

КОСВЕННОЕ ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА

А. С. Сергеева, Н. Д. Щепина

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»

Поступила в редакцию 15.11.2019 г.

Аннотация. Предложена новая аналитическая форма для косвенного экстракционно-атомно-абсорбционного определения тетрациклина – комплексное соединение тетрациклина (Тс) с магнием(II) состава Mg_2Tc .

Косвенный экстракционно-атомно-абсорбционный метод определения тетрациклина заключается в связывании ионов тетрациклина в стабильное комплексное соединение в стехиометрическом соотношении с так называемым металлом-индикатором (магний(II)), выделении и концентрировании комплексного соединения, измерении концентрации металла-индикатора и последующем расчете концентрации аналита по найденной концентрации металла-индикатора.

Спектрофотометрическим методом исследованы оптимальные условия образования комплекса Mg_2Tc . Установлены оптимальные условия для экстракционного извлечения стабильного комплексного соединения тетрациклина с магнием(II) состава Mg_2Tc : кислотность среды в диапазоне $pH = 7.6 - 7.8$, соотношение концентраций тетрациклина (Тс) и магния(II) – 1:50. Время образования хелатного комплекса Mg_2Tc – 12 мин. Обнаружено, что предложенная аналитическая форма обеспечивает лучшую селективность при определении тетрациклина.

Изучены экстракционные системы для выделения и концентрирования комплексного соединения тетрациклина с магнием(II) (Mg_2Tc). Исследовано экстракционное извлечение комплексного соединения тетрациклина с магнием(II) состава Mg_2Tc различными органическими растворителями (спирты, сложные эфиры, кетоны). Установлено, что максимальный фактор извлечения комплекса состава Mg_2Tc ($R = 98\%$) достигается при использовании в качестве экстрагентов этилацетата и 3-метилбутан-1-ола.

Оптимизированы условия атомно-абсорбционного определения концентрации магния в экстрактах. Изучено влияние состава экстракта и продуктов деструкции органических экстрактов комплекса Mg_2Tc на основе этилацетата и изоамилового спирта на пламенное атомно-абсорбционное определение магния(II).

Исследованы аналитические возможности косвенного экстракционно-атомно-абсорбционного определения содержания тетрациклина в меде. Разработана косвенная экстракционно-атомно-абсорбционная методика определения тетрациклина в меде, альтернативная известным методикам. Новая методика позволяет расширить число методов определения тетрациклина, обеспечивает более низкий предел обнаружения и более экологична. Предел обнаружения составляет $C_{min} = 5$ мкг/кг, относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 0.07; продолжительность анализа – 35 мин.

Ключевые слова: косвенное определение, пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, спектрофотометрия, экстракция, тетрациклин.

Большое количество работ, посвященных анализу тетрациклина, свидетельствует о неугасаемом интересе и актуальности данной проблемы. Вероятно за счет своей дешевизны и доступности антибиотики тетрациклинового ряда широко применяются в пищевой промышленности, в животноводстве и ветеринарии. Данные Роспотребнадзора [1] свидетельствуют, что большая часть пищевых продуктов загрязнена остаточными количествами антибиотиков тетрациклинового ряда.

В литературе описано большое количество методик определения антибиотиков с использованием методов – ВЭЖХ-МС [2], капиллярный зонный электрофорез [3], иммунохимический [4-8], флуоресцентный [9-11], хемиллюминесцентный [12], вольтамперометрия [13-15], ионометрия [16]. В обзоре [17] подробно рассмотрены преимущества и недостатки этих методов, в связи с этим разработка альтернативных методик определения тетрациклина, не утратила свою актуальность.

Атомно-абсорбционный метод анализа точный, экспрессный, большая часть аналитических

лабораторий оснащена атомно-абсорбционными спектрофотометрами, однако в классическом варианте в основном используется для определения металлов.

Для определения органических веществ используют косвенный метод, суть которого состоит в том, что определяемое вещество (аналит) или элемент связывается в комплексное соединение в стехиометрическом соотношении с так называемым металлом-индикатором, по которому определяют концентрацию аналита атомно-абсорбционным методом.

Известно, что тетрациклин способен образовывать хелатные комплексы с катионами различных металлов (Fe(II), Al(III), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Mg(II) и т.д.). Исходя из метрологических характеристик и особенностей атомно-абсорбционного определения этих элементов в качестве металла-индикатора нами был выбран магний(II). Чувствительность определения магния(II) одна из самых высоких – при использовании пламенного атомизатора характеристическая концентрация и предел обнаружения (в мкг/см³), $C_x = 0.007$, $C_{обн.} = 0.0001$ соответственно [18].

