

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

ОДНОВРЕМЕННОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА И АЦЕТАТА КАЛИЯ В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Н.А. Поляков, Ю.В. Абрамов, Г.И. Блинова*

Всероссийский научно-исследовательский институт лекарственных и ароматических растений,
Москва

РЕЗЮМЕ. Разработан методический подход для количественного определения содержания основных компонентов в консервирующих растворах методом термогравиметрии при опосредованном контроле состояния биологических субстанций. Установлена возможность использования метода термогравиметрии для первоначального экспресс-анализа содержания ацетата калия, глицерина и воды в высококонцентрированных водных растворах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: термогравиметрия, консервирующий раствор, ацетат калия, глицерин, вода, высококонцентрированный раствор, количественное определение.

ВВЕДЕНИЕ

При сохранении биологических субстанций в исследовательских учреждениях и музеях биологической направленности часто используются высококонцентрированные растворы с различными химическими компонентами. Мониторинг количественного содержания компонентов специальных растворов, применяющихся при сохранении биологических объектов и структур, позволяет не только контролировать качество применяемых растворов и рассчитывать концентрацию компонентов при проведении коррекции растворов, но и осуществлять опосредованную оценку состояния сохраняемых биосубстанций.

В настоящее время определение количественного содержания часто используемых в консервирующих растворах ацетата калия и глицерина осуществляется с помощью аналитических методик на основе метода потенциометрического титрования. Аналитические методики определения концентрации данных веществ в высококонцентрированных водных растворах показывают довольно хорошую точность определения, однако отличаются трудоемкостью, требуют больших временных и материальных затрат и относительно большого количества анализируемой пробы.

Благодаря прогрессу в развитии высокотехнологичной приборной базы физико-химических методов анализа, возможности изучения состава и свойств химических растворов существенно расширились. Ранее нами уже была установлена возможность количественного определения содержания применяемых в консервирующих растворах глицерина и ацетата калия методом рамановской спектроскопии (Аграфенин и др., 2014). Принципиально новые возможности другого метода – термогравиметрии (работа с микрограммовыми навесками, универсальность относительно видов анализируемых объектов) позволяет применить его в новых областях, в том числе в исследовании консервирующих растворов (Бойко, 2006; Giron et al., 1995; Giron, 1999). Метод основан на регистрации потери массы изучаемого образца при постепенном нагревании по заданной программе. Результатом анализа методом термогравиметрии является термограмма, которая представляет собой кривую зависимости потери массы образца от температуры.

Разработка методики для анализа консервирующих растворов на основе метода термогравиметрии могла бы позволить исключить перечисленные выше недостатки метода титрования

* Адрес для переписки:

Поляков Николай Александрович
E-mail: polakov@yandex.ru

при определении содержания основных компонентов данных растворов.

Ц е л ь и с с л е д о в а н и я – разработка методических подходов для количественного определения содержания глицерина, ацетата калия и воды в консервирующих высококонцентрированных растворах методом термогравиметрии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Определение содержания воды, глицерина и ацетата калия в экспериментальных водных растворах проводили методом термогравиметрии. Результатом анализа при помощи метода термогравиметрии являлись термограммы анализируемых образцов. Термограммы получали, используя прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter Netzsch (Германия) в температурном интервале 20–1000 °С при скорости увеличения температуры 10 °С в мин. Количество пробы для анализа составляло 10–20 мг.

Аналитические исследования растворов проводили по методикам на основе потенциометрического титрования. Для выполнения методик определения ацетата калия и глицерина применяли многофункциональный автоматический титратор Mettler Toledo T70 (Швейцария).

Исследования выполнены на пробах экспериментальных водных растворов с одновременным содержанием глицерина и ацетата калия в диапазоне концентраций 20–40%. Уксуснокислый калий предварительно просушивали при $t = 105$ °С до достижения постоянного веса, охлаждали в закрытом бюксе и вносили в раствор. Реактивы дозировали по массе с помощью весов Kern ABJ 120-4M (Германия) с точностью до 0,0001 г.

В исследованиях использовали следующие реактивы: глицерин, ч.д.а., соответствует ГОСТ 6259-75 (Германия); калий уксуснокислый, extrapure, «Merk» (Германия); свежеприготовленная деионизованная вода по ГОСТ 6709-72; химические реактивы фирмы «ДиАМ» (Россия); соляная кислота 0,1н раствор (фиксанал); калий хлористый х.ч.; перйодат калия, ч.д.а.; этиленгликоль, ч.д.а.; калий гидроксид, 0,05н. раствор (фиксанал).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения химических компонентов в консервирующих растворах предварительно методом термогравиметрии получали термограмму каждого компонента отдельно (рис. 1).

