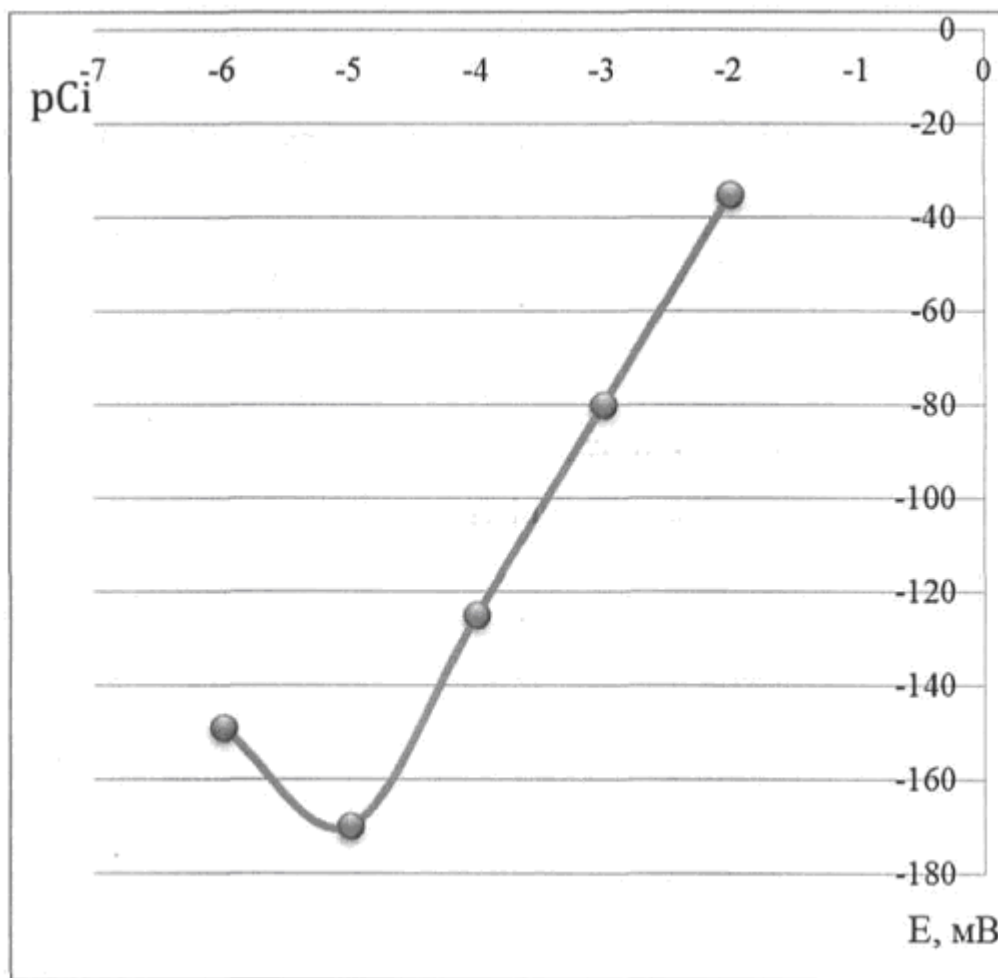
натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти за допомогою рН метра-мільвольтметра та гальванічного елемента з індикаторним іоноселективним електродом, оберненим відносно аніонів солі; визначають негативний десятиковий логарифм концентрації її аніонів за градувальним графіком та розраховують за цим показником молярну концентрацію за формулою:

$$C = 10^{-pC}, (1)$$

де:

C - рівноважна молярна концентрація аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти у водному розчині, (моль/л);

pC - негативний десятиковий логарифм концентрації.



Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601