

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ”
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМЕНІ В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАН УКРАЇНИ

II ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ: ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ» ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ

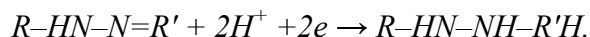


16 травня 2018 р.

м. Житомир

**Житомир
Вид-во ЖДУ ім. І. Франка
2018**

у кварцових кюветах з товщиною поглинального шару 1,0 см. У роботі використовували триелектродну чарунку (індикаторний електрод – ртутний крапельний, електрод порівняння – насичений каломелевий, допоміжний електрод – платиновий). Розчинений кисень усували барботуванням очищеного аргону впродовж 15 хв. 4-[2-(3-Метил-5-оксо-1-феніл-1,5-дигідро-4Н-піразол-4-іліден)-гідразино] - бензенсульфонату натрію (ПГБС) – оранжевий порошок, добре розчинний у воді; необоротно відновлюється в одну стадію у широких межах кислотності середовища (рН 1 – 11). Потенціал піку відновлення лінійно зсувається в катодну область зі зменшенням кислотності середовища з кутовим коефіцієнтом 60 мВ/рН, що вказує на участь одного іону гідрогену на один електрод в катодному процесі. Ймовірний механізм відновлення:



Зі зміною швидкості подачі напруги поляризації в межах 0,4 – 2,4 В/с процес відновлення залишається повністю необоротним при рН 1 – 11, на що вказує відсутність анодних піків. На адсорбційну природу струму вказує кутовий коефіцієнт критерію Семерано $\Delta I_g / \Delta V$, який набуває значень в межах 0,8 – 1,0 за концентрацій ПГБС $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-4}$ М в усьому вищевказаному діапазоні кислотності середовища.

Для реагенту ПГБС характерні два максимуми на електронному спектрі поглинання при $\lambda=248$ нм та $\lambda=390$ нм. Форма спектрів поглинання практично не залежить від кислотності середовища, а різниця у значеннях оптичних густин при 390 нм для концентрації $1,0 \cdot 10^{-5}$ М становить 0,07. Нормовані спектри поглинання вказують, що реагент не утворює таутомерних форм та не полімеризується в концентраційному діапазоні 10^{-5} – 10^{-4} М. Розраховані значення ефективних молярних коефіцієнтів світлопоглинання при рН=5,0 становлять: $\epsilon_{248} = (1,57 \pm 0,06) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ та $\epsilon_{390} = (2,50 \pm 0,08) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

На основі проведених досліджень було встановлені умови кількісного визначення ПГБС за струмом відновлення та за власним світлопоглинанням (межа виявлення $1,5 - 7,0 \times 10^{-7}$ М).

1. Пацай І. Потенціостат для полярографії зі швидкою розгорткою потенціалу / І. Пацай, П. Ридчук, О. Тимошук // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім. – 2017. – Вип. 58., Ч. 1. – С. 219–224.

2. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>.

THE MATHEMATICAL DESCRIPTION FOR THE SUCRALOSE ELECTROCHEMICAL DETERMINATION, ASSISTED BY A NOVEL TRIAZOLIC DERIVATIVE

*Tkach V.V.^{1,2}, Kushnir M.V.¹, Ivanushko Y.G.³, Luganska O.V.⁴,
Parchenko V.V.⁵, Safonov A.A.⁵, Yagodynets P.I.¹*

¹Chernivtsi National University, Ukraine

²Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, Campo Grande, MS, Brazil

³Bukovinian State Medical University, Department of Disaster and Military Medicine, Ukraine

⁴Zaporizhzhya National University, Faculty of Biology, Ukraine

⁵Zaporizhzhya State Medical University, Ukraine

Sucralose [1 – 3] is one of the most used sugar substitutes in the world. It is three times as sweeter as aspartame, twice as sweeter as saccharin and 800 to 1000 times sweeter than the sucrose [4 – 5].

