

Electrochemical determination of tannin in industrial products

N.V. Lutsenko*, M.O. Mironyak, V.I. Tkach

¹Ukrainian State University of Chemical Technology, 8 Gagarin Avenue, City of Dnipropetrovsk, Ukraine, 49005;
*e-mail: lutsenko.nat@gmail.com

Received: November 02, 2015; Accepted: April 26, 2016

DOI: 10.17721/moca.2016.16-24

During research the reaction of interaction between the complex cationic particle tannin-Ba²⁺ and heteropolyanion of Keggin structure PMo₁₂O₄₀³⁻ was studied with the methods of amperometric titration and UV spectrophotometry. The correlation of reacting components in the reaction was defined. Associative character of interaction was confirmed, and the value of product dissolving was calculated. The resulting slightly soluble associate (Tan-Ba)₃(PMo₁₂O₄₀)₂ was used as electrode active substances in plasticized polyvinylchloride membranes sensitive to tannin ion-selective electrodes (ISE) based on membrane solvents plasticizers of dibutyl phthalate and dioctyl phthalate. The impact of different factors (pH test solution, the quantitative value of EAS in membrane, nature of membrane solvent-plasticizer) on characteristics of developed ISE was studied. New methods of quantitative determination of tannins in industrial production by amperometric titration and direct potentiometry with used ion-selective electrodes were developed on the basis of research. The developed techniques are tested on real industrial products, such as lotion rinse mouth «Colgate Plax oak bark and fir». New methods notable for simple implementation, high sensitivity, selectivity and express.

Keywords: 12-molybdophosphate acid, amperometric titration, direct potentiometry, heteropolyanion, ion-selective electrode, spectrophotometry, tannin

Електрохімічне визначення таніну у промисловій продукції

Н.В. Луценко*, М.О. Мироняк, В.І. Ткач

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна 8, Дніпропетровськ, Україна, 49005; *e-mail: lutsenko.nat@gmail.com

Надійшла: 02 листопада 2015 р; Прийнята: 26 квітня 2016 р

DOI: 10.17721/moca.2016.16-24

Вивчена реакція взаємодії катіонної комплексної частки танін-Ba²⁺ з гетерополіаніоном структури Кеггіна PMo₁₂O₄₀³⁻ методами амперометричного титрування та УФ-спектроскопії. Визначено співвідношення реагуючих компонентів, підтверджено асоціативний характер взаємодії та розраховано значення добутку розчинення. Утворений малорозчинний асоціат складу (Tan-Ba)₃(PMo₁₂O₄₀)₂ був використаний як електродноактивна речовина в пластифікованих полівінілхлоридних мембранах чутливих до таніну іон-селективних електродів (ICE) на основі мембранних розчинників-пластифікаторів дибутилфталату та диоктилфталату. Досліджено вплив різних чинників (величина рН досліджуваного розчину, кількісний вміст ЕАР у мембрані, природа розчинника-пластифікатора мембрани) на характеристики розроблених ICE. На основі проведених досліджень розроблені нові методи кількісного визначення танінів в промисловій продукції методом амперометричного титрування та прямої потенціометрії з використанням іон-селективних електродів. Розроблені методи апробовано на реальних об'єктах промислової продукції, а саме лосьйоні для ополіскування ротової порожнини «Colgate Plax «Кора дуба і ялиця». Вони відрізняються простотою виконання, високою чутливістю, селективністю та експресністю.

Ключові слова: 12-молібдофосфатна кислота, амперометричне титрування, гетерополіаніон, іон-селективний електрод, пряма потенціометрія, спектрофотометрія, танін

Таніни - група фенольних сполук рослинного походження, що містять велике число гідроксильних груп (-ОН). Таніни проявляють дубильні властивості та характерний в'язучий смак [1-2], вони широко використовуються у різних типах промислової продукції. В косметичі

танін входить до складу дезодорантів, масок, тональних кремів, гелів для вмивання, кремів для жирної та проблемної шкіри тощо [3]. В медицині його використання пов'язане насамперед з антибактеріальною та протизапальною активністю [4]. У харчовій промисловості дубильні речовини

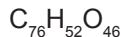
– це барвники, стабілізатори при виробництві харчових концентратів молочної продукції [5].

В табл.1 приведені структурні формули деяких дубильних речовин.