В литературе описано [19, 20], что в зависимости от выбранных условий эксперимента, тетрациклин с магнием(II) могут образовывать комплексы состава MgTc, Mg₂Tc. С точки зрения амплификационного эффекта в качестве аналитической формы для косвенного атомно-абсорбционного метода предпочтительным является соединение состава Mg₂Tc – чувствительность определения тетрациклина улучшается в два раза.

Целью данной работы являлось исследование аналитических возможностей косвенного атомно-абсорбционного метода определения тетрациклина по магнию(II) и разработка экстракционно-атомно-абсорбционной методики определения содержания тетрациклина в мёде с улучшенными метрологическими характеристиками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. и выше. Исходный раствор магния(II) (1.000 мг/см³) готовили растворением точной навески магния сернокислого 7-водного массой 10.1400 г в воде, содержащей 1 см³ раствора серной кислоты концентрации $C(\frac{1}{2} H_2SO_4) = 1$ М и разбавляли объем раствора водой до 1 дм³.

Растворы соляной кислоты с концентрацией 0.1 М, натрия тетраборнокислого 10-водного бу-

ферного раствора с концентрацией 0.01 М рН = 9.18, цитратного буферного раствора концентрацией 0.01 М рН = 6.4-6.9 готовили из соответствующих стандарт-титров.

Использовали стандартный образец тетрациклина гидрохлорида («Fluka», Германия). Исходные растворы с концентрацией 10 мкг/см³ готовили растворением навески препарата в 0.001 М растворе соляной кислоты.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-2000, атомно-абсорбционные – спектрофотометре «Сатурн-3» на резонансной длине волны 285.2 нм при ширине щели монохроматора 0.7 нм с использованием стехиометрического пламени ацетилен-воздух. Кислотность растворов контролировали универсальным иономером ЭВ-74 со стеклянным электродом ЭСУ 6307 ТУ 25.05.2234-77 и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ 1 МЗ.

Исследование влияния кислотности среды на образование хелатного комплекса тетрациклина с магнием(II) проводили спектрофотометрическим методом в диапазоне рН 3.4-9.5 (рН = 3.4-6.9 устанавливали добавлением цитратного буферного раствора, рН = 7.0-9.5 – добавлением боратного буферного раствора). Оптическую плотность раствора измеряли относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме раствора магния.

Состав комплексных соединений тетрациклина с магнием(II), образующихся в различных диапазонах рН, исследовали методом элементного анализа по следующей методике. Хелат тетрациклина с магнием(II) выделяли экстрагированием этилацетатом при исследуемом значении рН. Органический слой переносили в термостойкий стакан, испаряли на электроплитке растворитель, выпаривали до влажных солей. Остаток растворяли в 1 см³ концентрированной азотной кислоты, количественно переносили в градуированные пробирки. Концентрацию магния(II) определяли пламенным атомно-абсорбционным методом. Затем рассчитывали массовую долю магния(II) в комплексе.

Исследование влияния концентрации Mg²⁺ на образование комплексного соединения тетрациклина с магнием(II) состава Mg₂Tc проводили спектрофотометрическим методом.

Раствор, содержащий комплексное соединение Mg₂Tc, готовили следующим образом: в колбу вместимостью 50 см³ вносили 2 см³ раствора тетрациклина с концентрацией $2.0570 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и

аликвоты стандартного раствора магния(II) с концентрацией 1 мг/см³ так, чтобы молярное соотношение Тс:Mg составляло 1:1, 1:2, 1:10, 1:50, 1:100, соответственно. Диапазон pH 7.6-7.8 устанавливали добавлением боратного буферного раствора.

Для отделения исследуемого комплексного соединения тетрациклина с магнием (II) (Mg₂Tc) от избытка магния(II) и концентрирования определяемого элемента использовали экстракцию.