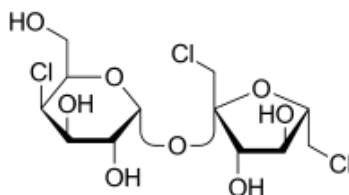


Fig. 1. Sucralose

It has been considered idoneous for use in the USA, in Canada, in Australia and in the European Union [4]. Its chemical composition is related to that of the carbohydrates. But, containing three chlorine atoms, it may present toxic effects like mutagenesis, carcinogenesis, provoke obesity and growth of glycosis levels [3 – 4, 6 – 8]. Moreover, while kept in inappropriate way, it may form dioxines, even more toxic compounds [9]. The sucralose decomposition during baking may lead to the chloropropanoles formation [10]. So, the development of an efficient method for sucralose electrochemical detection is really actual [11 – 14], and the use of electrochemical methods for it would be very interesting.

For now, no direct electrochemical methods for sucralose have been developed, except, HPLC with amperometric pulse [15 – 16]. In order to immobilize sucralose selectively, it would be suitable to modify the electrode with compounds, containing pyridinic nitrogen heteroatoms capable to react selectively with the chloroorganic groups of sucralose.

One of the interesting candidate may be a novel triazolic derivative, containing thiophenic moiety, enhancing its conductivity and even making it capable to polymerize (in certain conditions), obtained previously by our group. It has a capability to immobilize sucralose specifically on the electrode surface and enhance the electrode selectivity and precisity.

Nevertheless, the introduction of new modifiers may confront the problems like:

- the indecision in the modifier mechanism of action;
- the compatibility of the modifier with the analyte;
- the presence of electrochemical instabilities, accompanying the electrochemical oxidation of different compounds, including the electropolymerization processes [17 - 18].

The mentioned problems may only be solved by means of an analysis of a mathematical model, capable to describe adequately the electroanalytical system. By modeling it is also capable compare the behavior of this system with that for the similar ones without any experimental essay.

So, the goal of this work is the mechanistic theoretic analysis of the possibility of sucralose overoxidized-polypyrrol-assisted electrochemical quantification. In order to achieve it, we realize the specific goals:

- suggestion of the mechanism of the immobilization and electroanalytical reaction, leading to the appearance of analytical signal;
- development of the balance equation mathematical model, correspondent to the electroanalytical system;
- analysis and interpretation of the model in terms of the electroanalytical use of the system;
- the seek for the possibility of electrochemical instabilities and for the factor, causing them;
- the comparison of the mentioned system's behavior with the similar ones [19 - 21].

The sucralose immobilization on the triazolic compound may be represented on a Fig. 1.

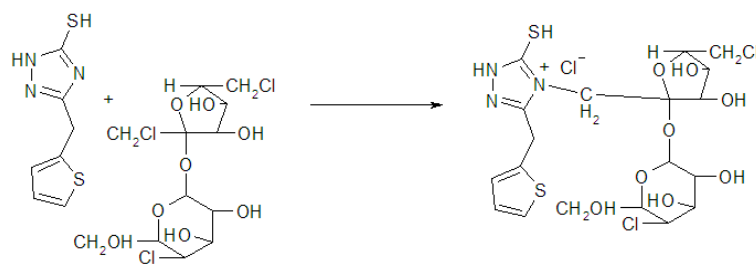


Fig. 1. Sucralose immobilization on a triazolic compound

The quaternary salt formed during the immobilization will be more conductive, providing more efficiency in sucralose electrochemical determination and more rapid electrochemical stage.

For galvanostatic mode, the system will be described by a trivariant system with the variables:

c – sucralose concentration in the pre-surface layer;

θ – the quaternary salt coverage degree;

q – the anode charge density.

To simplify the modeling, we suppose that the reactor is intensively stirred, so we can neglect the convection flow. Also we assume that the background electrolyte is in excess, so we can neglect

the migration flow. The diffusion layer is supposed to be of a constant thickness, equal to δ , and the concentration profile in it is supposed to be linear.