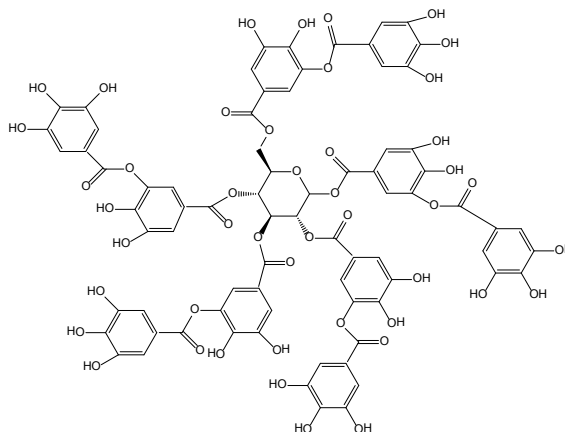
Табл. 1. Представники дубильних речовин.

Назва	Емпірична формула	Молекулярна маса	Структурна формула
Пірокатехін	$C_6H_6O_2$	110	
Пірогалол	$C_6H_6O_2$	126	
Елагова кислота	$C_{14}H_6O_8$	302	
Дигалова кислота	$C_{14}H_{10}O_9$	322	
Епігалокатехін галат	$C_{22}H_{18}O_{11}$	458	
Пентагалолі глюкоза	$C_{41}H_{32}O_{26}$	940	

Пентадигалоіл
глюкоза



1701



Для кількісного визначення таніну фармакопеею XI видання метод перманганометрії рекомендований як основний метод визначення дубильних речовин [6]. Проте метод має ряд недоліків: нечіткий перехід забарвлення розчину, внаслідок чого візуальне встановлення точки кінця титрування залежить від «людського фактору», введення перерахункового коефіцієнту на «китайський» танін, можливість окиснення перманганатом калію інших природних сполук. Осаджувальні методи визначення таніну пов'язані з властивістю утворювати міцні зв'язки з білками. Ваговий метод з використанням гольового порошку прийнятий як стандартний в шкірній та дубильно-екстрактивній промисловості для оцінки природних дубильних матеріалів [7]. Даний метод відрізняється довготривалістю та завищеними результатами (відбувається додаткова адсорбція на шкірному порошці полісахаридів та деяких фенольних сполук). Комплексонометричне визначення таніну базується на властивості дубильних речовин осаджуватися солями важких металів. Осад, що утворився, відфільтровують і обробляють реагентом для переведення в розчин катіонів металу, які потім відтитрують трилоном Б при певному значенні рН і в присутності індикатора кислого оранжевого [8].

Відомий метод кулонометричного титрування за реакцією дубильних речовин із кулонометричним титрантом - гіпоїодит-іонами, які утворюються при диспропорціонуванні електрогенерованного йоду в лужному середовищі [9]. Метод відрізняється високою чутливістю і точністю, але складний у виконанні і потребує наявності додаткового обладнання (кулонометра).

Спектрофотометричні методики визначення дубильних речовин засновані на здібності дубильних речовин утворювати забарвлені хімічні сполуки із залізно-тартратним реагентом в присутності фосфатного буфера [10], реагентом Фоліна-Чокальтеу [11], реагентом Фоліна-Дениса [12], ваніліном [13] та іншими речовинами. До

витажки із рослинної сировини, що досліджується, додають один із реактивів, після появи забарвлення вимірюють оптичну густину на спектрофотометрі. Відсотковий вміст дубильних речовин визначають по градувальному графіку.

Відомий також кондуктометричний метод визначення вмісту таніну [14]. Недоліком його є використання токсичного розчинника (ізобутиловий спирт) та кольорової реакції з Fe (III), продуктом якої є нестійка в часі сполука.

Таким чином, актуальною аналітичною проблемою є розробка нових альтернативних способів кількісного визначення таніну, що дозволять визначати дану сполуку у косметичних засобах та лікарських формах в присутності інших складових компонентів цих зразків без їх попереднього відокремлення.

З нашої точки зору, перспективними в цьому відношенні є електрохімічні методи аналізу (зокрема, амперометричне титрування та пряма потенціометрія). На їх основі можливо розробити нові прості та експресні способи кількісного визначення вмісту таніну в косметичних засобах та лікарських формах, що будуть відрізнятися достатніми аналітичними та метрологічними параметрами (експресністю та чутливістю), простотою та невисокою вартістю обладнання.

