

УДК 543.8:535.243:547.333.4

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТОНИЯ С ДИСУЛЬФОФЕНИЛФЛУОРОНОМ

А. Т. Пилипенко, А. И. Жебентяев

Этоний [1,2-этилен-бис-(N-диметилкарбдецилоксиметил)-аммония дихлорид] относится к производным бисчетвертичных аммониевых оснований. Титриметрические методы определения этония [1, 2] не обладают высокой чувствительностью и требуют для анализа большого количества вещества. Экстракционно-фотометрическое определение этония с магнезоном ИРЕА [3] длительно, так как необходима 3-кратная экстракция. Экстракционно-флуориметрическое определение [4] этония отличается высокой чувствительностью, однако для этого метода необходимо применение органических растворителей и флуориметра. Поэтому разработка экспрессных, высокочувствительных и легкодоступных методов определения этония является актуальной задачей.

Цель данной работы — исследовать возможности прямого фотометрического определения этония (ЭТ) по реакции образования окрашенного соединения с органическим реагентом дисульфофенилфлуороном (ДСФФ). Другие производные триоксифлуорона (фенилфлуорон,

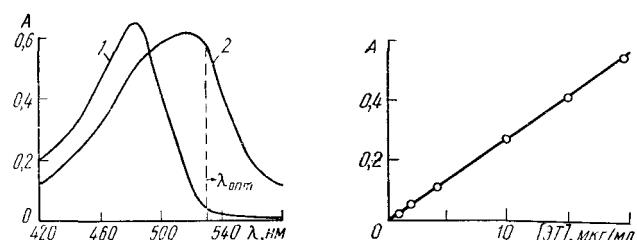


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ДСФФ (1) и ЭТ—ДСФФ (2). ([ДСФФ] = $2 \cdot 10^{-5}$ М; [ЭТ] = 20 мкг/мл; 12 % ЭТ; рН 6,0; $l = 1$ см.)

Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов ЭТ—ДСФФ от концентрации ЭТ. ([ДСФФ] = $2 \cdot 10^{-5}$ М; 12 % ЭТ; рН 6,0; $l = 1$ см; ФЭК-56.)

о-нитрофенилфлуорон) менее пригодны для фотометрического определения этония, поскольку их соединения с этонием неустойчивы в водных растворах. Окраска и ее интенсивность соединения ЭТ—ДСФФ зависит от концентрации ЭТ в растворе и изменяется от оранжевой до красной. Раствор ДСФФ (без этония) имеет желто-оранжевую окраску.

В работе использован водный стандартный раствор ЭТ (500 мкг/мл), приготовленный из препарата, содержащего 99,8 % этония. Раствор ДСФФ (10^{-3} моль/л, водный) готовили из навески реагента «ч. д. а.»; рН растворов контролировали с помощью рН-метра рН-121. Постоянное значение рН поддерживали ацетатным буферным раствором [5]. Оптическую плотность растворов ЭТ с ДСФФ измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56, спектр поглощения — на спектрофотометре СФ-16.

Образование окрашенного соединения ЭТ—ДСФФ происходит в течение 5—10 мин. Прибавление этанола (10—15 %) повышает устой-

чивость и несколько увеличивает оптическую плотность растворов. Взаимодействие ЭТ с ДСФФ зависит от pH растворов и максимально при pH 6,0—7,0. Спектры поглощения растворов ДСФФ и ЭТ—ДСФФ представлены на рис. 1. Дисульфофенилфлуорон при pH 6,0 имеет максимум спектра поглощения в области 480—485 нм. При образовании окрашенного соединения ЭТ—ДСФФ наблюдается батохромное смещение максимума спектра поглощения до 510—520 нм (ЭТ—ДСФФ).

При определении соотношения ЭТ:ДСФФ в окрашенном соединении (методы изомолярных серий, прямой линии) установлено, что в растворе с pH 6,0 доминирует соединение с соотношением 1:1. Согласно [6], дисульфофенилфлуорон в растворах с pH 3—6 диссоциирован по сульфогруппам, π-электронные системы которых изолированы и взаимодействие по ним не отражается на положении длинноволнового участка спектра ДСФФ. Изменение окраски дисульфофенилфлуорона в присутствии ЭТ в растворах с pH 6—7 связано с тем, что ЭТ вытесняет протон гидроксильной группы, симметричной карбонильному кислороду, так как водород этой OH-группы более подвижен [7]. Не исключается также взаимодействие двухзарядного ЭТ и по кислороду гидроксильной группы, находящейся в о-положении к первой OH-группе. Известно [7], что при взаимодействии однозарядных катионных ПАВ с однократно ионизованной формой ДСФФ ассоциат имеет максимум спектра поглощения при 505 нм. Максимум спектра поглощения соединения ЭТ—ДСФФ сдвинут в более длинноволновую область спектра, что указывает на возможность участия в реакции второй гидроксильной группы. Взаимодействие ЭТ с ДСФФ путем вытеснения протонов гидроксильных групп, составляющих часть π-электронной системы реагента, приводит к значительному батохромному смещению максимума спектра поглощения ДСФФ. Соединение ЭТ—ДСФФ можно отнести к типу молекулярных комплексов [8]. Такое название более правильно, чем ионные ассоциаты. В данном случае наряду с электростатическим происходит и донорно-акцепторное взаимодействие, приводящее к существенному изменению π-электронной системы ДСФФ.

