

Рекомендована д.х.н., професором В.В.Болотовим

УДК 546.15:543.25: 615.451.16: 582.272.462

## ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКІСНОГО ВМІСТУ ЙОДУ В СИРОВИНІ ТА СУБСТАНЦІЇ ЛАМІНАРІЇ МЕТОДОМ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ

І.М.Владимирова, О.П.Кисіль

Національний фармацевтичний університет  
Державна наукова установа “Науково-технологічний комплекс  
“Інститут монокристалів” НАН України”

**Лікувальна дія ламінарії насамперед обумовлена сполуками йоду, оскільки він є важливим компонентом тироксину, виявляє лікувальний ефект при порушенні функцій щитоподібної залози. Тому визначення вмісту йоду є одним з етапів стандартизації рослинної сировини та субстанції. Методом інверсійної вольтамперометрії встановлено кількісний вміст загального йоду у лікарській рослинній сировині — сланях ламінарії та отриманій з неї субстанції — сухому екстракті ламінарії.**

Лікувальна дія ламінарії насамперед обумовлена сполуками йоду, що містяться у водорості, оскільки він є важливим компонентом тироксину, виявляє лікувальний ефект при порушенні функції щитоподібної залози, спричиненому дефіцитом йоду, а також тимчасово пригнічує посилений обмін речовин, обумовлений гіперфункцією щитоподібної залози [8, 10].

Йод входить до складу гормонів щитоподібної залози, що прискорює тканинне окиснення. У фізіологічних концентраціях тироксин покращує асиміляцію білка, засвоєння фосфору, кальцію і заліза, активує деякі ферменти. Йод, що міститься у морській капусті, регулює менструальний цикл, діяльність яєчників і щитоподібної залози, зменшує патологічні прояви преклімаксу, зменшує в'язкість крові, знижує тонус судин і артеріальний тиск. В експериментах на щурах зі штучно викликаним гіпотиреозом застосування морської капусти супроводжувалось зворотним розвитком захворювання, причому дія препаратів морської капусти була ефективнішою, ніж неорганічні препарати йоду [8, 11, 12].

Для розрахунку терапевтичного дозування сполук йоду необхідним є розробка точних та експресних методів визначення їх у лікарській рослинній сировині та отриманих субстанціях.

Методи ідентифікації та кількісного визначення йоду — одне зі складних завдань у фармацев-

тичній хімії. Складність визначення пов'язана з його полівалентністю та леткими властивостями, здатністю вступати в окиснювально-відновні реакції з реагентами, а також необхідністю його визначення на рівні ультрамікрокількостей (у ряді випадків) у присутності інших речовин. Для визначення вмісту йоду застосовують різні методи: титриметричні, потенціометричні, спектрофотометричні, хроматографічні, атомно-абсорбційні, мас-спектрометричні, нейтронно-активаційні, тест-методи [1, 5-7, 9, 13], які дозволяють проводити достовірне визначення йоду.

Серед наведених методів найбільше переваг має вольтамперометрія (ВА) [4, 6] — достатньо чутливий та точний електрохімічний метод з використанням порівняно недорогої та доступної апаратури. Вольтамперометричний метод визначення йоду базується на переведенні всіх форм йоду в одну електрохімічно активну форму йодиду ( $I^-$ ) з подальшим визначенням йодид-іонів за допомогою інверсійної вольтамперометрії (ІВА) [1]. Суть методу ІВА полягає в здатності йодид-іонів накопичуватись на поверхні ртутного електроду у вигляді малорозчинної сполуки з ртуттю ( $Hg_2I_2$ ) при потенціалі електророзчинення металевої ртуті [4] та подальшому катодному відновленні осаду при зміні потенціалу. Аналітичним сигналом є величина катодного піку йодиду, пропорційна його концентрації в оптимальних умовах.

Метою нашої роботи було кількісне визначення йоду в сланях ламінарії (*Thalli Laminariae*) [2] та сухому екстракті ламінарії (*Extractum Laminariae siccum*) методом інверсійної вольтамперометрії (ІВА). Дослідження проводили на базі відділу аналітичної хімії функціональних матеріалів та об'єктів навколишнього середовища ім. А.Б.Бланка під керівництвом завідувача лабораторії канд. хім. наук К.М.Белікова.

