

PROBLEME DE FARMACIE

DOZAREA Zn^{2+} PRIN METODA POLAROGRAFICĂ CU UNDE RECTANGULARE ȘI PRIN METODA SPECTROFOTOMETRICĂ

Silvia Dușa, Izabella Fóris, C. Csedő, C. Dușa

Disciplina de chimie analitică
Universitatea de Medicină și Farmacie Târgu-Mureș

Polifenolații de Zn^{2+} izolați din extracte vegetale au acțiune antimicrobiană și sunt utilizați la prepararea unor medicamente dermatologice și preparate cosmetice. Extractele vegetale cu conținut de polifenoli au fost izolate la facultatea noastră și apoi predate fabricilor de produse cosmetice indigene.

Scopul cercetării noastre a fost găsirea unor metode adecvate de dozare cantitativă a Zn^{2+} din extractul vegetal și din produsul cosmetic elaborat.

Aparatura și reactivi

Pentru determinări s-a folosit un polarograf cu unde rectangulare RADELKIS OH-104.

Ca electrod indicator s-a folosit un electrod picurător de mercur cu reglarea automată a timpului de picurare, ca anod folosindu-se mercurul de pe fundul vasului de polarografie. Înregistrarea polarogramelor s-a făcut automat.

Pentru întocmirea curbei de etalonare s-a folosit o soluție de bază de Zn^{2+} având o concentrație de 1mg ion/ml, corespunzând unei concentrații de $15 \cdot 10^{-3}$ M Zn^{2+} preparată din $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ folosind apa bidistilată. Ca electrolit de bază s-a folosit o soluție de KCl 1% și gelatină 1%; dar s-a adăugat și câte 1 ml amoniac concentrat pentru a realiza mediul amoniacal necesar polarografiei Zn^{2+} . Seria etalon și probele s-au preparat identic

Rezultate și discuții

Înregistrând polarogramele s-au obținut curbe polarografice cu picuri. Unda pentru ionul Zn^{2+} apare între -1,34 și -1,38 V.

Valorile curenților înregistrați sunt redată în tabelul nr.1.

Tabelul nr. 1

Valorile de curent i_p în μA înregistrate pentru curba de etalonare

Nr.crt.	Concentrația (mm l)	$i_p(\mu A)$
1.	0,14	12
2.	0,6	50
3.	1,0	141
4	2,0	300
5.	3,0	430
6.	4,0	584
7.	5,0	680

Din tabel se constată o creștere a curentului cu concentrația, în conformitate cu ecuația lui Ilkovič. Calculând parametrii dreptei celei mai probabile din media curenților înregistrați, coeficientul de corelație indică o corelație excelentă între concentrație și curentul înregistrat pentru concentrații până la 5-6 mm/l, peste aceste valori se observă o abatere de la liniaritate.

Ecuația dreptei obținute este redată prin expresia:

$$C_{Zn^{2+}} = (7,28 \cdot 10^{-3} \pm 2,04 \cdot 10^{-4}) \cdot i_p + (0,02805 \pm 0,2748)$$

$$n = 7 \quad r = 0,9975 \quad S_0 = \pm 0,1638 \cdot 10^{-3}$$

Prin verificarea preciziei și exactității metodei de dozare polarografică a Zn^{2+} , concluzia care se desprinde este că există o eroare relativă cuprinsă între 1-7%, admisă la această concentrație. Din calculul statistic reiese că apar doar erori întâmplătoare și nu sistematice.

Metoda spectrofotometrică de determinare se bazează pe formarea unor complecși colorați în roșu, fotometrabili, între Zn^{2+} - Ditizonă (Difenil-tio-carbazonă), (1-5), respectiv Zn^{2+} - PAN (Piridil-azo-naftol) (5,10,7).

Pentru determinări s-a folosit un spectrofotometru SPECOL 10.

Complecșii Zn-Ditizona și Zn-PAN având lungimi de undă caracteristice, metoda se folosește atât la identificarea cât și la dozarea cantitativă a Zn^{2+} .

În tabelul nr.2 sunt redați parametrii mai importanți pentru acești complecși:

Tabelul nr.2

Parametrii	Ditizona	PAN
pH	5,1-5,5	6,5
λ_{max} ligand	435; 618	480
λ_{max} complex	535	520-570
λ_{max} optim	535	565
timp de stabilitate complex	120'	15'

Dificultate a prezentat stabilirea condițiilor optime de lucru pentru a avea o abatere minimă de la liniaritate, având în vedere factorul deranjant al multor ioni metalici: Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} etc.