В делительную воронку вместимостью 50 см³ вносили 2 см³ раствора тетрациклина с концентрацией 2.0570·10⁻³ моль/дм³ и 5 см³ стандартного раствора магния с концентрацией 1 мг/см³. Диапазон pH 7.6 - 7.8 устанавливали добавлением боратного буферного раствора. Выдерживали 12 минут для установления равновесия. Измеряли равновесное значение pH с использованием иономера ИВ-160М (стеклянный и хлорсеребряный электроды). Прибавляли 10 см³ органического растворителя (изопропиловый спирт, изоамиловый спирт, этилацетат, бутилацетат, метилэтилкетон, циклогексанон). В случае изопропанола, этилацетата и метилэтилкетона дополнительно для полноты разделения фаз прибавляли сульфат аммония в качестве высаливателя. Проводили экстракцию в течение 5 минут, оставляли на 10 - 15 минут для полного расслоения фаз. Степень извлечения комплексного соединения тетрациклина с магнием в органическую фазу определяли спектрофотометрическим методом.

Косвенное атомно-абсорбционное определение проводили по следующему алгоритму:

Связывали тетрациклин в хелатный комплекс с магнием(II) в области pH = 7.6 - 7.8 в присутствии боратного буферного раствора в соотношении Тс:Mg²⁺ = 1:2.

Выделяли и концентрировали хелатный комплекс тетрациклина с магнием(II) с помощью экстракции.

Концентрацию магния(II) определяли атомно-абсорбционным методом после реэкстракции в пламени ацетилен-воздух.

Исследование влияния продуктов деструкции органических экстрактов комплекса Mg₂Tc на основе этилацетата и изоамилового спирта на аналитический сигнал магния проводили следующим образом. Органический слой полученных экстрактов переносили в термостойкий стакан, осторожно испаряли на электроплитке. Сухой остаток растворяли в 1 см³ концентрированной азотной кислоты с добавлением дистиллированной воды, кипятили 3 минуты. К продуктам деструктата добавляли стандартный раствор Mg²⁺ с конечной концентрацией 100 мкг/см³. Определение концентрации магния проводили по градуировочному графику.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В спектре поглощения водного раствора тетрациклина (рис. 1) при pH = 6.4 наблюдается три максимума при $\lambda_1 = 200.7$ нм, $\lambda_2 = 276.6$ нм и $\lambda_3 = 359.7$ нм. При pH = 6.4 водного раствора комплекса тетрациклина с магнием(II) наблюдается 2 выраженных максимума при $\lambda_1 = 234.5$ нм и $\lambda_2 = 388.7$ нм.

Видно (рис. 1а, 1б), что исчезновение пика при $\lambda_{\max} = 276.60$ и смещение пика с $\lambda = 200.68$ нм на $\lambda = 234.50$ нм, свидетельствует об образовании комплекса.

Одним из основных факторов, влияющих на процесс комплексообразования, является pH раствора.

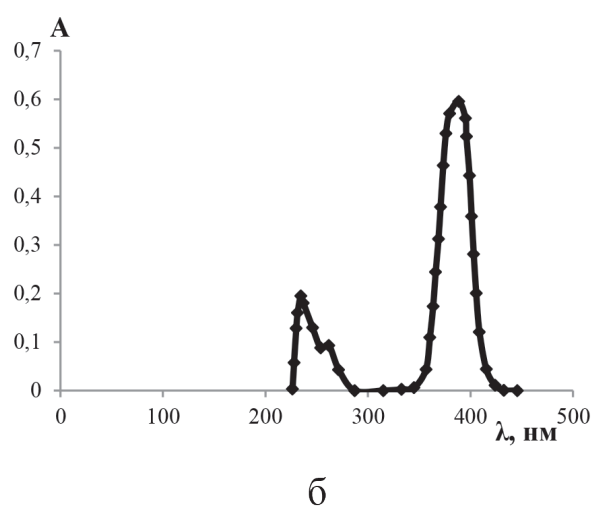
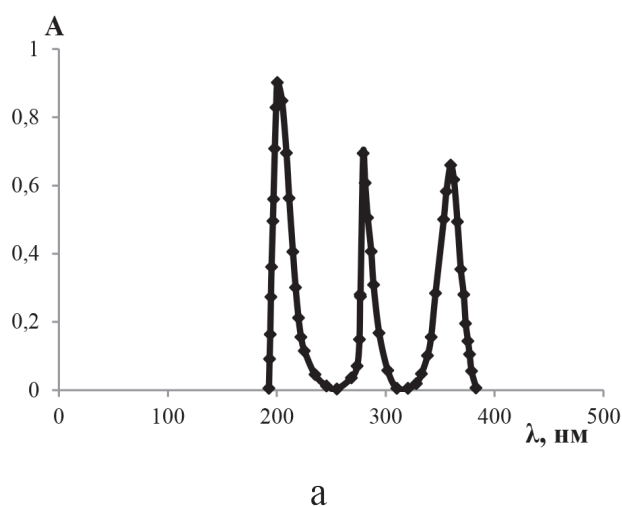


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора тетрациклина (а) и тетрациклина с магнием (б) при pH = 6.4

На рисунке 2 представлены спектры поглощения растворов, содержащих тетрациклин и избыток ионов магния(II) при pH = 3.44 и 7.6.