It is possible to show that the behavior of this system may be described by the classical bivariate equation set, described as:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c_0 - c) - r_1 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 - r_2) \\ \frac{dq}{dt} = i - i_F \end{cases} \quad (1)$$

In which D is the diffusion coefficient, c_0 is its bulk concentration, G is the adduct maximal surface concentration, r_1 , and r_2 are the reaction rates, i_F is the Faraday current.

From the theoretical investigation of the possibility of the sucralose electrochemical detection, assisted by a triazolic derivative, it is possible to conclude that:

- The triazolic may serve as an excellent modifier for sucralose quantification, immobilizing it selectively. The immobilization makes the compound more conductive and more sensitive to sucralose presence. The stable steady-state is maintained easily, and the system is electroanalytically efficient;

- Depending on the electrode size and on analyte concentration, the process may be diffusion- or reaction-controlled;

- The oscillatory behavior in this system is possible, being caused by DEL influences of the electrochemical and chemical reactions;

- The monotonic instability in this system is also possible, being caused by the equality of the destabilizing influences in DEL to the stabilizing ones.

1. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sucralose#section=Top>, acesso aos 29 de março de 2017

2. <https://www.fda.gov/ohrms/dockets/98fr/040398a.pdf>, acesso aos 29 de março de 2017

3. S. Schiffman, K. I. Rother, J. Toxicol. Environm. Health. B. Crit. Rev., 16(2013), 399

4. <http://foodconstrued.com/2015/07/sucralose>, acesso aos 29 de março de 2017

5. Dr. Edward Group III, Health Begins in the Colon, GCHHealth, Houston, Texas, 2007

6. M.Y. Pepino, C.D. Tiedmann, B. W. Patterman *et al.*, Diab. Care., 28(2014), 2530

7. M.B. Abou-Donia, E.M. El-Masry, A.A. Abdel-Rahman *et al.*, J. Toxicol. Envi. Health A., 71(2008), 1415

8. L. Hou, X. Zhang, D. Wang, A. Baccarelli, Int. J. Epidemiol. 41(2012), 79

9. Sh. Dong, G. Liu, J. Hu, M. Zheng, Sci. Rep., 3(2013), ID: 2946

10. A. Rahn, V. A. Yaylayan, Food Chem., 118(2010), 56

11. L.Y. Chen, Y.P. Liu, X.Q. Ran, C.J. Sun, Sichuan Da Xue Xue Bao Yi Xue Ban, 45(2014), 836, artigo publicado em chinês

12. W. Yan, N. Wang, P. Zhang *et al.*, Food Chem., 204(2016), 358

13. Y. Lee, B. Do, G. Lee *et al.*, Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 17(2017), 1

14. I. Ferrer, J.A. Zwiengenbaum, E. M. Thurman, Anal. Chem., 85(2013), 9581

15. V.P. Hanco, J.S. Rohrer, J. Agric. Food Chem., 14(2004), 4375

16. C. Corradini, A. Cavazza, Ch. Bernardi, Int J. Carbohydrate Chem., 2012(2012),

17. Lemos Castagno K.R., "Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100", Tés. D. Sc. UFRGS., Porto Alegre, 2007

18. Das, N.R. Agrawal, S.K. Gupta, R.P. Rastogi, J. Phys. Chem, 113(2009), 5296 – 5301

19. V. V. Tkach, B. Kumara Swamy, R. Ojani *et al.*, Orbital Elec. J. Chem., 7(2015), 1

20. V. V. Tkach, Ya. G. Ivanushko, S.M. Lukanova *et al.*, Appl. J. Environm. Eng. Sci, 3(2017), 52

21. V.V. Tkach, Y.G. Ivanushko, L.V. Romaniv *et al.*, Anal. Bioanal. Electrochem., 8(2016), 1044