Матеріали

1. МФК (12-молібдофосфатна кислота) $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$, марки «ч. д. а.»
2. Нітрат барію $Ba(NO_3)_2$, марки «ч. д. а.»
3. Танін $C_{76}H_{52}O_{46}$ марки «ч. д. а.» (водний розчин).
4. Для проведення амперометричного титрування використовували прилад АУ-4М, що складається з наступних вузлів: мікроамперметр М-95, блок живлення, система з двох електродів: індикаторний - торцевий графітовий електрод з діаметром робочої поверхні 5 мм (швидкість обертання 660 об/сек) та електрод порівняння – насичений каломельний напівелемент.

5. Спектрофотометричні дослідження виконували на спектрофотометрах СФ-46.

6. Для виготовлення мембран іон-селективних електродів (ІСЕ) використовували наступні реактиви:

Полівінілхлорид (ПВХ), марки С-70 «х.ч.» - матриця мембрани, циклогексанон (ЦГ), марки «ч.д.а.» - розчинник матриці. Як мембранні розчинники-пластифікатори використовували наступні органічні розчинники: дибутилфталат (ДБФ) марки «х.ч.», діоктилфталат (ДОФ) марки «х.ч.»

Як електродноактивну речовину (ЕАР) використовували асоціат органічної катіонної комплексної частки Танін- Ba^{2+} з гетерополіаніоном 12-молібдофосфатної кислоти $(Tan-Ba)_3(PMo_{12}O_{40})_2$.

Методики досліджень

1. Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани на основі різних мембранних розчинників-пластифікаторів (ДБФ, ДОФ) для ІСЕ синтезували за стандартною методикою [15].

2. Для реєстрації електродних характеристик використовували електрохімічну комірку:



Вимірювання ЕРС гальванічного елемента, що складається з плівкового електрода (внутрішнє заповнення – 1.0·10⁻⁴ М розчин визначуваної речовини; внутрішній електрод – дріт Ag/AgCl у насиченому KCl) і хлоридсрібного електрода порівняння, наповненого насиченим розчином калій хлориду, проводили за допомогою іономіру І-130. Електрод марки ЕСЛ-43-07 використовували для визначення рН.

Методика визначення складу асоціату Танін- Ba^{2+} з МФК методом молярних відношень: у 9 мірних колб об'ємом 25.0 мл вводили по 1.5 мл 1.0·10⁻⁴ М водного розчину таніну, додавали 0.5 мл розчину нітрату барію з концентрацією 1.0·10⁻² моль/л та додавали водний розчин МФК (відповідно 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2, 1.4, 1.6 мл) з концентрацією 1.0·10⁻⁴ моль/л при рН=8.0, доводили об'єм до мітки дистильованою водою і вимірювали поглинання отриманих розчинів при $\lambda=310$ нм. За результатами визначення будували криву насичення і визначали співвідношення реагуючих компонентів.

Методика амперометричного визначення таніну в розчині субстанції таніну: 1.0 мл водного розчину таніну з концентрацією 3.1·10⁻⁴ моль/л вносили у електрохімічну комірку, додавали 3.0 мл 0.01М розчину $Ba(NO_3)_2$. До отриманого розчину додавали розчин NaOH до рН=8.0. На електроди (катод – торцевий графітовий електрод; анод – насичений каломельний)

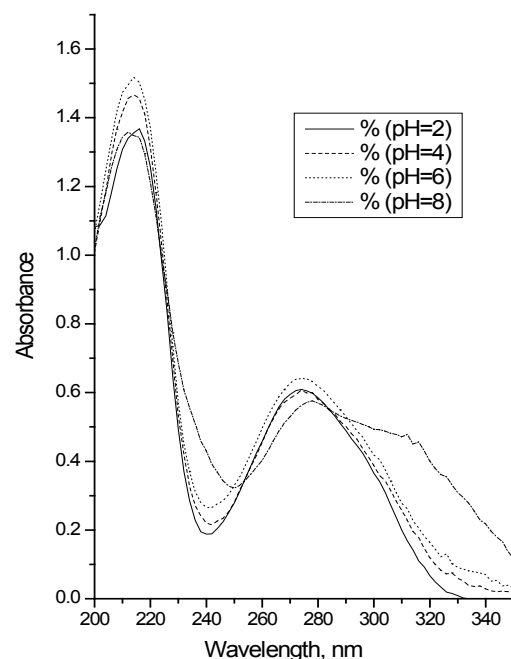
наклали напругу +0.10 – +0.15 В та через 60 с фіксували величину “нульового” струму. Титрували попередньо приготвленим водним розчином 12-молібдофосфатної кислоти з концентрацією 1.0·10⁻³ М порціями по 0.1 мл. Величину сили дифузійного струму фіксували через 30 с після додавання титранту. Амперометричне титрування закінчували після різкого збільшення сили дифузійного струму. Об'єм титранту, що пішов на титрування, визначали графічно.