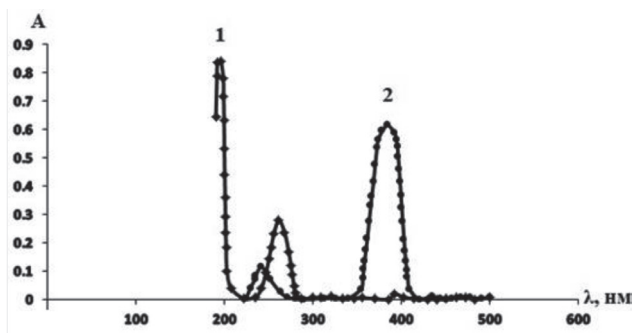


Рис. 2. Спектры поглощения комплекса тетрациклина с магнием (II) 1 (pH = 3.44) и 2 (pH = 7.6)

Видно (рис. 2), что различный характер спектров поглощения при различных значениях pH – максимумы на кривой 1 – $\lambda_1 = 196.4$ нм и $\lambda_2 = 262.8$ нм и кривой 2 – $\lambda = 383 - 385$ нм свидетельствуют о различных составах комплексных соединений. Методом элементного анализа было установлено, что при pH = 3.44 образуется комплекс тетрациклина с магнием состава 1:1 (MgTc), а при pH = 7.6 состава 1:2 (Mg₂Tc).

Оптимальное значение pH, соответствующее максимальному выходу комплекса состава Mg₂Tc устанавливали по графику зависимости A (абсорбционности) от pH при оптимальной длине волны $\lambda_{max} = 385$ нм (рис. 3)

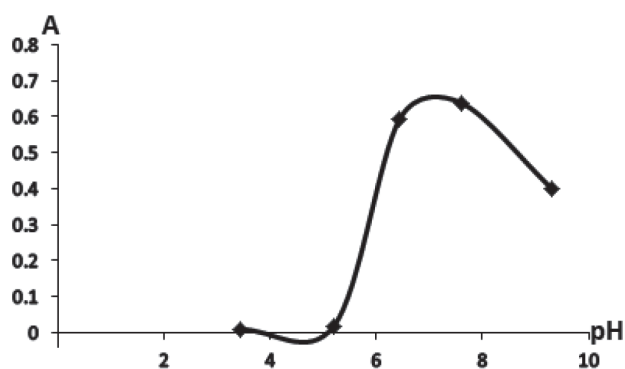


Рис. 3. Влияние pH на абсорбционность комплексного соединения тетрациклина с магнием (1:2) при $\lambda_{max} = 385$ нм

Видно (рис. 3), что максимальное светопоглощение, т.е. максимальный выход комплексного соединения тетрациклина с магнием состава Mg₂Tc наблюдается при pH = 7.6-7.8.

На рисунке 4 представлены результаты исследования влияния концентрации Mg²⁺ на образование комплексного соединения состава Mg₂Tc при

pH = 7.6. Видно, что максимальное поглощение наблюдается при молярном соотношении Tc:Mg²⁺ = 1:50 и более. Время образования комплекса – 12 минут.

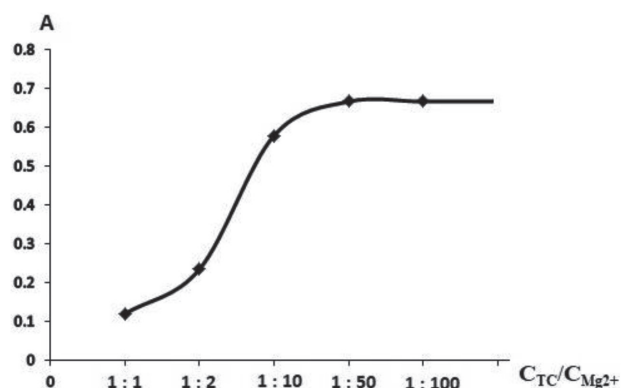


Рис. 4. Влияние соотношения Tc:Mg²⁺ на поглощение комплексного соединения при $\lambda = 384$ нм, pH = 7.6

Для отделения исследуемого комплексного соединения тетрациклина с магнием от избытка магния(II) и концентрирования определяемого элемента использовали экстракцию.