Pentru construirea curbei de etalonare, folosind ca reactiv de complexare ditizonă, am încercat mai multe metode de lucru.

O metodă care a dat rezultate a fost cea în care s-a folosit o soluție de $6 \cdot 10^{-4}$ mg/ml Zn^{2+} în soluție de HNO_3 0,001 M, în mediu de tampon acetat cu soluție de ditizonă 0,025 mg/ml în tetraclorură de carbon, excesul de ditizonă a fost spălat cu o soluție de hidroxilamină. Prin fotometrarea față de martor la lungimea de undă de 560 nm am obținut următoarele rezultate (fig.nr.1).

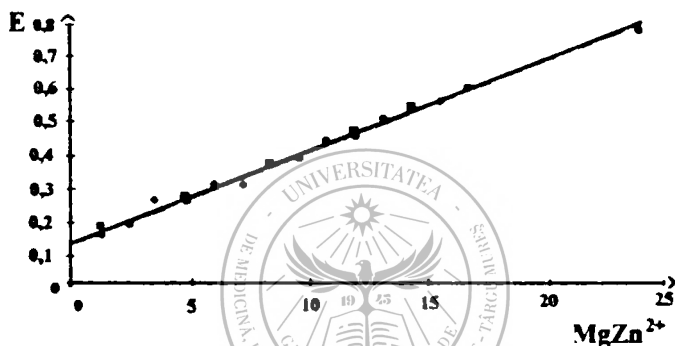


Fig. nr. 1: Curba de etalonare Zn-Ditizona

Din datele experimentale reiese că extincția variază proporțional cu concentrația, pentru domeniul de concentrații ales: însă verificând precizia și exactitatea metodei, se obțin erori mari, metoda nefiind reproductibilă. Erorile sunt sistematice și se datorează în primul rând faptului că este o metodă de extracție, necesitând multe spălări ale stratului organic, micșorând exactitatea metodei. Un alt factor care duce la erori este stabilitatea mare a reacției ditzonei cu alți ioni metalici prezenți chiar și în urme, (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}), de exemplu limita de recunoaștere pentru reacția Pb-Ditizonă este $L_r = 0,04 \mu\text{g}$, iar pentru reacția Zn-Ditizonă $L_r = 0,025 - 0,02 \mu\text{g}$. Deși sunt prevăzute în metodele abordate și complexarea ionilor jenanți, cu KCN sau $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ înlăturarea totală a acestora este greu de realizat.

Metoda spectrofotometrică de dozare a Zn^{2+} cu ditizonă este laborioasă și puțin reproductibilă, de aceea am abordat în continuare metode de dozare cu PAN, indicator complexonometric pentru Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} la pH = 5 - 6. Pentru Zn^{2+} pH-ul optim este 6,1 - 6,5, când se

obține un complex cu absorbție maximă de 565 nm. Construirea curbei de etalonare cu acest indicator se obține extincții proporționale cu concentrația, valorile obținute fiind redată prin curba din fig. nr.2.

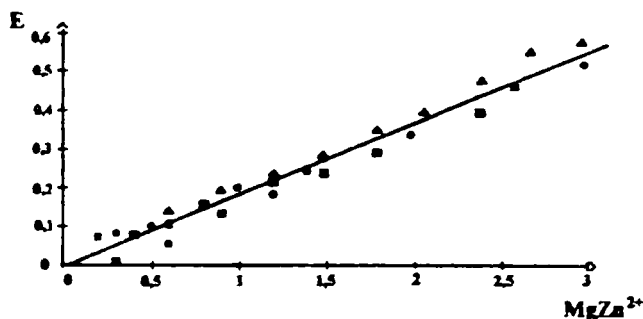


Fig. nr.2: Curba de etalonare Zn-PAN

Calculând ecuația dreptei celei mai probabile din datele experimentale, cât și a coeficientului de corelație se constată o bună liniaritate între concentrație și extincție pe domeniul de concentrații între 2-30 $\mu\text{g/ml}$ Zn^{2+} , ecuația ce redă concentrația în funcție de extincție este:

$$\begin{aligned} \text{C\%Zn}^{2+} &= (5,383 \pm 0,431)E + (-0,046 \pm 0,159) \\ n=10 \quad S_0 &= 0,168 \quad r=0,997 \end{aligned}$$

Am aplicat în continuare metoda la dozarea Zn^{2+} din polifenolații preparați la Facultatea de Farmacie: polifenolat de Morus, polifenolat de Ulmaria și polifenolat de Coryl. Cântărind din fiecare șarjă câte 3 probe, am dezagregat cu HNO_3 și HCl conc. evaporând la sec pe baia de apă; reziduul format a fost reluat cu apă bidistilată și adus cantitativ la 100 ml. Operațiile de dezagregare acidă s-au repetat până la obținerea unui reziduu alb.