Методика іонометричного визначення таніну. 1.0 мл лосьйону для ополіскування ротової порожнини переносили в мірну колбу на 100.0 мл та доводили об'єм до мітки дистильованою водою. Від отриманого розчину відбирали аліквоту 25.0 мл і кількісно переносили в електрохімічну комірку з системою електродів: ІСЕ, чутливий до таніну - індикаторний, і хлорид-срібний - електрод порівняння. За допомогою іономіру вимірюють електрорушійну силу отриманого зразка і за градувальним графіком визначають кількісний вміст таніну.

Результати досліджень та їх обговорення

Для дослідження впливу кислотності розчину на властивості таніну були зареєстровані спектри поглинання в УФ-області спектру (200-350 нм) для розчинів таніну при різних значеннях рН середовища (рис.1). УФ-спектри досліджуваних речовин реєстрували відносно розчинника (дистильована вода).

Рис. 1. УФ-спектри поглинання водного розчину таніну при рН=2-8 ($l=1.0$ см, $C=1.0\cdot 10^{-5}$ моль/л, розчинник, розчин порівняння – дистильована вода).



Як свідчать отримані експериментальні дані, смуги поглинання водного розчину таніну (270-280 нм) зберігаються при зміні кислотності розчину і відповідають літературним даним [16]. При підвищенні рН розчину до 8-9 з'являється смуга поглинання при 312-314 нм.

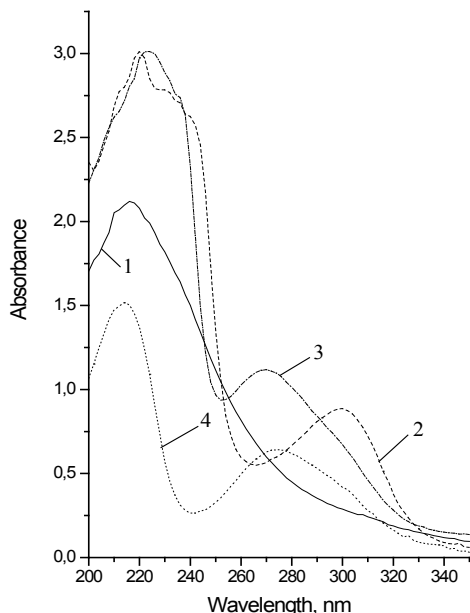


Рис. 2. УФ-спектри поглинання розчинів МФК (1), МФК з сіллю барію (2), танін- Ba^{2+} (3) та чистого таніну (4) ($l=1$ см, $pH=5$; $C_{MFC} = 2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Tan} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Ba(NO_3)_2} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; розчинник та розчин порівняння – дистильована вода).

Спектри поглинання 12-молібдофосфатної кислоти характеризуються наявністю інтенсивної смуги поглинання в інтервалі 207-220 нм, що належить електронному переносу з орбіталей, локалізованих на атомах Оксигену, на атом металу кінцевих зв'язків $O=Me$ ($Me=Mo$) [18], і менш інтенсивних смуг переносу заряду по місткових зв'язках $Me-O-Me$ (260-280 і 300-320 нм) [19]. При додаванні солі барію спостерігається гіперхромний ефект при $\lambda=300$ нм, що дозволяє припустити локалізацію взаємодії на атомах оксигену місткових зв'язків $Me-O-Me$.

Спектральні характеристики водних розчинів іонних асоціатів $Tan-Ba^{2+}$ -МФК зберігають смуги поглинання, що є характерними для вихідних речовин. Це свідчить про незмінність хромофорної системи в процесі реакції та підтверджує асоціативний характер взаємодії органічної катіонної комплексної частки Танін-Ва з МФК. Крім того, в спектрі спостерігається відхилення від адитивності світлопоглинання, що характеризує особливості взаємодії катіонної комплексної частки танін-Ва з гетерополіаніоном 12-молібдофосфатної кислоти [20].

Також було проведено визначення

Також методом УФ-спектроскопії була досліджена реакція взаємодії 12-молібдофосфатної гетерополікислоти (МФК) та таніну з сіллю барію (рис. 2), а також таніну з МФК через попереднє утворення катіонної комплексної частки танін-Ва [17] (рис. 3).