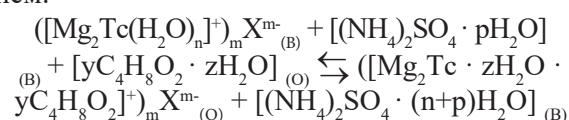
В качестве экстрагентов были исследованы растворители различной природы: спирты (изопропиловый, изоамиловый), сложные эфиры (этилацетат, бутилацетат), кетоны (метилэтилкетон, циклогексанон). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1
Степень экстракции комплексного соединения тетрациклина с магнием органическими растворителями

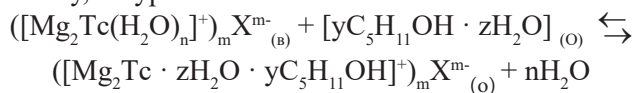
Органический растворитель	Степень извлечения R, %
Изопропиловый спирт	86
Изоамиловый спирт	98
Этилацетат	98
Бутилацетат	62
Циклогексанон	91
Метилэтилкетон	69

Видно (табл. 1), что степень извлечения комплексного соединения тетрациклина с магнием спиртами и кетонами возрастает при увеличении числа атомов углерода в спирте, однако наилучшими экстрагентами являются этилацетат и изоамиловый спирт (R = 98%).

Экстракция хелатного комплекса Mg₂Tc этилацетатом в присутствии высаливателя – сульфата аммония, проходит по гидратно-сольватному механизму, который можно представить уравнением:



Экстракция Mg_2Tc изоамиловым спиртом, также проходит по гидратно-сольватному механизму, по уравнению:



где $Tc = C_{22}H_{24}N_2O_8$, $X = Cl^-$

На модельных экстрактах было исследовано влияние состава экстракта на атомно-абсорбционное определение магния. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние органических растворителей на сигнал магния в модельном растворе

Объект	$\Delta A = \frac{A_{Mg \text{ в орг. р-ле}} - A_{хол}}{A_{Mg \text{ в воде}}}$
Экстракт на основе этилацетата	0.8
Экстракт на основе изоамилового спирта	0.6
Экстракт после деструкции	1.0

Видно (табл. 2), что продукты деструкции экстрактов комплексного соединения Mg_2Tc не оказывают депрессирующего воздействия на абсорбционность магния, в то время как органические растворители снижают её.

На основе проведенных исследований была разработана методика косвенного атомно-абсорбционного определения тетрациклина в меде.

МЕТОДИКА КОСВЕННОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА В МЕДЕ

Отбор проб мёда проводят по ГОСТ 19792-2017 [21]. Закристаллизованный мед размягчают на водяной бане и продавливают металлическим шпателем с длиной рабочей поверхности не менее 20 мм через сито. Крупные механические частицы удаляют вручную.

Взвешивают (10.00 ± 0.001) г подготовленного меда, в стеклянной виале вместимостью 80 см³. Добавляют 40.00 см³ цитратного буфера с рН = 4.4 и тщательно завинчивают крышку виалы. Виалу помещают в ультразвуковую ванну на 5 мин. Затем раствор интенсивно перемешивают на шейкере в течение 2 мин. Далее вносят аликвоту стандартного раствора магния с тем, чтобы конечная концентрация магния (II) в растворе составляла 0.05 мкг/см³ для образования комплексного соединения с тетрациклином, добавляют 0.1 М раствор NaOH до рН 7.6-7.8 (контроль по рН-метру). Полученный раствор оставляют на 15 минут для образования комплексного соединения тетрациклина с магнием (II). Далее в делитель-

ной воронке смешивают полученный раствор с 5 см³ изоамилового спирта, экстрагируют 5 мин и оставляют на 10 мин для полного разделения. Органическую фазу переносят в термостойкий стакан, выпаривают до влажных солей, прибавляют 1 см³ концентрированной азотной кислоты и 10 см³ дистиллированной воды, выпаривают наполовину. Полученный раствор количественно переносят в пробирку на 10 см³ и разбавляют раствор до метки дистиллированной водой.

Параллельно готовят холостой опыт, с использованием всех применяемых реактивов для контроля их чистоты.

Проверку правильности результатов определения тетрациклина в меде проводят методом введено-найденно. Результаты определения тетрациклина в образцах меда представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты определения содержания тетрациклина в меде ($n = 5$; $P = 0.95$).

