

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Рыжкова Елена Александровна

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПД-СЕНСОРЫ И МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ
СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИЗИНА И ТИАМИНА В
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Бобрешова О. В.

Воронеж – 2014

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И АББРЕВИАТУР	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. Обзор литературы	10
1.1. Потенциометрия. Метрологические характеристики потенциометрических сенсоров	10
1.2. Потенциометрические мультисенсорные системы	17
1.2.1. Перекрестная чувствительность сенсоров	18
1.2.2. Математические методы анализа многомерных данных	20
1.2.3. Мультисенсорные системы для определения лизина, тиамина в водных растворах и анализа молочных продуктов	21
1.3. Потенциометрические сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоры)	24
1.3.1. Конструкция и функционирование ПД-сенсоров	25
1.3.2. Перекрестная чувствительность ПД-сенсоров	29
ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ	30
ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования	32
2.1. Физико-химические характеристики перфторированных сульфокатионообменных мембран	32
2.2. Физико-химические свойства растворов лизина моногидрохлорида и тиамина хлорида	33
2.3. Химический состав натурального и восстановленного молока	38
2.4. Подготовка мембран и растворов к работе	40
2.5. Методики определения физико-химических характеристик мембран и растворов	42
2.6. Стандартные методики определения лизина и тиамина	44
2.7. Электрохимические ячейки для определения лизина и тиамина в водно- органических растворах	45

2.8. Электрохимическая ячейка для распознавания образов восстановленного молока	48
2.9. Аппаратура для потенциометрических измерений	50
2.10. Планирование эксперимента. Алгоритмы многомерной градуировки перекрестно чувствительных сенсоров	53
ГЛАВА 3. Чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония в водных растворах, содержащих лизин и тиамин	56
3.1. Чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония в водных растворах, содержащих лизин или тиамин и неорганические электролиты	56
3.2. Чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония, лизина и тиамина в растворах восстановленного молока	64
ГЛАВА 4. Мультисенсорная система для количественного определения тиамина в водных растворах, содержащих неорганические электролиты, с учетом влияния ионов гидроксония на отклик ПД-сенсора	69
ГЛАВА 5. Определение ионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах и лечебно-профилактических солях с использованием программно-аппаратного комплекса	76
ГЛАВА 6. Анализ растворов восстановленного молока с использованием ПД-сенсоров	88
6.1. Мультисенсорная система для распознавания образов восстановленного молока с различным содержанием сухого	88
6.2. Определение катионов лизина и тиамина в восстановленном молоке методом добавок с использованием ПД-сенсоров	92
6.2.1. Определение лизина в восстановленном молоке методом добавок	92
6.2.2. Определение тиамина методом добавок в восстановленном молоке с учетом влияния ионов гидроксония на отклик ПД-сенсора	95
ВЫВОДЫ	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	100
ПРИЛОЖЕНИЕ	113

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И АББРЕВИАТУР

Латинские символы

C – молярная концентрация раствора, М

C_{\min} – предел обнаружения

$C_{\text{опр.}}$ – предел определения

F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль

E_i – отклик i -того сенсора

E_m – мембранный потенциал ионоселективного электрода

K_{ij} – потенциометрический коэффициент селективности к определяемому иону I в присутствии мешающего иона J

M – молярная масса вещества, г/моль

pH – показатель кислотности среды

pJ – отрицательный десятичный логарифм изоэлектрической точки амфолитов

pK – отрицательный десятичный логарифм константы ионизации

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹

D – оптическая плотность

S – тангенс угла наклона градуировочной прямой, мВ/рС

$S_{\text{восп}}^2$ – дисперсия воспроизводимости

$S_{\text{ад}}^2$ – дисперсия адекватности

F – критерий Фишера

T – абсолютная температура, К

V – объем, мл

z – заряд иона

n – объем выборочной совокупности

\bar{x} – среднее значение

s_r – относительное стандартное отклонение

Δx – доверительный интервал для выборки

p – доверительная вероятность

f – число степеней свободы

$t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента при заданной доверительной вероятности и степени свободы

Греческие символы

α – активность ионов

$\Delta\varphi$ – разность потенциалов, мВ

λ – молярная электропроводность раствора, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$

τ – время, мин

μ – стандартный потенциал

γ – коэффициент активности

Верхние индексы

0 – стандартное состояние

Нижние индексы

D – доннановский

diff – диффузионный

Аббревиатуры

ИСЭ – ионоселективный электрод

ПД-сенсор – потенциометрический сенсор, аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана

ПОЕ – полная обменная емкость мембран

ЭДС – электродвижущая сила

ПАК – программно-аппаратный комплекс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Для количественного определения компонентов в пищевых и лечебно-профилактических продуктах, а также для контроля их качества необходимы точные, экспрессные методы анализа, к которым относятся потенциометрические методы. Мультисенсорные системы имеют ряд преимуществ по сравнению с селективными электродами для анализа многокомпонентных водно-органических сред.

Разработаны потенциометрические мультисенсорные системы, включающие ПД-сенсоры (сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана)¹ на основе ионообменных мембран. Протекание протолитических и ионообменных взаимодействий в системах с ионообменными мембранами и полиионными растворами аминокислот и витаминов обуславливает влияние концентрации ионов гидроксония на чувствительность ПД-сенсоров к ионам аминокислот и витаминов. Однако перекрестная чувствительность ПД-сенсоров к ионам аминокислот, витаминов и гидроксония в настоящее время недостаточно исследована. Одновременные измерения откликов массива сенсоров снижают накопление ошибок при градуировке и определении концентрации ионов в многокомпонентных растворах. Кроме того, практическая необходимость одновременных измерений откликов сенсоров обусловлена снижением времени и трудоемкости анализа.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 12-08-00743-а, 13-03-97502 р_центр_а) и программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты 10493р/16870 и 12128р/20823, 2012-2013 гг.).

Цель работы. Исследование влияния ионов гидроксония на чувствительность ПД-сенсоров в водных и водно-органических растворах, содержащих лизин и тиамин, и разработка мультисенсорных систем с ПД-сенсорами, для количественного определения лизина, тиамина и качественного

¹ Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А. // Журнал аналитической химии. -2010.-Т.65, № 8. –С. 885-891.

анализа водно-органических растворов.

В соответствии с целью были поставлены следующие **задачи**.

1. Исследовать чувствительность ПД-сенсоров к катионам лизина, тиамин и гидроксония с учетом взаимовлияния этих ионов на отклик в водных и водно-органических растворах.

2. Исследовать перекрестную чувствительность ПД-сенсоров в водных растворах, содержащих катионы лизина (тиамина), калия и натрия.

3. Разработать потенциометрические мультисенсорные системы для количественного определения катионов лизина и тиамин совместно с неорганическими катионами в водных растворах.

4. Провести качественный анализ восстановленного молока на предмет содержания в нем сухого молока и оценить возможность определения катионов лизина и тиамин в восстановленном молоке с использованием ПД-сенсоров.

5. Разработать программно-аппаратный комплекс для количественного определения компонентов лечебно-профилактических солей.

Научная новизна. Выявлено, что участие ионов гидроксония в ионообменных и гетерогенных протолитических реакциях на межфазных границах ионообменной мембраны/ анализируемый раствор приводит к снижению чувствительности ПД-сенсоров к катионам лизина и тиамин в водных растворах. Исследовано влияние ионной формы перфторированных сульфокатионообменных мембран на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к ионам лизина (тиамина) и гидроксония в водных и водно-органических растворах.

Доказано, что учет влияния концентрации ионов гидроксония на чувствительность ПД-сенсора в водных растворах, содержащих катионы тиамин, калия и натрия, а также в растворах восстановленного молока позволяет увеличить чувствительность сенсора к ионам тиамин.