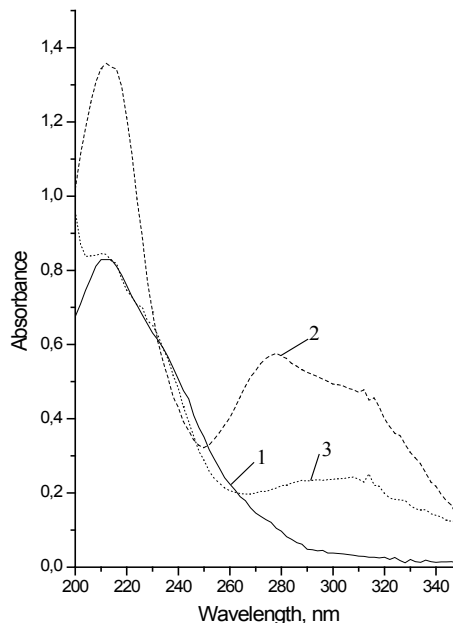
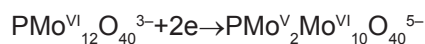


Рис. 3. УФ-спектри поглинання розчинів МФК (1), таніну (2) та асоціату $(Tan-Ba)_3(PMo_{12}O_{40})_2$ (3) ($l=1$ см, $pH=8$; $C_{Tan} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{(Tan-Ba)_3(PMo_{12}O_{40})_2} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{MFC} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, розчинник та розчин порівняння – дистильована вода;)

співвідношення реагуючих компонентів методом насичення при 310 нм. Як свідчать отримані експериментальні дані співвідношення реагуючих компонентів комплексу $(Tan-Ba):MFC$ складає 3:2, утворюється комплексна сполука складу $(Tan-Ba)_3(PMo_{12}O_{40})_2$.

При вольтамперометричному вивченні електрохімічної поведінки органічної катіонної комплексної частки танін- Ba^{2+} виявилось, що при катодній поляризації в інтервалі від +0.5 В до -0.5 В вона є неелектроактивною хімічною сполукою. В тих же умовах гетерополіаніон 12-молібдофосфатної кислоти дає чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену [21, 22]:



Виходячи з того, що між речовиною, яка визначається, і титрантом проходить реакція з утворенням малорозчинної сполуки, а титрант є електроактивною речовиною, можливе амперометричне титрування катіонної комплексної частки танін- Ba^{2+} водним розчином гетерополікислоти (ГПК) з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніона [23].

Попередньо проводилося дослідження впливу рН розчину субстанції таніну на результати амперометричного титрування. При рН=8 утворюється комплекс складу $(\text{Tan-Ba})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$.

Оскільки результати спектрофотометричного дослідження асоціату танін-Ва з МФК при рН=8 співпадають з даними амперометричного титрування та літературними [7], тому амперометричне визначення таніну рекомендовано проводити при даній кислотності розчину.

Крива амперометричного титрування водного розчину субстанції таніну розчином МФК приведена на рис. 4.

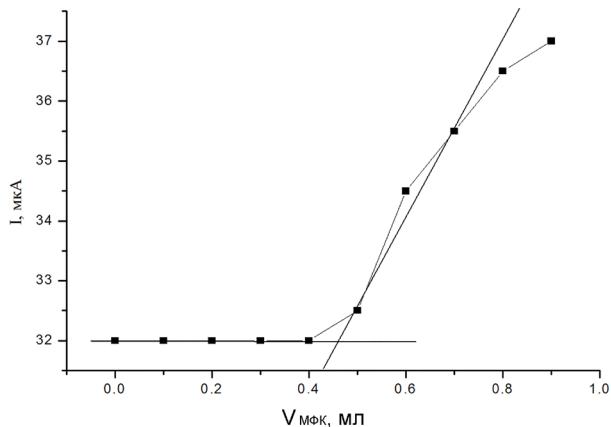


Рис. 4. Крива амперометричного титрування розчину субстанції таніну розчином МФК ($C_{\text{ТАН}} = 3.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $V_{\text{ТАН}} = 1.0$ мл, $C_{\text{МФК}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л рН = 8.0).

Результати визначення таніну в розчині субстанції методом амперометричного титрування наведені в табл. 1.

Табл. 1. Метрологічні характеристики результатів визначення таніну в субстанції методом амперометричного титрування ($n=5$, $P=0.95$).

Наважка таніну, мг	Чистота субстанції таніну, %	Введено таніну, мг	Знайдено таніну, мг	S_r	$x \pm \Delta$
5.40	99.00	5.35	5.34	0.01	5.34 ± 0.04

Розроблена методика амперометричного визначення таніну була апробована на косметичній продукції - лосьйоні для ополіскування ротової порожнини «Colgate Plax «Кора дуба і ялиця».