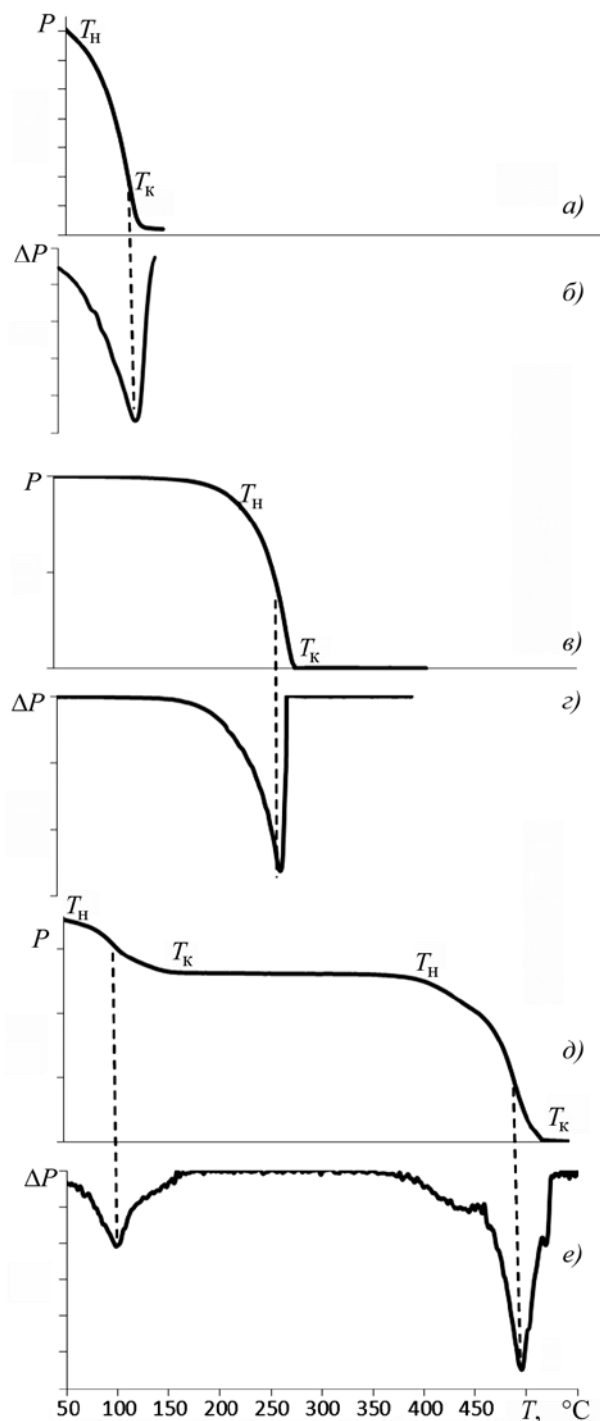


Рис. 1. Термограммы химических компонентов консервирующего раствора, полученные методом термогравиметрии: а – кривая потери массы воды; б – дифференцированная кривая потери массы воды; в – кривая потери массы глицерина; г – дифференцированная кривая потери массы глицерина; д – кривая потери массы ацетата калия; е – дифференцированная кривая потери массы ацетата калия

На рис. 1,а,б представлена термограмма воды, которая показывает потерю массы образца в результате равномерного увеличения (10 °С/мин) температуры в интервале: T_n – температура начала процесса испарения образца; T_k – температура, при которой процесс испарения анализируемого образца завершается. Результаты анализа показывают, что испарение образца воды происходит сразу после начала анализа. Процесс испарения всего образца воды завершается при $T_k = 115$ °С. Как показал анализ, вода испаряется в интервале значений температуры от 40 (T_n) до 115 °С (T_k).

Как видно из термограммы (рис. 1,в,г), в процессе анализа масса глицерина не изменяется до температуры 180 °С. При температуре выше 180 °С (T_n) начинается процесс испарения глицерина и образец теряет массу. Как показано на кривой потери массы глицерина, при 289 °С (T_k) процесс испарения глицерина завершается, образец полностью испаряется. На основе данных, полученных при помощи метода термогравиметрии (значений T_n и T_k), определен характерный для испарения глицерина температурный диапазон, равный 109 °С.