Установлено, что совместное использование перекрестно чувствительного ПД-сенсора на основе перфторированной мембраны в К-форме и стеклянного электрода в массиве мультисенсорной системы позволяет увеличить точность

определения катионов тиамин в водных растворах, содержащих неорганические соли.

Практическая значимость работы.

Разработана мультисенсорная система с программно-аппаратным комплексом (ПАК) для количественного определения катионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах и образцах лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия». ПАК включает программируемый многоканальный потенциометр и компьютерные программы для многомерной градуировки массива сенсоров и расчета концентраций ионов в водных растворах, содержащих катионы лизина, калия, натрия и магния. Использование программно-аппаратного комплекса для количественного определения катионов лизина, калия, натрия и магния в растворах лечебно-профилактической соли позволило увеличить точность и экспрессность анализа.

Разработана мультисенсорная система с ПД-сенсорами для качественного анализа восстановленного молока, позволяющая распознавать образы восстановленного молока с различным содержанием сухого молока. Мультисенсорная система может быть использована для контроля качества сухого молока, а также для идентификации молочных продуктов.

Показана возможность использования ПД-сенсоров на основе перфторированных мембран в К-форме для определения лизина и тиамин в восстановленном молоке.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования влияния концентрации ионов гидроксония на чувствительность ПД-сенсоров в водно-органических растворах, содержащих катионы лизина и тиамин.

2. Введение в мультисенсорную систему для определения катионов тиамин в водно-органических растворах стеклянного электрода позволяет снизить ошибки определения тиамин.

3. Использование мультисенсорной системы с программно-аппаратным комплексом для количественного определения катионов лизина, калия, натрия и

магния в водных растворах и в образцах лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия» позволяет снизить ошибки определения компонентов и время анализа.

4. Мультисенсорные системы с ПД-сенсорами для качественного анализа восстановленного молока.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 работ, из них 4 статьи, опубликованных в журналах, входящих в утвержденный ВАК РФ перечень научных изданий, 7 тезисов и материалов конференций, 1 патент РФ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях: International conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes» (Краснодар, 2011-2013 гг.); Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты» (Воронеж, 2011 г.); VI Всероссийские конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2012 (Воронеж 2012 г.); IV Международной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (Белгород, 2012 г.); Второй съезд аналитиков России «Аналитическая химия» (Москва, 2013 г.); научные сессии ВГУ (2011-2013 гг.).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы (139 источников), приложения. Работа изложена на 112 страницах, содержит 17 рисунков, 18 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Потенциометрия. Метрологические характеристики потенциометрических сенсоров

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых электрохимических цепей, когда рабочий электрод имеет потенциал, близкий к равновесному значению. Измерение электродного потенциала и нахождение зависимости между его величиной и концентрацией (активностью) потенциалопределяющего компонента в растворе позволяет установить не только концентрацию (активность) ионов, но и ряд других характеристик: константы диссоциации слабых электролитов и константы устойчивости комплексных соединений, произведения растворимости малорастворимых соединений и некоторые другие [1,2].

В основе прямой потенциометрии лежит измерение ЭДС гальванического элемента, включающего индикаторный электрод, селективный к определяемому иону, и электрод сравнения. ЭДС такого элемента представляет собой разность потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения, к которой нужно добавить диффузионный потенциал, возникающий на жидкостной границе электрода сравнения и исследуемого раствора [1,3].

Основы потенциометрии были разработаны в конце XIX века, когда Нернст ввел уравнение, связывающее величину равновесного потенциала электрода с концентрацией (активностью) компонентов в растворе:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}, \quad (1.1)$$

где E – равновесный электродный потенциал;

E^0 – стандартный электродный потенциал;

α_{Ox} и α_{Red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции;

z – заряд ионов, участвующих в реакции;

$R=8,31$ – универсальная газовая постоянная, Дж·(К·моль)⁻¹;

T – температура, К;

$F=96500$ – число Фарадея, Кл·моль⁻¹.

В 1893 г. Беренд провел первое потенциометрическое титрование, а в 1923 году Э. Мюллером была опубликована первая монография, обобщающая опыт потенциометрического титрования с использованием различных реакций. Прямая потенциометрия первоначально была связана, в основном, с задачами определения рН. Широкое применение нового метода было ограничено немногочисленными подходящими электродноактивными материалами. В 1906 году Кремер обнаружил у стеклянной мембраны зависимость потенциала от рН раствора [4], за чем последовало создание Ф. Габером и З. Клеменцевичем в 1909 году первого в мире стеклянного электрода [5].

Основы теории стеклянного электрода были разработаны Б.П. Никольским в 1936-37 гг., в которой рассматривается положение о равновесии обмена ионов и разности их химических потенциалов в фазах стекла и раствора. Вводятся допущения о постоянстве (равенстве единице) коэффициентов активности ионов в стекле и постоянстве суммы обменных мест в фазе стекла [6] (1.2).

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{F} \cdot \lg(\alpha_{H^+} + K_{обм} \cdot \alpha_{Na^+}), \quad (1.2)$$

где E^0 – стандартный потенциал стеклянного электрода;

$K_{обм}$ – константа ионообменного равновесия, называемая в теории стеклянного электрода *константой обмена*.

При изучении ионного обмена на границе стеклянной мембраны с водными растворами, содержащими ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , а также при выводе уравнения (1.3) предполагается энергетическая неравноценность связей ионов H^+ с фиксированными анионами в фазе стекла, различающимися по составу, структуре или расположению в окружающей их среде [7]. Количественно учитывается равновесие диссоциации ионообменных групп [8, 9]:

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} \cdot \lg \sum_{i=1}^n \frac{\gamma'_{(H^+)_i} c'_{R_i^-}}{(\alpha_{H^+} + \gamma'_{(H^+)_i} K^{обм} \alpha_{Na^+})}, \quad (1.3)$$

где $\gamma'_{(H^+)_i}$ – коэффициент активности ионов H^+ , характеризующий прочность связи их с фиксированными анионообменными группами сорта i стекла;

$c'_{R_i^-}$ – концентрация фиксированных анионообменных групп сорта i в фазе стекла.

Рассмотрение алгебраической суммы двух доннановских потенциалов на каждой стороне мембраны и потенциала взаимодиффузии ионов I, J разной природы и подвижности u_i, u_j в фазе мембраны привело к представлению о потенциале стеклянного электрода (и других ИСЭ из ионообменных мембран) как о мембранном и получению уравнения [6, 9]:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{F} \cdot \lg \left(\alpha_i + \frac{u_j}{u_i} K_{ij}^{обм} (\alpha_j)^{\frac{z_i}{z_j}} \right), \quad (1.4)$$

где E – ЭДС электрохимической ячейки, состоящей из ИСЭ и электрода сравнения;

z_i, z_j – заряды ионов I, J .

Потенциометрический коэффициент селективности электрода (K_{ij}) к основному иону I в присутствии мешающего иона J – это величина множителя перед активностью мешающего иона в уравнении Никольского:

$$K_{ij} = \frac{u_j}{u_i} (K_{ij}^{обм}), \quad (1.5)$$

где u_i, u_j – подвижности ионов I, J в фазе мембраны, соответственно.

В 1960-е годы появились мембранные электроды Э. Пунгора, в которых кристаллические осадки (галогениды серебра и др.) были распределены в полисилоксановой матрице. В это же время появляются электроды для определения фторид-ионов, изготовленные на базе монокристалла фторида лантана и ионоселективные электроды с жидкими мембранами на основе нейтральных переносчиков. В конце 60-х годов американская фирма «Орион» получила патенты и начала выпуск различных ИСЭ с жидкими и

кристаллическими мембранами. А в 70-е годы было предложено использование поливинилхлорида для изготовления мембран. Появление ИСЭ с полимерными пластифицированными мембранами сделало возможным широкое варьирование аналитических характеристик путём подбора ионофоров, ионообменных добавок и пластификаторов. Благодаря этому появились ИСЭ на многие катионы, анионы, в том числе и органические.