Объект исследования	Введено тетрациклина, мкг/кг	Найдено $\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$, мкг/кг	S_r
Мед гречишный фермерский	20	19 ± 2	0.07
Мед цветочный фермерский	20	19 ± 2	0.07

Видно (табл. 3), что введенное количество тетрациклина лежит в найденном доверительном интервале. Содержание тетрациклина в образцах меда не превышает ПДК (ПДК < 0.01 мг/кг [22]).

Предел обнаружения разработанной методики 5 мкг/кг, $S_r = 0.07$. Время определения 35 минут. По сравнению со стандартной методикой определения тетрациклина в пищевых продуктах на основе метода ВЭЖХ-МС [23], методика более экологична, существенно отличается по себестоимости. Разработанная методика может быть использована для предварительного анализа, поскольку из-за высокой стоимости оборудования и расходных материалов метод ВЭЖХ-МС не всегда доступен для предприятий пищевой промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для косвенного атомно-абсорбционного определения антибиотика тетрациклина в меде предложена новая аналитическая форма – комплексное соединение тетрациклина (Тс) с магнием(II) состава Mg_2Tc , которое образуется при рН = 7.6 - 7.8 при 50-кратном избытке магния. Комплексное соединение практически полностью извлека-

ется этилацетатом или изоамиловым спиртом ($R = 98\%$). Определение содержания тетрациклина проводят в растворе после термодеструкции экстракта пламенным атомно-абсорбционным методом по металлу-индикатору магнию. Разработана новая, альтернативная, косвенная экстракционно-атомно-абсорбционная методика определения тетрациклина в мёде, которая позволяет расширить арсенал методов определения тетрациклина. Предел обнаружения $C_{\min} = 5$ мкг/кг, и $S_r = 0.07$, время определения 35 минут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. http://rospotrebнадзор.ru/about/info/news/news_details.php?ELEMENT_ID=9628&phrase_id=1468607 (дата обращения: 12.11.2019)
2. Gavilán R.E., Nebot C., Veiga-Gómez M., Roca-Saavedra P., Vazquez Belda B., Franco C. M., Cepeda A. // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2016. Vol. 2016, pp.1-8. DOI: 10.1155/2016/1202954.
3. Ma T.Y., Vickroy T.W., Shien J.-H. // *Electrophoresis*. 2012. Vol. 33, pp. 1679-1682. DOI: 10.1002/elps.201100485.
4. Liu B., Zhang B., Chen G., Tang D. // *Microchimica Acta*. 2014. Vol. 181, pp. 257-262. DOI: 10.1007/s00604-013-1096-2.
5. Jiao S.N., Liu J., Zhang Y.F., Zhao G.X., Wang J.P. // *Food and Agricultural Immunology*, 2012, Vol. 23, pp. 273-287. DOI: 10.1080/09540105.2011.624175.
6. Wang S., Yong W., Liu J., Zhang L., Chen Q., Dong Y. // *Biosensors and Bioelectronics*. 2014. Vol. 57, pp. 192-198. DOI: 10.1016/j.bios.2014.02.032
7. Que X., Chen X., Fu L., Lai W., Zhuang J., Chen G., Tang D. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013. Vol. 704, pp. 111-117. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.06.023
8. Al-Mazeedi H.M., Abbas A.B., Alomirah H.F., Al-Jouhar W.Y., Al-Muftly S.A., Ezzelregal M.M., Al-Owaish R.A. // *Food Additives and Contaminants*. 2010. Vol. 27, pp. 291-301. DOI: 10.1080/19440040903331027.
9. Tan H., Chen Y. // *Sensors and Actuators B*. 2012. Vol. 173. pp. 262-267. DOI: 10.1016/j.snb.2012.06.090.
10. Yang X., Luo Y., Zhu S., Feng Y., Zhuo Y., Dou Y. // *Biosensors and Bioelectronics*. 2014. Vol. 56, pp. 6-11. DOI: 10.1016/j.bios.2013.12.064.
11. Leng F., Zhao X. J., Wang J., Li Y.F. // *Talanta*. 2013. Vol. 107, pp. 396-401. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.01.039.
12. Imani-Nabiyyi A., Sorouraddin M.H., Amjadi M., Naseri A. // *Journal of Luminescence*. 2014. Vol. 151. pp. 57-65. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.01.075
13. Gholivand M.B., Khani H. // *Electroanalysis*. 2013. Vol. 25, pp. 461-467. DOI: 10.1002/elan.201200300.
14. Calixto C.M.F., Cervini P., Cavalheiro É.T.G. // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2012. Vol. 23, pp. 938-943. DOI: 10.1590/S0103-50532012000500020.
15. Gan T., Shi Z., Sun J., Liu Y. // *Talanta*. 2014. Vol. 121, pp. 187-193. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.01.002.
16. Moreira F. T. C., Kamel A. H., Guerreiro J. R. L., Sales M.G.F. // *Biosensors and Bioelectronics*. 2010. Vol. 26, pp. 566-574. DOI: 10.1016/j.bios.2010.07.036.
17. Бельтюкова С.В., Ливенцова Е.О. // *Методы и объекты химического анализа*. 2013. Т.8. № 1. С. 4-13.
18. Хавезов И. Атомно-абсорбционный анализ. Ленинград, Химия, 1983, 144 с.
19. Newman E.C., Frank C.W. // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 1976. Vol. 65, pp. 1728-1732.
20. Wessels J. M., Ford W. E., Szymczak W., Schneider S. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. Vol. 102, pp. 9323-9331.
21. ГОСТ 19792-2017. Мед натуральный. Технические условия, Введ. 2019-01-01, М.: Стандартинформ, 2017, 16 с.
22. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов: Сан-ПиН 2.3.2.1078-01, Введ. 2002-07-01, М.: Изд-во стандартов, 2010.
23. ГОСТ Р 53601-2009. Национальный стандарт российской федерации продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания антибиотиков тетрациклиновой группы с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором, Введ. 2011-01-01, М.: Стандартинформ, 2010, 22 с.