На термограмме ацетата калия (рис. 1,д,е) в температурной области, соответствующей испарению воды ($T_n = 50$ °С и $T_k = 150$ °С), происходит потеря массы в количестве 10%. Далее, при увеличении температуры выше 150 °С, образец перестает терять массу, кривая на термограмме переходит на плато. После 400 °С (T_n) кривая снова опускается вниз в результате потери массы образцом, так как при этой температуре ацетат калия начинает разрушаться и заканчивает при 531 °С (T_k). Таким образом, при нагревании до 400 °С ацетат калия будет сохранять свою концентрацию в растворе. Температурный диапазон, характерный для разрушения ацетата калия при нагревании, составляет 131 °С.

Полученные данные показали, что температурные интервалы испарения воды, глицерина и ацетата калия имеют свои индивидуальные пределы и не пересекаются между собой, что позволяет определять эти компоненты в растворах.

Для исследования возможности определения методом термогравиметрии количества реактивов в растворе проводили анализ серии из пяти опытных водных растворов глицерина и ацетата калия с концентрацией от 4 до 44%. На основании данных потери массы в температурной области, характерной для испарения глицерина и

ацетата калия, определяемой на термограмме, получали уравнение линейной зависимости, строили график регрессионной прямой (рис. 2,а,б).

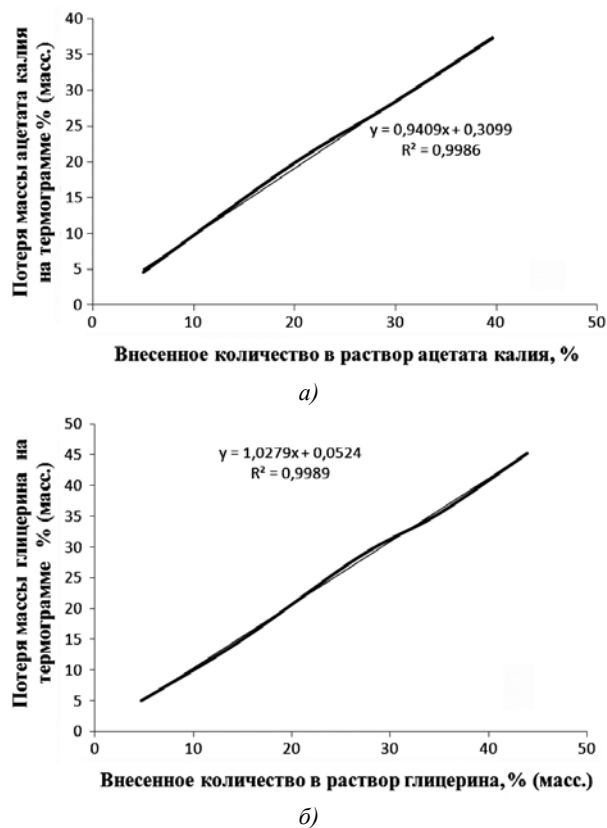


Рис. 2. Калибровочный график зависимости потери массы ацетата калия (а) и глицерина (б), определяемой на термограмме, от количества добавленного реактива в образец

Квадрат линейного коэффициента корреляции (r^2) характеризует степень соответствия между регрессионной моделью и исходными данными. В этом случае 99,8% изменений зависимой переменной описывается регрессионным уравнением.

Коэффициент корреляции (r) равен 0,999, следовательно, между потерей массы, показанной на термограмме, и концентрацией глицерина и ацетата калия в образцах существует прямая линейная зависимость.

Сравнение результатов анализа опытных растворов с разным содержанием основных компонентов двумя методами (методом титрования, применяющимся в настоящее время, и исследуемым методом термогравиметрии) приведено в таблице.