Результаты фотометрического определения ЭТ

Введено ЭТ, мкг/мл	Метрологическая характеристика				
	n	\bar{x}	$s_{\bar{x}}$	$\varepsilon_{0,95}$	$\frac{\varepsilon_{0,95}}{\bar{x}} \cdot 100\%$
6,0	4	6,1	0,05	0,16	2,62
12,0	4	12,2	0,08	0,25	2,05
18,0	4	18,1	0,13	0,41	2,27

Учитывая значительное перекрывание спектров поглощения, определили оптимальную длину волны, при которой разность между оптической плотностью ЭТ—ДСФФ и ДСФФ наибольшая ($\lambda_{\text{опт}}=525—530$ нм). Светопоглощение реагента в случае $\lambda_{\text{опт}}$ незначительно. При работе на фотоэлектролориметре ФЭК-56 этой области спектра соответствует светофильтр № 6. Исследована зависимость оптической плотности растворов ЭТ—ДСФФ от концентрации ЭТ в растворе (рис. 2). Прямолинейная зависимость оптической плотности растворов от концентрации ЭТ наблюдается в области 1—20 мкг ЭТ в 1 мл раствора. Фотометрическому определению этония с ДСФФ не мешают некоторые близкие по строению биологически активные вещества, производные четвертичных аммониевых оснований (прозерин, метацин, бензамон, бензогексоний, нафтамон, дитилин, диколин, димеколин). Эти вещества не образуют окрашенных соединений с ДСФФ.

Разработана методика прямого фотометрического определения ЭТ в водных (0,1 и 0,5 %) растворах, применяемых для лечения различных заболеваний [9].

Ход анализа: 1,0 мл анализируемого раствора (0,1 или 0,5 %) разбавляли дистиллированной водой в мерной колбе на 25 мл. В мерную колбу емкостью 25 мл помещали 5,0 (или 1,0 мл) полученного раствора ЭТ, прибавляли 0,5 мл раствора ДСФФ (10^{-3} моль/л), 3 мл ЭТ, 2,5 мл ацетатного буферного раствора (рН 6,0) и дистиллированной водой доводили объем колбы до метки. Аналогично готовили растворы для построения градуировочного графика с содержанием 1—20 мкг/мл ЭТ (рис. 2). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре ($\lambda=530$ нм) или на фотоэлектроколориметре, например ФЭК-56 (светофильтр № 6), относительно раствора сравнения, не содержащего ЭТ. Концентрацию ЭТ в анализируемом растворе находили по градуировочному графику с учетом произведенного разбавления. Фотометрическое определение ЭТ по приведенной методике возможно также и в изотонических растворах, содержащих 0,9 % хлорида натрия. Для примера в таблице представлены результаты фотометрического определения ЭТ и статистическая обработка полученных данных. Метрологическая характеристика указывает на хорошую воспроизводимость результатов анализа.

1. Погодина Л. И. Бихроматометрическое определение этония в лекарственных формах.— Фармация, 1979, 28, № 5, с. 50—51.
2. Ковтун П. С., Макаров О. О., Багрий О. К. Количественное определение этония в жидкых лекарственных формах.— Фармац. журн., 1980, № 5, с. 71—72.
3. Рункова В. А., Киселева А. А., Кудымов Г. И. Изучение экстракционно-фотометрической реакции этония с магнезионом ИРЕА.— Пермь, 1980.—10 с.— Рукопись деп. в ВИНИТИ, 16.05.80, № 1872-80 Деп.
4. Экстракционно-флуориметрическое определение катионных поверхностно-активных веществ в воде / А. Т. Пилипенко, Г. И. Пшинко, А. И. Жебентяев и др.— Химия и технология воды, 1980, 2, № 2, с. 130—133.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии — М. : Химия, 1967.— 230 с.
6. Сердюк Л. С., Близнюк В. М., Голубородько У. Ф. Исследование реакции борной кислоты с дисульфенилфлуороном.— В кн.: Комплексообразование, межмолекулярное взаимодействие и соосаждение в некоторых системах. Днепропетровск, 1970, с. 86—92.
7. Белоусова В. В., Чернова Р. К. Поверхностно-активные вещества в спектрофотометрическом анализе. Комплекс титана с дисульфенилфлуороном и длинноцепочечными аминами.— Журн. анализ. химии, 1977, 32, № 9, с. 1669—1673.
8. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии.— М. : Мир, 1967.— 206 с.
9. Машковский М. Д. Лекарственные средства: В 2-х т.— М. : Медицина, 1977.— Т. 2. 366 с.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Витебский медицинский институт

Поступила
19 января 1982 г.

УДК 542.61

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ И МАСКИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ЭКСТРАКЦИЮ КАРБОКСИЛАТОВ ПРАЗЕОДИМА

И. В. Пятницкий, В. А. Франковский

Образование комплексов редкоземельных элементов с пропионовой и капроновой кислотами и их экстракция хлороформом рассматривались в [1, 2]. В настоящей статье изложены экспериментальные данные о влиянии бензил-, дигидро- и трибензиламина на экстракцию празеодима валериановой, α -бромвалериановой, капроновой и энантовой кислотами, растворенными в хлороформе, выяснено маскирующее действие цитрат- и тартрат-ионов на извлечение карбоксилатов и аминокарбок-