Concentrațiile procentuale în Zn^{2+} ale probelor analizate sunt redată în tabelul nr. 3.

Rezultatele obținute prin această metodă sunt reproductibile, cantitatea de Zn^{2+} găsită fiind în concordanță cu conținutul teoretic de Zn^{2+} al soluțiilor de polifenolați preparate în laboratoarele facultății. Rezultatele sunt cuprinse în domeniul de siguranță ales, ceea ce demonstrează că în determinările efectuate au existat numai erori accidentale.

Dozarea spectrofotometrică a Zn^{2+} cu PAN poate fi aplicată cu rezultate bune la determinarea Zn^{2+} din polifenolați.

Tabela nr. 3.

Conținutul în Zn^{2+} al polifenolaților de Zn^{2+} obținuți din diferite plante

Polifenolanul	g probă	Cantitatea de Zn^{2+} mg%
MORUS		0,460
	4,6398	0,456
		0,448
		0,446
	4,6859	0,450
		0,445
		0,458
	4,6587	0,450
		0,448
$n=9 \bar{x}=0,451$		$S_{\bar{x}}=0,005$ $P=95\%$ $t=2,36$ $A=0,451 \pm 2,36 \cdot 0,005$
ULMARIA		0,443
	4,6875	0,438
		0,424
		0,425
	4,6833	0,443
		0,441
		0,441
	4,6990	0,439
		0,426
$n=9 \bar{x}=0,435$		$S_{\bar{x}}=0,007$ $P=95\%$ $t=2,36$ $A=0,435 \pm 2,36 \cdot 0,007$
CORYL		0,862
	4,7261	0,862
		0,848
		0,872
	4,7285	0,858
		0,846
		0,877
	4,7324	0,878
		0,866
$n=9 \bar{x}=0,863$		$S_{\bar{x}}=0,011$ $P=95\%$ $t=2,36$ $A=0,863 \pm 2,36 \cdot 0,011$

Bibliografie

1. Cotrău M., Proca M.: Toxicologie analitică, Editura Medicală, București, 1988, 135;
2. Charlot G.: Les Methodes de la Chimie Analytique, Masson et Cie Ed. Paris, 1966, 978;

3. *Morait Gh., Roman L.*: Chimie analitică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983;
4. *Morait Gh.*: Controlul analitic al medicamentelor, Editura Medicală, București, 1977, 401;
5. *Baloescu C., Stenescu M.*: Metode spectrofotometrice de absorbție aplicate la controlul medicamentelor, Editura Medicală, București, 1975, 35;
6. *Meites L.*: Handbook of analytical chemistry. Mc. Graw Hill Book Company, New York, 1963;
7. *Csedő C. et al.*: Date referitoare la stabilitatea polifenolatului de zinc de origine vegetală. Ses. cadrelor didactice I.M.F. Tg.-Mureș 29 noi. 1986.

ZN²⁺ ASSAYING BY POLAROGRAPHIC AND SPECTROPHOTOMETRIC METHODS

Silvia Dușa, Izabella Fóris, C. Csedő, C. Dușa

Metal polyphenolates of vegetal origin can be used increasingly more widespread in the industry of cosmetics, too. Zinc polyphenolate obtained from a vegetal extract is a brown solution with a characteristic smell, meant to revitalize the epidermis, as according to the latest investigations it is one of the factors applied in acrodermatitis.

Several methods of assaying were made such as: rightangle wave polarographic method, by which the relative errors were 1-7%, spectrophotometric method of assaying with organic reagents such as dithizone and PAN. However, these methods (the first is also a method of extraction) are laborious and less reproducible, the relative errors being 1-10% in case of dithizone, and 1-7% when PAN is used.

Comparing the two methods studied, practical results cause us to recommend the use of the colorimetric method of assaying Zn.

Sosii la redacție: 17 februarie 1993