Также появились новые типы ИСЭ: ферментные, газочувствительные, твёрдоконтактные (ионоселективные полевые транзисторы) [10-12] и получили широкое распространение потенциометрические сенсоры, основанные на работе ионообменника, контактирующего одной стороной с исследуемым раствором, а другой – с раствором сравнения [6, 13-15].

Термин «химический сенсор» был введён Т. Саямой в 1983 году. В коллективной монографии под редакцией Ю.Г. Власова [1] приводится следующее определение для различных типов сенсоров: «Сенсор – это первичное устройство, реагирующее (откликающееся) на изменение определенных свойств окружающей среды и позволяющее регистрировать этот отклик в виде соответствующего электрического (оптического и др.) сигнала». Ю.А. Золотов [16] предложил, более развернутое, определение химического сенсора: «Химический сенсор – это портативное устройство для избирательного и, как правило, непрерывного (обратимого), в режиме реального времени определения концентрации вещества в одну стадию, чаще всего минуя какую-либо предварительную пробоподготовку». Общим для всех химических сенсоров является то, что они реагируют на изменение концентрации химических веществ в жидкой и газообразной средах.

Химический сенсор в основном состоит из реагент - содержащей фазы, где происходит химическая реакция, сопровождающаяся каким-либо физическим явлением (выделение света, тепла, флуоресценции) или изменением веса и преобразователя (трансдюсера) полученного сигнала в данные о составе и количестве аналита [1]. Таким образом, по типу преобразователя все химические сенсоры можно разделить на четыре группы [1, 3]: электрохимические,

оптические (оптоды), масс-чувствительные, теплочувствительные (калориметрические). Наиболее значительной является группа электрохимических сенсоров.

Потенциометрию, как аналитический метод, следует оценивать с помощью метрологических характеристик. Основные метрологические характеристики химических сенсоров следующие: предел обнаружения, рабочий диапазон, чувствительность, селективность, дрейф аналитического сигнала, воспроизводимость, миниатюризация, время отклика [17-19].

Предел обнаружения (C_{min}) - это минимальное содержание аналита, при котором он может быть обнаружен с заданной доверительной вероятностью [18, 20, 21]. Предел обнаружения, как правило, определяется свойствами мембран сенсоров. Для мембранных ИСЭ характерен предел обнаружения порядка $1,0 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-6}$ М.

Предел определения ($C_{опр}$) - это наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методики анализа вещества или материала объекта аналитического контроля с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности [21].

Предел обнаружения и предел определения оцениваются по правилу 3σ . За предел обнаружения принимается концентрация определяемого иона, при которой аналитический сигнал ИСЭ превышает фоновый на величину, равную утроенному стандартному отклонению фонового сигнала [21, 22].

За предел определения принимается минимальная концентрация вещества, при которой сигнал аналита статистически значимо отличается от фонового. Рассчитанные таким образом предел обнаружения и предел определения являются оценочными характеристиками, значение которых зависит от выбранных условий стандартизации, что накладывает ограничения на использование полученных результатов в широком диапазоне условий эксплуатации сенсора [20, 21].

Коэффициент чувствительности ИСЭ к определяемым ионам, являющийся количественной характеристикой чувствительности аналитического сигнала, это мера степени изменения аналитического сигнала сенсора при изменении

концентрации определяемого иона или первая производная аналитического сигнала по концентрации определяемого компонента, равная тангенсу угла наклона градуировочной прямой для линейной характеристики [23, 24]. Согласно (1.1), коэффициент чувствительности ИСЭ равен $\frac{RT}{z_i F}$ (59 мВ/лгС для однозарядных и 29,5 мВ/лгС для двухзарядных ионов при 25⁰ С) и является величиной, зависящей от температуры и заряда потенциалопределяющего иона. Однако экспериментально определенные с помощью градуировочной прямой (1.6) значения коэффициента чувствительности S , как правило, не совпадают с теоретическими и зависят от ионно-молекулярного состава исследуемого раствора [23] и используемого в ИСЭ типа электродноактивного материала [24].

$$E = const + S \cdot \lg C_i, \quad (1.6)$$

где E – потенциал ИСЭ (мембранный потенциал);

$const$ – величина, включающая E^0 (стандартный потенциал) ИСЭ, потенциал внутреннего электрода сравнения ИСЭ, потенциал электрода сравнения и диффузионный потенциал на границе электрод сравнения/ исследуемый раствор (неэлиминированный потенциал жидкостного соединения), мВ;

S – значение тангенса угла наклона градуировочной прямой, мВ/лгС;

C_i – концентрация аналита в исследуемом растворе, М.

Следует отметить, что использование величины S для описания чувствительности имеет ряд недостатков. Во-первых, коэффициент чувствительности – размерная величина, поэтому сопоставление коэффициентов чувствительности для методов, различающихся природой аналитического сигнала, невозможно; во-вторых, сопоставление величин S одинаковой размерности имеет смысл только при одинаковой точности измерения аналитических сигналов [23].

Потенциометрический коэффициент селективности K_{ij} (1.5) – это произведение двух параметров ($K_{ij}^{обм}$ и соотношения подвижностей ионов I, J в фазе мембраны) процесса возникновения скачка потенциалов на границе

мембрана/ исследуемый раствор [25]. Для определения значения K_{ij} ИЮПАК рекомендует два метода [26-29].

Метод отдельных растворов [28, 29]. Данный метод заключается в построении градуировочных зависимостей в области линейности градуировочной зависимости отклика ИСЭ в растворах определяемого и мешающего ионов соответственно. Для пары однозарядных ионов I (определяемый ион) и J (мешающий ион) величина K_{ij} рассчитывается по формуле:

$$-\lg K_{ij} = \frac{E_i - E_j}{S}, \quad (1.7)$$

где E_i и E_j – потенциалы ИСЭ при фиксированных концентрациях этих ионов в индивидуальных растворах;

S – экспериментально определенное значение тангенса угла наклона градуировочных прямых ИСЭ в растворах определяемого и мешающего ионов соответственно.

Метод смешанных растворов [28, 29] лучше отражает условия измерения потенциала в анализируемых растворах, т.к. основан на измерении потенциала ИСЭ в растворах, содержащих одновременно определяемый и мешающий ионы. Метод рекомендован в двух вариантах.

Первый способ оценки коэффициента селективности по полученному графику основан на графическом определении точки, в которой электрод дает одинаковый отклик на оба иона. Это соответствуют значению активности иона I , найденному экстраполяцией линейного участка кривой, при которой потенциал определяется только ионами J (такое значение концентрации I , при котором у электрода был бы тот же потенциал, что и в отсутствие ионов J , т. е. электрод обладал бы нернстовским откликом к иону I) [28].

Второй способ оценки коэффициента селективности [29] основан на использовании теоретической точки, в которой вклад обоих ионов в измеряемый потенциал электрода одинаков. Преимущество метода смешанных растворов в том, что селективность определяется при совместном присутствии обоих ионов.

Кроме того, если необходимо оценить относительные отклики ИСЭ к определяемому и мешающему ионам в конкретных условиях может быть применен *метод постоянной активности мешающего иона* [30, 31]. Данный метод дает заведомо непостоянные значения K_{ij} и используется для некоторых практических целей [30] или в случаях, когда метод отдельных растворов не может быть использован.