Сергеева А. С., Щепина Н. Д.

Донецкий национальный университет

*Сергеева А.С., аспирант кафедры аналитической химии

E-mail: anastasia-sergeeva1995@mail.ru

Donetsk National University

*Sergeeva A. S., postgraduate student, department of analytical chemistry

E-mail: anastasia-sergeeva1995@mail.ru

Щепина Н.Д., кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии,

E-mail: shnatalina@mail.ru

Shchepina N. D., PhD. (chemistry), associate professor, department of analytical chemistry,

E-mail: shnatalina@mail.ru

DETERMINATION OF TETRACYCLINE BY INDIRECT EXTRACTION-ATOMIC-ABSORPTION SPECTROMETRY

A. S. Sergeeva, N. D. Shchepina

Donetsk National University

Abstract. This article introduces the new analytical form for indirect extraction-atomic absorption determination of tetracycline – the magnesium(II)-tetracycline (Tc) (2:1) complex (Mg_2Tc) – which was theoretically substantiated and tested. There were examined optimal conditions for the formation and extraction of the proposed complex compound.

An indirect extraction-atomic-absorption method for determining tetracycline based on binding tetracycline ions with the so-called marker metal (magnesium (II)) in a stoichiometric ratio into a stable complex compound, extraction and concentrating the complex compound, measuring the concentration of the marker metal, and subsequent calculations for determining the concentration of the analyte based on concentration of the marker metal.

The conditions for the formation of the Mg_2Tc complex were scrutinized by a spectrophotometric method. There were identified the optimal conditions for the extraction of a complex compound of Mg_2Tc , which include the following: the acidic conditions within the pH range = 7.6 - 7.8; the concentration ratios of tetracycline (Tc) and magnesium(II) – 1:50. The formation time of the Mg_2Tc chelate complex is 12 minutes.

The extraction of a complex compound of Mg_2Tc composition with various organic solvents (alcohols, esters, ketones) was investigated. It was found that the maximum extraction factor of the Mg_2Tc complex ($R = 98\%$) is under the usage of ethyl acetate and 3-methylbutane-1-ol as extractants.

The interfering factors and optimal conditions for the atomic-absorption determination of marker element (magnesium(II)) were investigated. The method for the determination of tetracycline in honey by indirect flame atomic absorption was developed. This new alternative method makes it possible to expand number of methods for the determination of tetracycline. The limit of detection is 5 $\mu g/kg$, the relative standard deviation does not exceed 0.07, the analysis duration is 35 minutes.

Keywords: indirect determination, flame atomic absorption spectrometry, spectrophotometry, extraction, tetracycline.