### Матеріали та методи

ІВА-вимірювання концентрації  $I^-$ -іонів були проведені на спеціалізованому лабораторному по-

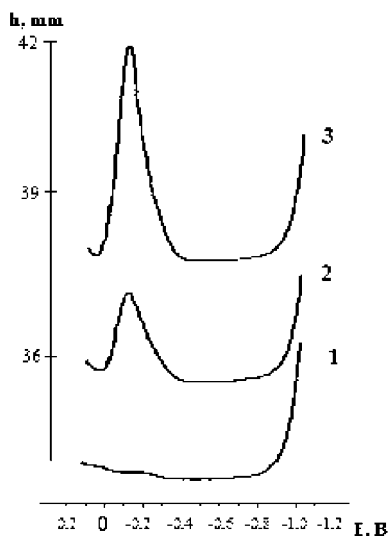


Рис. 1. Вольтамперограми йодид-іонів у фоні (0,01 Моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, 0,5% аскорбінової кислоти) (1), пробі (2), пробі з добавкою I<sup>-</sup>-іонів (0,4 мкг/дм<sup>3</sup>) (3) при визначенні вмісту йоду в сировині ламінарії.

лярографі (ПЛС, виробник “ПО Измеритель”, Беларусь) після попереднього накопичення Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub> на РЕКТ при потенціалі +0,10 В (відносно хлоридсрібного електроду порівняння) і відновлення отриманого осаду при лінійній зміні потенціалу від +0,10 В до -0,95 В. При цьому на вольтамперограмі зареєстрований катодний пік при потенціалі -(0,15+0,05) В, який служив аналітичним сигналом йодид-іонів (рис. 1). Вплив розчиненого кисню усували дезаеруванням аналізованого розчину струмом азоту. Всі використані в роботі реагенти були кваліфікації “ос.ч.” або “х.ч.”.

Як фоновий електроліт використовували розчин кислот: 0,01 Моль/дм<sup>3</sup> азотної і 0,5% аскорбінової; рН вказаного фону складав 3,0-3,5, що запобігає частковому окисненню I<sup>-</sup>-іонів до молекулярного йоду. При виборі оптимальних умов накопичення і реєстрації ВА-кривих у використа-

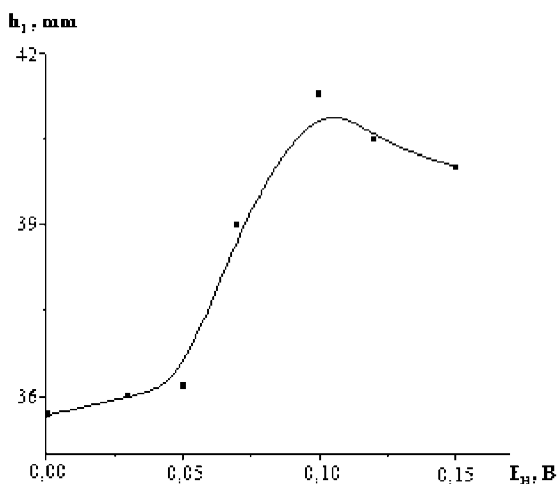


Рис. 2. Залежність величини піку струму йодид-іонів від потенціалу накопичення.

ному електроліті варіювали значення потенціалу E<sub>н</sub> і часу t<sub>н</sub> накопичення та інших операційних параметрів. Залежність величини піку струму, що характеризується висотою піку струму у міліметрах (мм), від потенціалу накопичення носить нелінійний характер з ділянкою максимального струму в області +0,1 В (рис. 2). Подальше збільшення електродного потенціалу приводить до інтенсивного електророзчинення ртуті з електроду, внаслідок чого частина ртуті дифундує в об’єм розчину, не встигнувши зв’язатися з I<sup>-</sup>-іонами, що приводить до зменшення кількості осаду на електроді. Залежності струму розчинення йодиду ртуті від часу накопичення в діапазоні від 30 до 180 с (рис. 3) прямолінійна.

У зв’язку з тим, що Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>-іони утворюють з Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>-іонами малорозчинні сполуки (добутки розчинності [1] дорівнюють 1,5 · 10<sup>-18</sup>, 5,0 · 10<sup>-22</sup>, 5,0 · 10<sup>-29</sup> відповідно), потенціали піків галогенід-іонів мають близькі значення.

Заважаючому впливу бромідів та хлоридів, що можуть бути присутні в досліджуваному зразку, на аналітичний сигнал йодиду запобігали раціональним вибором потенціалу накопичення. Проведення накопичення при потенціалі +0,10 В та розгортання потенціалу від +0,10 В дозволяє проводити визначення йодид-іонів у присутності 25000-кратного надлишку хлоридів та 2500-кратного надлишку бромідів.