1.2. Потенциометрические мультисенсорные системы

Основным ограничением практического использования большинства потенциометрических сенсоров является снижение их селективности к определяемому иону в присутствии других ионов и веществ, что реализуется при анализе многокомпонентных систем.

Первоначально предполагалось [2], что отклик каждого электрода в многокомпонентных растворах, а также влияние на отклик ИСЭ мешающих ионов описывается существующей теорией уравнением Никольского, а решение системы таких уравнений позволяет определять такие параметры отклика ИСЭ, как стандартный потенциал, коэффициенты селективности и чувствительность или угловой коэффициент электродной функции сенсора. Найденные таким образом параметры предполагалось использовать в дальнейшем при определении концентрации ионов в растворах неизвестного состава. Однако значения этих параметров зависят от условий и методов их определения. Многочисленные попытки разработать стандартные методы определения не привели к успеху. Поэтому был сделан следующий важный шаг – отказ от использования уравнения Никольского и применение для обработки данных потенциометрического мультисенсорного анализа методов, не требующих априорной информации о конкретном виде функциональной зависимости между разностями потенциалов сенсоров и активностями (концентрациями) определяемых веществ [32]. При этом используются хемометрические методы обработки экспериментальных данных. Таким образом, решение проблемы селективности потенциометрических

сенсоров было найдено благодаря разработке мультисенсорных систем [33-36].

Мультисенсорная система определяется как аналитическое устройство, включающее в себя массив низкоселективных химических сенсоров, обладающих чувствительностью к нескольким компонентам анализируемой среды (перекрестной чувствительностью) в многокомпонентных растворах, и использующее соответствующий многомерный метод обработки данных, получаемых от массива сенсоров [33, 37]. Первой потенциометрической мультисенсорной системой можно считать «сенсор вкуса», предложенный учеными из университета Kyushu (Япония, г. Фукуока) в начале 90-х годов [34]. Сенсор вкуса включал 8 потенциометрических сенсоров с тонко нанесенными липидными мембранами [38-40], обладающими перекрестной чувствительностью к различным вкусовым веществам. В качестве транзьюсеров использовали полевые транзисторы [41], потенциометрические сенсоры с лазерным сканированием (LAPS) и изменяемым поверхностным фотопотенциалом (SVP) [42, 43]. В 1995 году в совместной работе Российских и Итальянских ученых (Ю.Г. Власов, А.В. Легин, К. Натали, А. Амико) для мультисенсорных систем с набором низкоселективных потенциометрических сенсоров с перекрестной чувствительностью и использованием математических методов распознавания образов был введен термин «электронный язык» [44].

1.2.1. Перекрестная чувствительность сенсоров

Наиболее важной частью мультисенсорной системы является массив сенсоров, с помощью которого появляется информация об анализируемой среде. Общими требованиями для сенсоров в различных мультисенсорных системах является высокая чувствительность к определяемым ионам, перекрестная чувствительность в многокомпонентных средах и воспроизводимые аналитические характеристики. Для оценки перекрестной чувствительности отсутствуют общепринятые методы. Использование для оценки перекрестной чувствительности потенциометрических сенсоров коэффициента селективности,

методы определения которого основаны на предположении об ионообменном механизме потенциалопределяющей реакции, не корректно в растворах со сложным ионно-молекулярным составом, где присутствуют несколько мешающих ионов и вопрос об основном ионе неочевиден [45, 46]. В [37, 47] был предложен эмпирический метод для оценки перекрестной чувствительности сенсоров с целью упрощения начального этапа разработки мультисенсорных систем – подбора сенсоров. Было предложено использовать три параметра: средний наклон (\bar{S}), фактор воспроизводимости (\bar{K}) и фактор неселективности (\bar{F}):

$$\bar{S} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i, \quad (1.8)$$

$$\bar{K} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{S_i}{s_i^2}, \quad (1.9)$$

$$\bar{F} = \frac{S}{s^2}, \quad (1.10)$$

где S_i – угловой коэффициент градуировки сенсора в индивидуальном растворе i -того компонента, (мВ/рС);

s_i^2 – дисперсия углового коэффициента градуировки сенсора в индивидуальном растворе i -того компонента, (мВ/рС)²;

s^2 – дисперсия среднего наклона, (мВ/рС)².

Эти эмпирические параметры позволяют описать чувствительность, воспроизводимость отклика сенсора и распределение его селективности по всем ионам. Согласно [37, 47], потенциометрический перекрестно чувствительный сенсор должен характеризоваться фактором чувствительности >25 мВ/рС, фактором стабильности >2 и фактором неселективности >0,5.

Для расчета этих параметров используются экспериментальные данные, полученные при градуировке сенсоров в индивидуальных растворах компонентов, до этапа многомерной градуировки сенсоров в многокомпонентных растворах. При оценке критериев не делается никаких априорных предположений о механизме отклика сенсоров, поэтому они могут быть использованы для оценки

перекрестной чувствительности любых типов химических сенсоров.

Помимо компенсации недостаточной селективности сенсоров, использование массивов сенсоров с перекрестной чувствительностью позволяет в 10 раз понизить предел обнаружения (по концентрации), а в растворах сложного состава эффект может быть более значительным [48], а также увеличить точность определения концентраций ионов за счет снижения накопления ошибок [32, 49].

1.2.2. Математические методы анализа многомерных данных

Отклик перекрестно-чувствительного сенсора в многокомпонентном растворе является сложным и содержит информацию о различных компонентах, присутствующих в растворе, а также их взаимодействиях. Для эффективного извлечения этой информации необходим анализ откликов всех сенсоров системы, измеренных одновременно. Таким образом, «мозгом» любой потенциометрической мультисенсорной системы является адекватный математический метод обработки многомерных данных. Использование многомерного подхода при анализе откликов массива перекрестно чувствительных сенсоров позволяет снизить неопределенность анализа за счет увеличения числа переменных и выявления внутренних скрытых связей между ними [49]. Выбор конкретного метода обработки данных [49-52] зависит как от аналитической задачи, так и от параметров чувствительности сенсоров. Аналитические задачи при разработке потенциометрических мультисенсорных систем классифицируются на три группы: изучение структуры данных и распознавание; классификация и идентификация; количественный анализ. В качестве параметров чувствительности сенсоров рекомендуется учитывать линейность (или нелинейность) отклика и степень коррелированности откликов различных сенсоров массива [32].

Распознавание и изучение структуры данных – первый этап обработки данных, на котором проводится первоначальная оценка воспроизводимости и детектирования выборок данных, визуальное изучение структуры данных. Для

этого применимы методы неуправляемого обучения, например метод главных компонент и некоторые типы искусственных нейронных сетей. При отсутствии априорной информации о концентрациях компонентов в исследуемом растворе для градуировки и классификации используют искусственные нейронные сети, учитывающие искажения функций сенсоров в сложном растворе. Метод нейронных сетей, являясь нелинейным и непараметрическим методом, позволяет получать корректную количественную информацию об исследуемых многокомпонентных растворах [53, 54].

Для качественного и полуколичественного анализа (классификации, идентификации) применимы методы управляемого обучения, такие как SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy), линейный дискриминантный анализ, многомерный регрессионный анализ и искусственные нейронные сети. Для количественного анализа, т.е. для определения концентраций компонентов исследуемого раствора, применимы методы многомерной градуировки, например регрессия по главным компонентам и дробным наименьшим квадратам [36, 55].

1.2.3. Мультисенсорные системы для определения лизина, тиамина в водных растворах и анализа молочных продуктов

Мультисенсорные системы типа «электронный язык» представляют собой быстро развивающуюся и перспективную междисциплинарную область науки. Распространенными объектами, анализируемыми с помощью «электронного языка», являются пищевые продукты (например, мед [56], чай [57], фруктовые соки [43], растительное масло [58], вино [59], молоко [60-62] и др.). Использование «электронных языков» направлено, как правило, на распознавание и классификацию перечисленных продуктов и реже на их количественный анализ.