Титрування проводять за методикою, що аналогічна методиці визначення таніну в розчині субстанції. Перевірку правильності результатів визначення проводили з використанням різних аліквотних об'ємів досліджуваного розчину.

Важливою константою іонних асоціатів, яка характеризує їх розчинність і поведінку в розчині, є іонний добуток (ІД). За результатами амперометричного титрування був розрахований

умовний іонний добуток отриманої сполуки.

Значення рівноважної концентрації гетерополексиди для розрахунку ІД знаходили з рівняння $I_{\text{гр}} = KC$; константу $K = \text{tg} \alpha$ обчислювали за градувальним графіком для визначення концентрації МФК (рівняння прямої $y = 9.5x + 0.25$, інтервал лінійності $1.0 \cdot 10^{-3} - 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, межа виявлення $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л), а $I_{\text{гр}}$ – за кривою амперометричного титрування (рис. 4) аналогічно з [24].

Значення ІД отриманого малорозчинного асоціату $(\text{Tan-Ba})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ дорівнює $2.73 \cdot 10^{-25}$ і є досить низьким, тому він задовольняє одній з основних вимог до ЕАР (мала розчинність у воді). Низька розчинність ЕАР, які входять до складу мембрани в ICE, визначає їх достатньо високу чутливість і селективність, а також збільшення часу «життя» мембрани ICE, бо ця речовина через свою низьку розчинність в воді важче вимивається із фази мембрани.

Отримані іонні асоціати були використані в якості електродноактивних речовин пластифікованих мембран іон-селективних електродів, оборотних до таніну.

Був конструйований ICE з пластифікованою полівінілхлоридною мембраною, де в якості електродноактивної речовини використовували іонний асоціат складу $(\text{Tan-Ba})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$.

Досліджено вплив різних чинників на характеристики розроблених ICE:

- величина рН досліджуваного розчину;
- природа розчинника-пластифікатора мембрани;
- кількісний вміст ЕАР у мембрані.

Графічна залежність потенціалу іон-селективного електроду від логарифма концентрації таніну $E = f(pC)$ наведена на рис. 5.

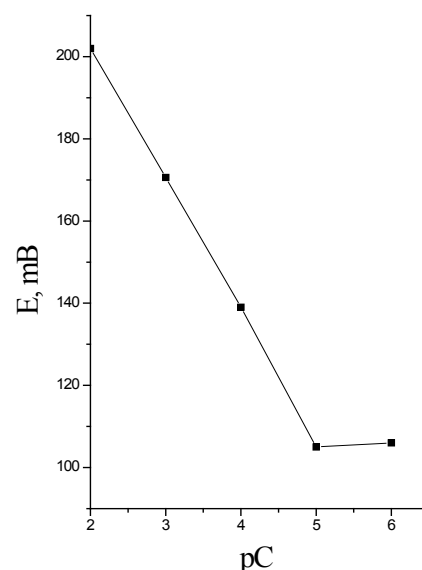


Рис. 5. Графічна залежність потенціалу іон-селективного електроду від логарифма концентрації таніну (рН=5.0)

Основні електродні характеристики розроблених ІСЕ з мембранами оборотними до таніну в залежності від природи мембранного розчинника-пластифікатора та рН наведені в табл. 2.

Табл. 2. Залежність електродних характеристик ІСЕ від рН розчину для мембрани з електродноактивною речовиною на основі МФК.

рН	Розчинник	S, мВ	Інтервал лінійності, моль/л	C _{min} , моль/л
2	ДБФ	35.0±1.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁵	7.0·10 ⁻⁶
	ДОФ	43.0±1.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁵	9.0·10 ⁻⁶
3	ДБФ	30.0±1.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁵	5.0·10 ⁻⁶
	ДОФ	35.0±1.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻⁵
4	ДБФ	31.0±1.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁵	5.0·10 ⁻⁶
	ДОФ	34.0±1.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻⁵
5	ДБФ	30.0±1.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁵	5.0·10 ⁻⁶
	ДОФ	27.0±1.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁴	5.0·10 ⁻⁵
6	ДБФ	28.0±1.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁵	3.0·10 ⁻⁶
	ДОФ	25.0±1.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻³	5.0·10 ⁻⁴
8	ДБФ	40.0±2.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁵	8.0·10 ⁻⁶
	ДОФ	22.0±2.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻³	4.0·10 ⁻⁴
10	ДБФ	41.0±2.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻⁵	9.0·10 ⁻⁶
	ДОФ	21.0±2.0	1.0·10 ⁻² -1.0·10 ⁻³	5.0·10 ⁻⁴

Як свідчать експериментальні дані, найкращі електродні характеристики спостерігаються в інтервалі рН=3-5 та мембрани на основі розчинника-пластифікатора ДБФ. Час відгуку електродів складав 40 - 50 с, інтервал лінійності залежності E = f(pC) - від 10⁻⁵ до 10⁻² моль/л з кутовим нахилом S = 30-32, близьким до Нернстівського значення для двозарядних катіонів.