У вибраних оптимальних умовах ВА-вимірювань, наведених у табл. 1, концентраційні залежності йодид-іонів в аналізованому розчині прямолінійні в діапазоні 6 · 10<sup>-8</sup>-3 · 10<sup>-5</sup> Моль/дм<sup>3</sup>, що дало можливість використовувати метод стандартних добавок для розрахунку масової концентрації I<sup>-</sup>-іонів у пробі.

#### Результати та їх обговорення

При визначенні йоду даним методом у рослинній сировині можна виділити три основні етапи: мінералізація сировини, що виключає втрати

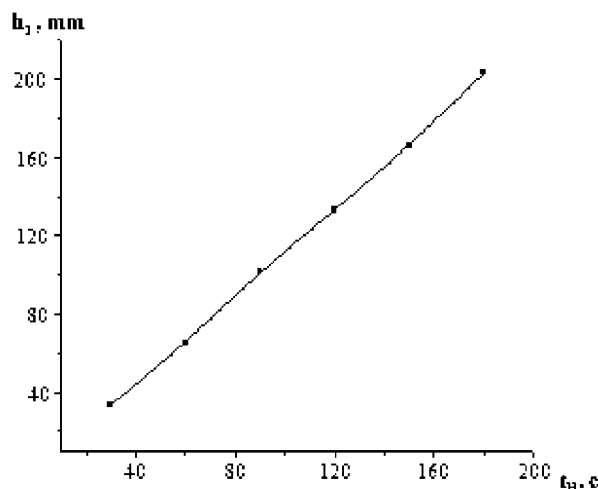


Рис. 3. Залежність величини піку струму йодид-іонів від часу накопичення.

Таблиця 1

Параметри реєстрації аналітичного сигналу йодиду методом інверсійної вольтамперометрії

Параметри вимірювань	Значення
Триелектродна система вимірювань з індикаторним електродом — РЕКТ, порівняння — ЕВЛ-1М4, допоміжним — платиновим	Забезпечується засобом вимірювання
Зміннотоківий режим з прямокутною формою поляризуючої напруги	Забезпечується засобом вимірювання
Потенціал накопичення, В	+0,10
Час накопичення, с	30
Потенціал початку реєстрації вольтамперної кривої, В	+0,10
Амплітуда розгортки напруги, В	-1,05
Амплітуда зміннотоківий поляризуючої напруги, Мв	-20
Швидкість розгортки напруги, мВ/с	10
Час формування ртутної краплі, мс	250

Таблиця 2

Результати аналізу зразків ламінарії на вміст йоду методом ІВА (n=4 — число незалежних визначень, P=0,95)

Об'єкт дослідження	Вміст йоду, мг/кг	$S_r$
Слані ламінарії	3100	0,10
Сухий екстракт ламінарії	8800	0,06

йоду, кількісне переведення йодат-іонів в йодид-іони та високочутливе визначення йодид-іонів. Пробопідготовка полягала в переведенні всіх хімічних форм йоду (йодид-іон, йодат-іон, органічно зв'язані сполуки йоду тощо без втрат елементарного йоду) у форму  $I^-$ -іонів шляхом лужного окиснювального плавлення з подальшою нейтралізацією розчину і відновленням аскорбіновою кислотою окиснених форм йоду до йодиду. Чутливість вимірювань методом ІВА залежить від використаного індикаторного електрода. Найбільш високі аналітичні сигнали йодидів у вигляді піку току на вольтамперограмі були отримані на ртутних плівкових електродах та срібних електродах модифікованих [7].

мані на ртутних плівкових електродах та срібних електродах модифікованих [7].

Незважаючи на те, що срібні електроди безпечніші за ртутні, останні мають ряд переваг, серед яких незаперечною є легкість оновлення робочої поверхні, тому в подальших дослідженнях був використаний стаціонарний ртутний краплинний електрод клапанного типу (РЕКТ) [1].

Результати ІВА-визначення йоду в зразках ламінарії і числові значення їх відносних стандартних відхилень наведені табл. 2.

Перевірка правильності результатів визначення методом варіювання наважок (табл. 3) підтвердила відсутність значущої систематичної похибки, що була розрахована за *F-критерієм* Фішера [3].