В работах профессора Е.Г. Кулапиной с соавторами [63, 64] демонстрируется роль мультисенсорных потенциометрических систем для анализа жидких и газовых сред. В [65, 66] такого рода системы используются для

определения основных компонентов питательных сред, в [67, 68] – в сточных водах.

Известна потенциометрическая мультисенсорная система [69] для определения аминокислоты лизин в некоторых пищевых продуктах и лекарственных препаратах. Точность определения лизина составляет от 70 % в присутствии NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ . Массив данной мультисенсорной системы состоит из биосенсора на основе NH_4 -СЭ с иммобилизованным активным слоем лизиноксидазы и набора твердоконтактных ИСЭ. Недостатками данного сенсора являются, во-первых, неселективность в растворах, содержащих другие аминокислоты; во-вторых, необходимость регенерации био-катализатора после использования, что делает сенсор сложным в эксплуатации и непригодным для использования в длительных непрерывных процессах.

В диссертации к.х.н. Паршиной А.В. разработаны потенциометрические мультисенсорные системы с ПД-сенсорами, позволяющие проводить количественное определение некоторых аминокислот, витаминов и неорганических ионов при совместном присутствии в водных растворах [70-72]. Однако эти мультисенсорные системы не учитывали количественный вклад ионов гидроксония в отклик ПД-сенсоров.

Мультисенсорные системы для идентификации восстановленного молока в молочных продуктах необходимы и важны, поскольку в восстановленном молоке происходит потеря необходимых для роста, развития и полноценного питания аминокислот и витаминов в процессе его производства, в результате многократной тепловой обработке продуктов [73]. В настоящее время контроль качества молочных продуктов осуществляется Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучию человека согласно МУ 4.1.4.2.2484-09 «Методические указания по оценке подлинности и выявлению фальсификации молочной продукции» [74]. В данном документе представлена только методика, позволяющая отличить термообработанное молоко от сырого. Фальсификация молочных продуктов восстановленным не рассматривается, не

указаны критерии подлинности, а также устанавливающие их документы и методы контроля.

В литературных источниках имеются сведения по определению восстановленного молока в термообработанном молоке по отношению стабильных изотопов $2\text{H}/1\text{H}$ [75]. Метод основан на разнице в количестве свободных протонов аминокислот и аминокислотных остатков в сыром молоке и в прошедшем термообработку. Однако данный метод имеет ограниченное применение для различных видов молока (стерилизованного), также предполагает длительность, сложность анализа, использование дорогостоящего оборудования, наличие высоко квалифицированного персонала.

Для анализа портящегося молока с целью определения количества бактерий может быть использован вольтамперометрический «электронный язык» [76]. Появление бактерий меняет редокс свойства молочной среды и частично ее химический состав, что и делает возможным подобное определение. Для идентификации козьего и коровьего молока известен «электронный язык» на основе 36 потенциометрических сенсоров, состоящих из полимерных мембран на твердых проводящих подложках из серебросодержащей смолы [77]. Система показала способность распознавать образцы козьего и коровьего молока с корреляцией 70 %. В работах [78] ставилась цель изучить распознавательную способность «электронного языка» α -ASTREE (Alpha M.O.S., France) в различных сортах молока и йогурта от разных производителей и различных молочных продуктов от одного производителя. Электронный язык данной марки позволяет проводить классификацию пяти сортов молока и йогурта с применением метода главных компонент.

Таким образом, несмотря на активное развитие и большое количество публикаций в области разработки и применения «электронных языков», существенно мало мультисенсорных систем для количественного определения витаминов группы В и лизина моногидрохлорида в многокомпонентных водных растворах. Мультисенсорные системы для идентификации восстановленного

молока и определения основных витаминов и аминокислот в молочных продуктах отсутствуют.

1.3. Потенциометрические сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоры)

Основные ограничения использования потенциометрических сенсоров состоят в ухудшении следующих аналитических характеристик сенсоров [7]:

- 1) в снижении их селективности к определяемому иону в присутствии других ионов и веществ,
- 2) в снижении их чувствительности к определяемым ионам за счёт взаимовлияния процессов на межфазных границах мембрана/ анализируемый раствор и мембрана/ раствор сравнения,
- 3) в снижении их стабильности и уровня аналитического сигнала за счет влияния миграции и диффузии ионов в ионообменной мембране сенсора.

Первая проблема использования сенсоров была решена в конце прошлого века благодаря разработке мультисенсорных систем, состоящих из массива перекрестно чувствительных сенсоров. Для решения других двух проблем в работах [79-81] авторы предложили изменить конструкцию потенциометрического сенсора на основе ионообменной мембраны так, чтобы в электродвижущую силу (ЭДС) измерительной цепи наибольший вклад вносил потенциал Доннана на межфазной границе ионообменная мембрана/ анализируемый раствор (ПД-сенсор). Влияние природы и концентрации органических и неорганических ионов в фазах анализируемого раствора и мембраны на величину потенциала Доннана позволяет использовать ПД-сенсоры в качестве перекрестно чувствительных в полиионных растворах.

1.3.1. Конструкция и функционирование ПД-сенсоров

ПД-сенсор – потенциометрический сенсор, аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана. На границе ионообменной мембраны и раствора электролита потенциал Доннана представляет собой разность потенциалов Гальвани в двух произвольных точках за пределами внешних границ двойного электрического слоя (ДЭС) в фазе мембраны и в фазе раствора [7]. Доннановский потенциал невозможно измерить, как и любое напряжение Гальвани, поскольку для этого необходимо измерить работу переноса из бесконечно удаленной точки в незаряженном вакууме в фазе раствора в бесконечно удаленную точку в незаряженном вакууме в фазе полимера такого заряда. Однако можно оценить величину потенциала Доннана, если измерить ЭДС электрохимической цепи, в которую определяющий вклад вносит разность потенциалов на индивидуальной границе мембрана/ исследуемый раствор электролита [82, 83].

В [84] описана попытка оценки доннановского потенциала на одной межфазной границе мембраны с раствором. Существенным недостатком данного способа явились процессы диффузии электролита из концентрированного раствора в исследуемый, в результате которой измеряемые значения потенциала начинали изменяться уже через 1,5-2 минуты. Данный способ позволял осуществлять только приблизительную оценку доннановского потенциала, отличающуюся низкими точностью и воспроизводимостью.

Авторами [80, 81] разработан оригинальный метод оценки доннановской разности потенциалов в системах с одинаковой концентрацией раствора по обе стороны ионообменной мембраны. Данный метод принципиально отличается от других попыток оценить потенциал Доннана [84, 85] тем, что границы мембраны с исследуемым раствором и концентрированным раствором, пространственно разделены, что позволяет нивелировать влиянием диффузии и миграции в фазе мембраны и примембранных диффузионных слоях на измеряемое значение ЭДС электрохимической цепи. В дальнейшем основное внимание исследований

сосредоточилось на возможности определения ионного состава раствора, основанное на оценке потенциала Доннана [7, 86, 87].

Конструкция ПД-сенсора [7, 87] включает два пластиковых корпуса 1 и 2 объемом соответственно 5 и 0,5 см³. Корпусы 1, 2 соединяются через резиновую пробку 3. Корпус 1 заполнен раствором сравнения. В качестве раствора сравнения могут быть использованы 1 М растворы HCl, KCl, LysHCl (в зависимости от ионной формы мембраны). Корпус 2 предохраняет мембрану от пересыхания. Внутренний электрод сравнения 4 (серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра), закрепленный в корпусе 1, погружен в раствор сравнения. Ионообменная мембрана (трубка, пленка) 5 длиной 6-8 см, закрепленная в пробках 6 и 8, свободным концом погружается в исследуемый раствор.