Було досліджено вплив кількісного вмісту у мембрані на характеристики ІСЕ (ЕАР - (Тап-Ва)₃(РМо₁₂О₄₀)₂). Дослідження проводили при рН=5 та масі ЕАР в межах 0.005-0.02 г. Отримані експериментальні дані показують, що кількісний вміст ЕАР в мембрані суттєво не впливає на характеристики ІСЕ.

Важливою електродною функцією ІСЕ є його селективність до потенціалвизначуваного іона на фоні можливого ряду заважаючих іонів.

В основу методів визначення коефіцієнтів селективності ІСЕ покладене рівняння для мембранного потенціалу електрода, який знаходиться у змішаному розчині [18]:

$$E = E^0 + \frac{S}{z_i} \lg \left[a_i + \sum K_{i/j}^{pot} \cdot a_j^{z_i/z_j} \right],$$

де S - нахил калібрувального графіка ІСЕ, z_i і z_j - заряди основного та заважаючого іонів, K^{pot}_{i/j} - потенціометричний коефіцієнт селективності, величина якого показує ступінь впливу заважаючого іона j на потенціал електрода, що визначається іоном i.

Коефіцієнти селективності ІСЕ на танін визначені методом змішаних розчинів, який базується на вимірюванні потенціалів у змішаних розчинах зі сталим вмістом заважаючого іона j і змінною концентрацією визначуваного іона i.

Коефіцієнти селективності ІСЕ на танін відносно різних органічних та неорганічних іонів наведені в табл. 3.

Табл. 3. Потенціометричні коефіцієнти селективності K_{i/j} ІСЕ, чутливих до таніну (i - визначуваний аніон, j - заважаючий аніон).

Заважаючий іон	K _{i/j}	Надлишок заважаючого іону, кратність
Глюкоза	0.023	~43
Фруктоза	0.023	~43
Цукроза	0.023	~43
Рутин	0.090	~11
NaCl	0.060	~16
Гліцерин	0.011	~90
Кофеїн	0.011	~90

Перевірка правильності розробленої методики іонометричного визначення таніну проводилась на розчині субстанції таніну методом «введено-знайдено».

Для апробації розроблених методик було обрано лосьйон для ополіскування ротової порожнини

«Colgate Plax «Кора дуба і ялиця» та проведено порівняння з результатами визначення таніну відомими методиками: спектрофотометричною [7] та титриметричним методом (перманганометрія) [6].

В табл.4 наведено результати кількісного визначення таніну в косметичній продукції.

Табл.4. Результати визначення вмісту таніну в лосьйоні для ополіскування ротової порожнини «Colgate Plax «Кора дуба і ялиця» (n=5, P=0.95).

Методика	Вміст таніну, %	Знайдено таніну, $x \pm \Delta$, %	Sr
Спектрофотометрія		3.15±0.04	0.01
Перманганометрія		3.18±0.08	0.02
Амперометричне титрування	до 20.0	3.09±0.11	0.03
Іонометрія з використанням ІСЕ		3.12±0.05	0.01

Отримані експериментальні дані підтверджують

Література:

1. Ластухін Ю.О. Харчові добавки. Е- коди. Будова. Одержання. Властивості. Львів: «Центр Європи», 2009. С. 836.
2. Фармацевтична хімія. За заг. ред. П.О. Безуглого. Вінниця: «Нова книга», 2008. С. 560.
3. Башура А. Г., Половко Н. П., Гладух Е. В. Технология косметических и парфюмерных средств. Харків: Изд-во НФАУ «Золотые страницы», 2002. С. 272.
4. Редер Клаус, Кох Сабине. Облегчающая зуд косметическая и/или фармацевтическая композиция. Пат. RU 2178692. Оpubл. 27.01.2002.
5. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. Пищевые добавки. – Москва: Колос, 2001. – С. 256
6. Государственная Фармакопея СССР. Вип. 1. Общие методы анализа. Москва: Медицина, 1987. С. 336.
7. Данилова Н.А., Попов Д.М. Количественное определение дубильных веществ в корнях щавля конского методом спектрофотометрии в сравнении с методом перманганометрии. Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2004, 2, 179-182.
8. Кемертелидзе Э.П., Явич П.А., Сарабунович А.Г. Количественное определение танина. Фармация. 1984, 4, 34-37.
9. Абдуллина С.Г., Агапова Н.М., Зиятдинова Г.К., Хазиев Р.Ш., Сидуллина С.А. Кулонометрическое определение дубильных веществ в лекарственном растительном сырье.