Таблица. Данные результатов анализа ацетата калия, глицерина и воды методами титрования и термогравиметрии по принципу введено–найдено

№ образца	Ацетат калия, % масс.			Глицерин, % масс.			Вода, % масс.		
	Введено	Найдено		Введено	Найдено		Введено	Найдено	
		Термогравиметрия	Метод титрования		Термогравиметрия	Метод титрования		Термогравиметрия	Метод титрования
1	19,50	19,40±0,50	18,98 ± 0,09	20,00	19,90±0,30	20,24 ± 0,09	60,50	60,70±1,10	60,90± 0,20
2	29,60	28,10±0,40	28,34 ± 0,10	29,90	30,44±0,55	30,10 ± 0,09	40,50	41,46±1,00	41,60±0,17
3	39,60	37,30±1,00	37,26 ± 0,10	40,10	40,90±0,72	38,50 ± 0,09	20,30	21,80±0,04	23,60± 0,12

Как показано в таблице, результаты измерения компонентов раствора методом термогравиметрии соответствуют их истинному количественному содержанию, а также сопоставимы с результатами, полученными методом титрования. Однако при определении содержания глицерина в образце № 3 метод титрования показал более низкое значение истинной концентрации реактива в растворе. Вероятно, высокое содержание глицерина (40%) является верхним пределом определяемых содержаний, предусмотренных данной методикой.

ВЫВОДЫ

Полученные данные относительной погрешности измерения количества каждого компонента в растворе методом термогравиметрии не превышают 3,0%, что свидетельствует о довольно хорошей точности этого метода. Результаты проведенных исследований показывают, что температурные интервалы испарения (или разрушения) воды, глицерина и ацетата калия не пересекаются между собой. В отличие от метода потенциометрического титрования, метод термогравиметрии обладает значительно меньшей трудоемкостью, требует меньших материальных

и временных затрат и небольшого количества пробы. Кроме того, метод позволяет анализировать одновременно несколько основных компонентов раствора в одной пробе.

Таким образом, в результате проведенных исследований определено, что метод термогравиметрии может применяться для количественного экспресс-анализа содержания ацетата калия, глицерина и воды в консервирующих высококонцентрированных водных растворах, используемых при сохранении биологических субстанций.

ЛИТЕРАТУРА

Аграфенин А.В., Абрамов Ю.В., Денисов-Никольский Ю.И., Блинова Г.И. Одновременное количественное определение глицерина и ацетата калия в водном растворе методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия). Микроэлементы в медицине. 2014, 15(3):48–51.

Бойко Б.Н. Прикладная микрокалориметрия. Отечественные приборы и методы. М.: Наука. 2006. 69 с.

Giron D., Golbronn C. Place of DSC purity analysis in pharmaceutical development. J. Thermal. Analysis. 1995, 44:217–251.

Giron D. Thermal analyses microcalorimetry and combined techniques for the study of pharmaceuticals. J. Thermal. Analysis and Calorimetry. 1999, 56:1285–1304.

SIMULTANEOUS QUANTITATIVE DETERMINATION OF GLYCEROL AND POTASSIUM ACETATE IN HIGH-CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTION BY THERMOGRAVIMETRY METHOD

N.A. Polakov, Yu.V. Abramov, G.I. Blinova

All-Russia Research Institute of Medicinal and Aromatic Plants, Russia, Grina str., 7, Moscow, 117216, Russia

ABSTRACT. We investigated the possibility of application of thermogravimetry method to analyze the components of highly concentrated solutions used in the preservation of biological substances. Methodical approaches to quantify the content of potassium acetate, glycerin and water in experimental preservative solutions thermogravimetric

method. The received data the relative error of measurement of the quantity of each component in solution of thermogravimetry method is no more than 3.0 %. The result of the comparison showed that the thermogravimetry method is much less labour-intensive, requires less time expenses and small amount of sample. In addition, this method allows to analyze multiple components at the same time. It was shown, that the method of gravimetry may be used for express analysis of the content of potassium acetate, glycerin and water conservation of highly concentrated aqueous solutions.

KEYWORDS: thermogravimetric analysis, preservative solution, potassium acetate, glycerin, water, highly concentrated solution, quantification.

REFERENCES

Agrafenin A.V., Abramov Yu.V., Denisov-Nikolsky Yu.I., Blinova G.I. Simultaneous quantitative determination of glycerin and potassium acetate in aqueous solution raman spectroscopy. Trace elements in medicine. 2014. 15(3):48–55 (in Russ.).

Vojko B.N. Applied microcalorimetry. Domestic devices and methods. Moscow: Nauka. 2006. 69 s. (In Russ).

Giron D., Golbronn C. Place of DSC purity analysis in pharmaceutical development. J. Thermal. Analysis. 1995, 44:217–251.

Giron D. Thermal analyses microcalorimetry and combined techniques for the study of pharmaceuticals. J. Thermal. Analysis and Calorimetry. 1999, 56:1285–1304.