За отриманими результатами дослідження встановлено, що сировина — слані ламінарії відповідає вимогам діючої нормативної документації на лікарську рослину сировину ДФ XI за вмістом загального йоду [2]. Це підтверджує можливість розробки вітчизняної документації на даний вид сировини у вигляді національної монографії до Доповнення Державної фармакопеї. Сухий ек-

Таблиця 3

Перевірка правильності результатів ІВА-визначення масової концентрації йоду в зразках ламінарії

Вибірка, №	Маса наважки, г	Вміст йоду, $X_i$ , мг/кг	$S_r$	$G_{\max}$ , расч	$G_{\max}$ , табл ( $P=0,95$ ; $m=3$ ; $n-1=3$ )	$F_{\text{розр.}}$	$F_{\text{табл.}}$
1	0,001	2745 3227 3246 2805	268	0,5057	0,7977	0,05	0,23
2	0,002	3004 2631 3027 3625	411				
3	0,004	3083 2723 3463 2995	306				

тракт ламінарії може бути використаний як джерело йоду для організму (в т.ч. органічно зв'язаного, який краще засвоюється та дає менше побічних ефектів) у твердих дозованих формах, вміст екстракту в яких розраховується з урахуванням добової потреби йоду (0,15-0,2 мг (150-200 мкг) для дорослих).

#### ВИСНОВКИ

У результаті проведених досліджень встановлено кількісний вміст йоду в сланях ламінарії та в

отриманій субстанції — сухому екстракті за допомогою достатньо чутливого та точного електрохімічного методу — інверсійної вольтамперометрії. Встановлено, що вміст йоду складав 3100 мг/кг та 8800 мг/кг відповідно. Проведена перевірка правильності результатів визначення методом варіювання наважок підтвердила відсутність значущої систематичної похибки, що була розрахована за *F*-критерієм Фішера.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Будников Г.К. *Основы современного электрохимического анализа*. — М.: Мир, Бином ЛЗ, 2003. — 592 с.
2. *Государственная фармакопея СССР. Вып 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье*. — 11-е изд., доп. — М.: Медицина, 1989. — 400 с.
3. *Державна фармакопея України / Державне підприємство "Науково-експертний фармакопейний центр"*. — 1-е вид. — Х.: ПІРЕГ, 2001. — Доп. 1. — 2004. — 520 с.
4. Жукова Г.Ф., Савчик С.А., Хотимченко С.А. // *Вопросы питания*. — 2004. — №5. — С. 105-123.
5. Зайцев Н.К., Бозаджиев Л.Л., Осипова Е.А. и др. // *Партнеры и конкуренты*. — 2004. — №6. — С. 30-34.
6. *Методические указания МУК 4.1.1481-03. Определение массовой концентрации йода в пищевых продуктах, продовольственном сырье, пищевых и биологически активных добавках вольтамперометрическим методом*. — М.: Минздрав России, 2003. — 41 с.
7. *Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф.Шольца; Пер. с англ.* — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 326 с.
8. Church F.C., Mead J.B. // *J. Biol. Chem.* — 1989. — Vol. 264. — P. 3618-3623.
9. Holac W. // *Anal. Chem.* — 1987. — Vol. 49, №8. — P. 2218-2221.
10. Norman J.A., Pickford C.J. // *Food Addit. Contam.* — 1997. — №5. — P. 103-109.
11. Vazquez-Freire M.J., Lamela M. // *Phytother. Res.* — 1996. — №10. — P. 647-650.
12. Wiley J. // *Guiry & Blunden*. — 1991. — 300 p.
13. Yang S., Fu S., Wang M. // *Anal. Chem.* — 1991. — Vol. 63. — P. 2970-2973.

УДК 546.15:543.25: 615.451.16: 582.272.462

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЙОДА В СЫРЬЕ И СУБСТАНЦИИ ЛАМИНАРИИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

И.Н.Владимирова, Е.П.Кисиль

Лечебное действие ламинарии прежде всего обусловлено соединениями йода в связи с тем, что он является важным компонентом тироксина, оказывает лечебный эффект при нарушении функций щитовидной железы. Поэтому определение содержания йода является одним из этапов стандартизации растительного сырья и субстанции. Методом инверсионной вольтамперометрии установлено количественное содержание общего йода в лекарственном растительном сырье — слоевищах ламинарии и полученной из него субстанции — сухом экстракте ламинарии.

UDC 546.15:543.25: 615.451.16: 582.272.462

DETERMINATION OF THE IODINE AMOUNT IN THE RAW MATERIAL AND LAMINARIA SUBSTANCE BY THE METHOD OF INVERSION VOLTAMPEROMETRY

I.M.Vladimirova, O.P.Kisil

The therapeutic action of laminaria is mainly stipulated by the iodine compounds because iodine is an important component of thyroxin and possesses the therapeutic effect in the thyroid gland dysfunction. That is why determination of the iodine amount is one of the standardization stages of the raw material and the substance. The quantitative content of the total iodine in the medicinal raw material — Laminaria thalli and the substance, a dry extract of Laminaria, — has been determined by the method of inversion voltamperometry.