правильність результатів кількісного визначення вмісту таніну в промисловій продукції та відсутність систематичної помилки.

Висновки

Методом УФ-спектроскопії вивчено реакцію взаємодії органічної комплексної катіонної частки танін- Ba^{2+} з ГПА $P_{12}O_{40}^{3-}$, встановлено склад та характер зв'язку отриманих малорозчинних асоціатів.

Синтезовані асоціати $(Tan-Ba)_3(P_{12}O_{40})_2$ були використані як ЕАР для конструювання плівкових полівінілхлоридних мембран ІСЕ, чутливих до органічної катіонної комплексної частки танін- Ba^{2+} на основі мембранних розчинників-пластифікаторів – ДБФ та ДОФ.

На основі отриманих експериментальних даних було розроблено методики амперметричного та іонометричного визначення таніну в субстанції та косметичній продукції за реакцією з МФК. Методики апробовані на реальних об'єктах промислової продукції і відповідають всім вимогам сучасного аналізу – вони прості, експресні, безпечні та доступні, мають достатню точність, чутливість і селективність.

Фармация. 2010, 4, 13–15.

10. Гриценко А.И., Сенченко С.П., Попова О.И. Использование метода ВЭЖХ для изучения фенольных соединений листьев скумпии кожевенной (*Cotinus coggygria* Scop.). Фундаментальные исследования. 2015, 2, 1907-1910.

11. 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*. *Braz. arch. biol. technol.* 2008, 51(3), 447-451.

12. 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(3), 148-149.

13. Morrison I.M., Asiedu E.A., Stuchbury T., Powell A.A. Determination of Lignin and Tannin Contents of Cowpea Seed Coats. *Annals of Botany.* 1995, 76, 287-290.

14. Коренман Я.И.; Новикова Н.А.; Нифталиев С.И. Способ раздельного определения танина и катехинов (в пересчете на галловую кислоту) в чае. Пат. Ru 2127878. Оpubл. 20.03.1999.

15. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. С. 240.

16. Федосеева Л.М. Изучение дубильных веществ подземных и надземных вегетативных органов бадана толстолистного (*Bergenia Crassifolia* (L.) fidsdh.), произрастающего на Алтае. Химия растительного сырья. 2005, 3, 45-50.
17. Головей О.П., Купрін В.П., Ткач В.І. Визначення лецитину в промисловій продукції методом амперометричного титрування 12-молібденофосфатною гетерополікислотою. Вопросы химии и хим. технологи. 2003, 3, 27-31.
18. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. С. 196.
19. So H., Pope M. T. Origin of some charge transfer spectra. Oxo compounds of vanadium, molybdenum, tungsten and niobium including heteropolyanions and heteropoly blues. *Inorg. Chem.* 1972, 11(6), 1441-1443.
20. Куманьова М.О., Ткач В.І. Аналіз солей полігексаметиленгуанідину у промисловій продукції електрохімічними методами. Методи та об'єкти хімічного аналізу. 2011, 6(3), 169 – 189.
21. Ткач В.І., Карандєєва Н.І., Циганок Л.П., Вишнікін А.Б. Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних сполук. Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. С. 184.
22. Ткач В.І., Мага І.М., Болотін О.В. Електрохімічний аналіз нітрогеновмісних органічних лікарських та біоактивних речовин з використанням гетерополіаніонів структури Кеггіна як аналітичних реагентів. Ужгород: Вид-во В. Падяка, 2012. С. 220.
23. Мироняк, М.О., Луценко Н.В., Ткач В.І. Амперометричне визначення гліцирризинової кислоти та її похідних в корінні солодки. Вопросы химии и химической технологи. 2013, 5, 114-117.
24. Волнянська О.В., Лех Н.М., Толстенко Ю.В., Ткач В.І. Визначення харчової добавки Е-233 (тіабендазол) методом амперометричного титрування 12-молібдофосфатною гетерополікислотою. Вопросы химии и химической технологи. 2013, 1, 127-129.