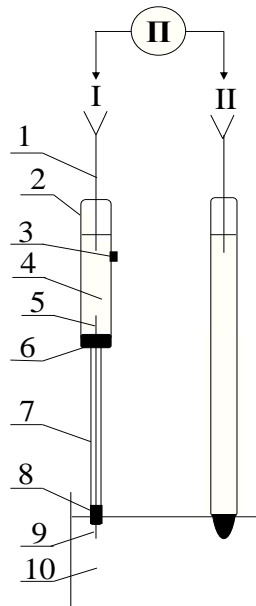
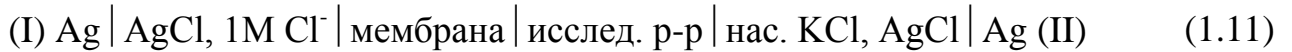


Рисунок 1.1 – Схема электрохимической ячейки для анализа многокомпонентных водных растворов органических и неорганических электролитов: I – ПД-сенсор;

II – хлоридсеребряный электрод; V – многоканальный потенциометр;

1 – внутренний Ag/AgCl электрод сравнения ПД-сенсора; 2, 7 – пластиковые корпуса объемами 5 и 0,5 см³ соответственно; 3, 6, 8 – герметичные резиновые пробки; 4 – внутренний раствор сравнения ПД-сенсора; 5, 9 – концы мембраны контактирующие с внутренним раствором сравнения ПД-сенсора и исследуемым раствором соответственно; 10 – исследуемый раствор

Электрохимическая цепь для определения отклика ПД-сенсора [87-89] описывается выражением:



Общая ЭДС цепи для определения отклика ПД-сенсора складывается из скачков потенциала на отдельных границах:

$$E = \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(I)} + \Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{\text{p-p.ср.}} + \Delta\varphi_{\text{diff}} + \Delta\varphi_{\text{иссл.р-р}}^{\text{мембрана}} + \Delta\varphi_{\text{нас.KCl}}^{\text{иссл.р-р}} - \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(II)}, \quad (1.12)$$

где $\Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(I),(II)}$ – стандартные потенциалы внутренних электродов сравнения ПД-сенсора и внешнего электрода сравнения;

$\Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{\text{p-p.ср.}}$ – потенциал Доннана на границе внутреннего раствора сравнения ПД-сенсора и мембраны;

$\Delta\varphi_{\text{diff}}$ – диффузионный потенциал в фазе мембраны;

$\Delta\varphi_{\text{иссл.р-р}}^{\text{мембрана}}$ – потенциал Доннана на границе мембрана/ исследуемый раствор;

$\Delta\varphi_{\text{нас.KCl}}^{\text{иссл.р-р}}$ – разность потенциалов на границе исследуемый раствор/ насыщенный раствор KCl внешнего электрода сравнения.

Особенность организации ПД-сенсоров заключается в том, что расстояние между границами ионообменной мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения соответствует длине мембраны, в то время как для известных ИСЭ [7, 90] – толщине мембраны. Поэтому в ПД-сенсоре время диффузии 1 моль электролита через мембрану (длиной 6 см и сечением $(1,6-5) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$), разделяющей раствор с минимальной исследуемой концентрацией ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$) и раствор сравнения (1 М) с учетом среднего значения интегрального коэффициента проницаемости полимера ($P \approx 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [89]) составит $1,0 \cdot 10^6$ часов, что на порядки превышает время измерения (7-10 минут). На границе ионообменная мембрана/ исследуемый раствор выравнивание концентраций противоионов и коионов в фазе раствора и в фазе полимера ограничивается величиной доннановской разности потенциалов. На границе ионообменная мембрана/ раствор сравнения диффузионные потоки ионов нивелируются благодаря близости концентраций противоионов и коионов в связанных мезо- и макропорах

вблизи межфазной границы и в объеме полимера [91, 92]. Таким образом, $\Delta\varphi_{\text{diff}}$ на границах полимера с исследуемым раствором и раствором сравнения стремятся к нулю.

В электрохимических цепях (1.11), (1.12) используются электроды сравнения с равными стандартными потенциалами ($\Delta\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{0(I)}$, $\Delta\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{0(II)}$), которые компенсируют друг друга. Потенциал жидкостного соединения ($\Delta\varphi_{\text{нас. KCl}}^{\text{иссл. р-р}}$) на границе исследуемого раствора и внешнего электрода сравнения, рассчитанный по уравнению Гендерсона [89] для растворов HCl, NaCl, KCl, CaCl₂ с минимальной исследуемой концентрацией ($1,0 \cdot 10^{-4}$ М), составляет соответственно -4,6; -5,1; -5,1; -4,8 мВ [89].

Минимизация разности потенциалов на границе раствора сравнения ПД-сенсора и мембраны ($\Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{\text{р-р. ср.}}$) достигается близостью концентраций раствора сравнения и фиксированных групп мембраны. Как показано в [89], значение $\Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{\text{р-р. ср.}}$ на границе 1М раствор 1, 1-валентного электролита/ катионообменная мембрана с обменной емкостью 1 ммоль/г составляет 2-10 мВ, с учетом доли недиссоциированных фиксированных групп и групп, находящихся в мезо- и макропорах мембраны, содержащих электронейтральный раствор электролита.

Суммарный вклад скачков потенциала (1.12) на всех межфазных границах электрохимических цепей (1.11), (1.12), кроме доннановского скачка потенциала ($\Delta\varphi_{\text{иссл. р-р}}^{\text{мембрана}}$) на границе ионообменный полимер/ исследуемый раствор, составляет -3-5 мВ [7, 89, 93]. При этом экспериментальные значения ЭДС цепи для исследуемых систем варьируются в интервале 20-200 мВ. Поэтому, аналитическим сигналом ПД-сенсора является потенциал Доннана на границе ионообменный полимер/ исследуемый раствор ($\Delta\varphi_{\text{иссл. р-р}}^{\text{мембрана}}$) [93].

1.3.2. Перекрестная чувствительность ПД-сенсоров

Потенциал определяющими реакциями ПД-сенсоров являются реакции протолиза и ионного обмена на границе мембрана/ исследуемый раствор с участием неорганических и органических ионов [7, 89, 93]. Поэтому ПД-сенсоры являются перекрестно чувствительными в водных растворах органических и неорганических электролитов.

Для оценки перекрестной чувствительности ПД-сенсоров к ионам сильных электролитов могут быть использованы критерии (1.8)–(1.10) [37]. Предполагается, что в индивидуальном растворе сильного электролита сенсор преимущественно чувствителен к одному компоненту (сорту ионов). Однако в индивидуальных растворах аминокислот и витаминов, потенциалопределяющими ионами для ПД-сенсора являются органические ионы и продукты диссоциации воды (ионы H_3O^+ , OH^-), концентрации которых являются взаимозависимыми [82]. Поэтому необходимо учитывать вклад ионов гидроксония (контролировать pH растворов) на всех стадиях эксперимента [7].

В индивидуальных и в многокомпонентных растворах аминокислот и витаминов для количественной оценки перекрестной чувствительности отклика ПД-сенсора могут быть использованы значения коэффициентов и отношения коэффициентов многомерных градуировочных уравнений [7]. Многомерные градуировки позволяют оценить индивидуальное и взаимное влияние компонентов раствора на отклик сенсора, в том числе изменение соотношения вкладов определяемых и мешающих компонентов в отклик сенсора в зависимости от ионно-молекулярного состава исследуемого раствора и мембраны сенсора [7].

ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ исследований в области потенциометрических методов показал, что для определения некоторых аминокислот и витаминов в водных растворах известны потенциометрические ионоселективные электроды (ИСЭ) на основе ионофоров, а также биологические сенсоры. Однако недостатки использования известных сенсоров связаны с необходимостью подбора, синтеза, иммобилизации и регенерации активного слоя после измерений, а также с низкой селективностью и воспроизводимостью в многокомпонентных системах. Описаны преимущества мультисенсорных систем с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами для определения ионов аминокислот и витаминов в многокомпонентных водных растворах. Отмечена необходимость количественной оценки влияния концентрации ионов гидроксония на отклик ПД-сенсоров в растворах аминокислот и витаминов. Поэтому первой задачей данной работы стало исследование перекрестной чувствительности ПД-сенсоров к органическим и неорганическим ионам в водных и водно-органических растворах лизина и тиаминa, а также выбор ионной формы перфторированных мембран для ПД-сенсоров с учетом влияния концентрации ионов гидроксония на отклик сенсора.

Анализ литературных данных показал, что разработаны и широко применяются потенциометрические мультисенсорные системы для контроля качества пищевых и лечебно-профилактических продуктов. Однако мультисенсорных систем для количественного определения лизина и тиаминa в многокомпонентных растворах мало и они имеют ряд недостатков. Поэтому второй задачей данной работы была разработка потенциометрических мультисенсорных систем для количественного определения катионов лизина и тиаминa совместно с неорганическими катионами в водных растворах.

Согласно результатам современных исследований в области потенциометрических мультисенсорных систем для эффективного извлечения информации о присутствующих компонентах в анализируемом растворе необходим анализ откликов всех сенсоров системы, измеренных одновременно,

адекватными математическими методами обработки многомерных данных. Кроме того, одновременные измерения откликов массива сенсоров позволяют снизить накопление ошибок при градуировке, определении концентрации ионов в водных растворах, а также снижают время, трудоемкость анализа. Поэтому третьей задачей данной работы была разработка мультисенсорной системы с ПАК для количественного определения катионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах и образцах лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия» для увеличения точности и экспрессности анализа.

Анализ литературных данных позволил отметить, что для контроля качества молочных продуктов в настоящее время большое внимание уделяется разработке мультисенсорных систем типа «электронный язык». Известны потенциометрические мультисенсорные системы для идентификации козьего и коровьего молока, для распознавания различных сортов молока и йогуртов, для определения количества бактерий в портящемся молоке. Описанных работ по идентификации восстановленного молока в молочных продуктах не большое число. Работы по количественному определению аминокислот и витаминов в восстановленном молоке отсутствуют. Поэтому четвертой задачей данной работы была разработка потенциометрических систем с ПД-сенсорами для распознавания образов восстановленного молока, и оценка возможности определения катионов лизина и тиамин методом добавок в восстановленном молоке.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Физико-химические характеристики перфторированных сульфокатионообменных мембран

В качестве электродноактивного материала ПД-сенсоров использовали перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК.² Некоторые физико-химические характеристики исследуемых мембран представлены в таблице 2.1 [94-97].

Таблица 2.1 – Физико-химические характеристики перфторированных сульфокатионообменных мембран

Обозначение	Мембраны МФ-4СК
Строение элементарного звена	$\begin{array}{c} \text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_x\text{-CF}_2\text{-CF-} \\ \\ \text{(O-CF}_2\text{-CF)}_z\text{-SO}_3\text{-X}^+ \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$
Ионообменная матрица	гидрофобная, гомогенная
Ионообменная группа	-SO_3^-
Размер пор, нм	≈ 5 [98]
Размер каналов, нм	$\approx 1,0$ [98]
ПОЕ, ммоль/г сух. Полимера	0,60–1,10
Влагосодержание, %	30

²Образцы мембран МФ-4СК предоставлены заведующим отделом политетрафторэтилена и перфторированных ионообменных мембран ОАО «Пластполимер», к.х.н. Тимофеевым С.В., г. Санкт-Петербург, Россия.

Исходный полимер для изготовления мембран получают в результате радикальной сополимеризации тетрафторэтилена и фторвинилового эфира с группой фторсульфона [98-101].

Процессы наноструктурирования, согласно кластерно-канальной модели [102, 103], протекающие в перфторированных мембранах вследствие одновременного присутствия гидрофильных сульфогрупп и гидрофобных перфторированных цепей, приводят к формированию системы проводящих пор - каналов, расстояние между стенками которых составляет 3-5 нм [92, 104]. Кластеры имеют форму близкую к сферической и представляют собой образованную молекулами воды обратную мицеллу, содержащую протоны, которые образовались при диссоциации ионообменных групп $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$. По внешнему контуру мицеллы расположены фиксированные ионы $-\text{SO}_3^-$ [105].

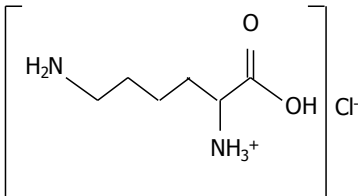
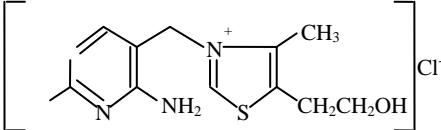
Гидрофобность политетрафторэтиленовой матрицы мембраны, а также отсутствие макропор в структуре МФ-4СК обуславливает большую величину энергии активации межфазного перехода гидратированных катионов на границе мембрана/ исследуемый раствор по сравнению с мембранами с углеводородной матрицей [106], что обеспечивает более высокие величины чувствительности.

2.2. Физико-химические свойства растворов лизина моногидрохлорида и тиамин хлорида

В качестве объектов исследования выбрали индивидуальные и многокомпонентные водные растворы лизина моногидрохлорида (LysHCl), тиамин хлорида (ThiaminCl) и неорганических солей KCl , NaCl и MgSO_4 . Концентрации электролитов в индивидуальных и многокомпонентных растворах варьировались от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М.

Некоторые физико-химические характеристики лизина и тиамин представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химические свойства лизина моногидрохлорида и тиамин хлорида³ [107-109]

Номенклатура	Лизин моногидрохлорид	Тиамин хлорид
Обозначение	LysHCl	ThiaminCl
Структурная формула		
Молекулярная масса, г/моль	146,19	300,5
pI	9,59	-
pK ₁ (-COOH)	2,18	-
pK ₂ (≡NH ⁺)	9,12	-
pK ₃	10,35	-

Лизин моногидрохлорид

Лизин моногидрохлорид (хлороводородная соль α, ε-диамино-капроновой кислоты) – соль основной алифатической аминокислоты лизин. Повышенный интерес к лизину обусловлен широким спектром действия. Данная аминокислота участвует в образовании коллагена, в выработке антител, гормонов и ферментов, участвует в процессе превращения каротина в ретинол, влияет на кроветворную функцию костного мозга и на активность ферментов, оказывает противовирусное действие, особенно в отношении вирусов, вызывающих герпес и острые простудные инфекции [108-110].

Следствием недостатка лизина в организме человека являются усталость, головная боль, повреждение сосудов глаз, выпадение волос, снижение мышечной

³Исследуемые аминокислоты и витамины относятся к незаменимым, т.е. не синтезируются в гетеротрофном организме, а поступают в него с пищей.

массы, потеря кальция, снижение иммунитета к вирусным инфекциям, а также анемия и проблемы в репродуктивной сфере [111].

Диаграмма распределения ионных форм лизина в диапазоне рН от 1 до 7, рассчитанная на основании значений констант диссоциации лизина (таблица 2.2), учетом уравнения материального баланса представлена на рисунке 1 Приложения. Согласно полученной диаграмме распределения лизин в исследуемых растворах ($pH=(5,67-5,05)\pm 0,02$ (таблица 1 Приложения)) должен находиться преимущественно в форме однозарядных катионов.