REFERENCES

1. http://rospotrebнадзор.ru/about/info/news/news_details.php?ELEMENT_ID=9628&sphrase_id=1468607 (accessed: 12.11.2019)
2. Gavilán R.E., Nebot C., Veiga-Gómez M., Roca-Saavedra P., Vazquez Belda B., Franco C. M., Cepeda A., Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2016, Vol. 2016, pp. 1-8. DOI: 10.1155/2016/1202954.
3. Ma T.Y., Vickroy T.W., Shien J.-H., Electrophoresis, 2012, Vol. 33, pp. 1679-1682. DOI: 10.1002/elps.201100485.
4. Liu B., Zhang B., Chen G., Tang D., Microchimica Acta, 2014, Vol. 181, pp. 257-262. DOI: 10.1007/s00604-013-1096-2.
5. Jiao S.N., Liu J., Zhang Y.F., Zhao G.X., Wang J.P., Food and Agricultural Immunology, 2012, Vol. 23, pp. 273-287. DOI: 10.1080/09540105.2011.624175.
6. Wang S., Yong W., Liu J., Zhang L., Chen Q., Dong Y., Biosensors and Bioelectronics, 2014, Vol. 57, pp. 192-198. DOI: 10.1016/j.bios.2014.02.032
7. Que X., Chen X., Fu L., Lai W., Zhuang J., Chen G., Tang D., Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, Vol. 704, pp. 111-117. DOI:

10.1016/j.jelechem.2013.06.023

8. Al-Mazeedi H.M., Abbas A.B., Alomirah H.F., Al-Jouhar W.Y., Al-Mufti S.A., Ezzelregal M.M., Al-Owaish R.A., Food Additives and Contaminants, 2010, Vol. 27, pp. 291-301. DOI: 10.1080/19440040903331027.

9. Tan H., Chen Y., Sensors and Actuators B, 2012, Vol. 173, pp. 262-267. DOI: 10.1016/j.snb.2012.06.090.

10. Yang X., Luo Y., Zhu S., Feng Y., Zhuo Y., Dou Y., Biosensors and Bioelectronics, 2014, Vol. 56, pp. 6-11. DOI: 10.1016/j.bios.2013.12.064.

11. Leng F., Zhao X. J., Wang J., Li Y.F., Talanta, 2013, Vol. 107, pp. 396-401. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.01.039.

12. Imani-Nabiyyi A., Sorouraddin M.H., Amjadi M., Naseri A., Journal of Luminescence, 2014, Vol. 151, pp. 57-65. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.01.075

13. Gholivand M.B., Khani H., Electroanalysis, 2013, Vol. 25, pp. 461-467. DOI: 10.1002/elan.201200300.

14. Calixto C.M.F., Cervini P., Cavaleiro É.T.G., Journal of the Brazilian Chemical Society, 2012, Vol. 23, pp. 938-943. DOI: 10.1590/S0103-50532012000500020.

15. Gan T., Shi Z., Sun J., Liu Y., Talanta, 2014, Vol. 121, pp. 187-193. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.01.002.

16. Moreira F. T. C., Kamel A. H., Guerreiro J. R. L., Sales M.G.F., Biosensors and Bioelectronics,

2010, Vol. 26, pp. 566-574. DOI: 10.1016/j.bios.2010.07.036.

17. Beltyukova S.V., Liventsova E.O., Methods and Objects of Chemical Analysis, 2013, Vol. 8(1), pp. 4-13.

18. Havezov I. Atomno-absorbicijonnyj analiz. Leningrad, Himija, 1983, 144 p.

19. Newman E.C., Frank C.W., Journal of Pharmaceutical Sciences, 1976, Vol. 65, pp. 1728-1732.

20. Wessels J.M., Ford W.E., Szymczak W., Schneider S., The Journal of Physical Chemistry B, 1998, Vol. 102, pp. 9323-9331.

21. GOST 19792-2017. Med natural'nyj. Tehnicheskie uslovija, Vved. 2019-01-01, M.: Standartinform, 2017, 16 p.

22. Gigienicheskie trebovanija bezopasnosti i pishhevoj cennosti pishhevyh produktov: SanPiN 2.3.2.1078-01, Vved. 2002-07-01, M.: Izdvo standartov, 2010.

23. GOST R 53601-2009. Nacional'nyj standart rossijskoj federacii produkty pishchevye, prodovol'stvennoe syr'e. Metod opredeleniya ostatochnogo sodержaniya antibiotikov tetraciklinovoj gruppy s pomoshch'yu vysokoeffektivnoj zhidkostnoj hromatografii s mass-spektricheskimi detektorami, Vved. 2011-01-01, M.: Standartinform, 2010, 22 p.