Тиамин хлорид

Тиамин хлорид (4-метил-5-β-оксиэтил-N-(2'-метил-4'-аминопиримидил-5'-метил) тиазольхлорид) входит в группу водорастворимых витаминов В₁. Впервые препарат тиамина выделил Функ из дрожжей и рисовых отрубей (1912 г.). Виндаус с сотрудниками выделили витамин в чистом виде и в 1932 г. установил эмпирическую формулу $C_{12}H_{18}ON_4SCl_2 \cdot H_2O$ [112].

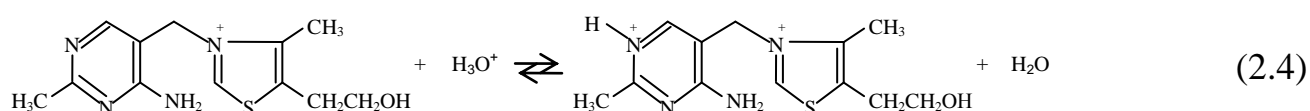
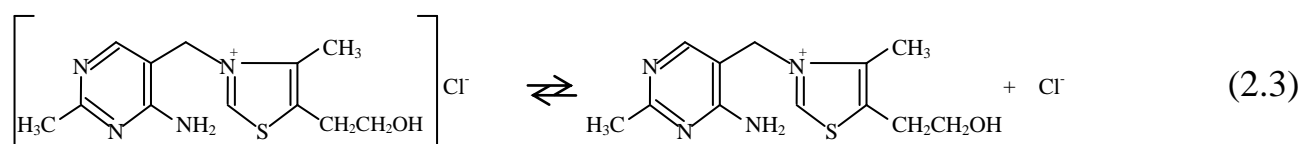
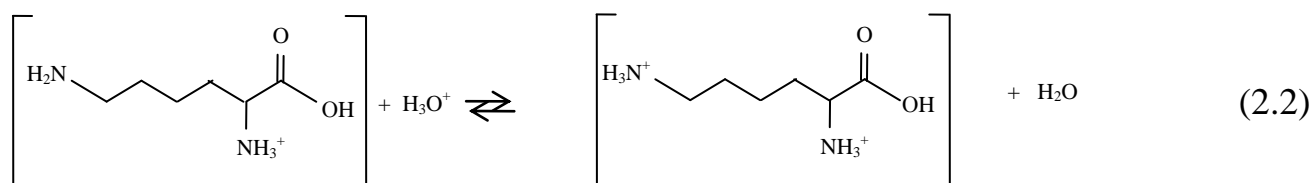
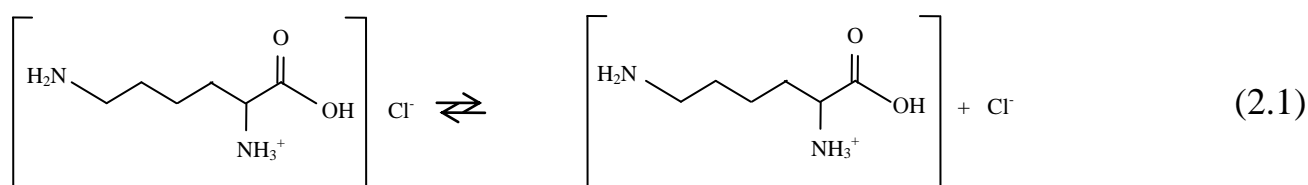
Тиамин хлорид необходим для полноценного физического развития и нормальной жизнедеятельности человека. Участвует в процессах углеводного обмена, а также в превращении глюкозы в другие сахара, необходимые для синтеза нуклеиновых кислот. Дефицит тиамина хлорида в организме приводит к нарушению метаболизма углеводов, что способствует избыточному накоплению в организме жира, появляются отклонения в работе сердечнососудистой и пищеварительной системах [112-114], к повышенной утомляемости, раздражительности, ухудшению памяти. Также при его недостатке в организме происходит накопление пировиноградной кислоты, что нарушает нормальную функцию нервной системы и вызывает заболевание полиневритом (болезнь бери-бери).

Значения констант диссоциации функциональных групп тиамина считали близкими по величине значениям констант диссоциации аминогрупп в пурриновом ($pK_1=2,4$ [115]) и пирролидиновом ($pK_2=11,3$ [115]) циклах. С учетом соответствующих значений констант диссоциации и уравнения материального

баланса рассчитана диаграмма распределения ионных форм тиамина в зависимости от рН (рисунок 2 Приложения). Согласно полученной диаграмме распределения тиамина в исследуемых растворах ($pH=(3,46 - 4,39)\pm 0,04$ (таблица 2 Приложения)) должен находиться преимущественно в форме однозарядных катионов.

Ионный состав исследуемых растворов лизина моногидрохлорида и тиамина хлорида

Ионно-молекулярный состав растворов LysHCl и ThiaminCl при $pH < 7$ определяется следующими равновесиями [108, 116]:



Ионный состав растворов рассчитывали на основании экспериментальных значений рН с помощью уравнений электронейтральности и материального баланса. Степень диссоциации LysHCl, ThiaminCl по уравнениям (2.1), (2.3) принимали равной единице, т.к. концентрации исследуемых растворов не превышали 10^{-2} М. Равновесные концентрации ионов в растворах лизина моногидрохлорида и тиамина хлорида будут определяться выражениями (2.5)–(2.8) и (2.9)–(2.12), соответственно.

$$\begin{cases} [H_3O^+] = 10^{-pH}; & (2.5) \\ [Cl^-] = C_{LysHCl}; & (2.6) \\ C_{LysHCl} = [LysH^+] + [LysH_2^{2+}]; & (2.7) \\ [LysH^+] + 0,5 \cdot [LysH_2^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-]. & (2.8) \end{cases}$$

$$\begin{cases} [H_3O^+] = 10^{-pH}; & (2.9) \\ [Cl^-] = C_{ThiaminCl}; & (2.10) \\ C_{ThiaminCl} = [Thiamin^+] + [ThiaminH^{2+}]; & (2.11) \\ [Thiamin^+] + 0,5 \cdot [ThiaminH^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-]. & (2.12) \end{cases}$$

где C_{LysHCl} , $C_{ThiaminCl}$ – аналитические концентрации лизина моногидрохлорида и тиамин хлорида, (М);

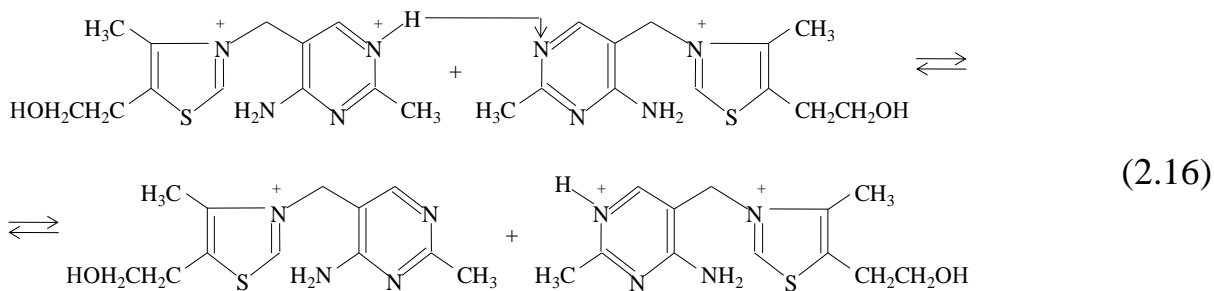
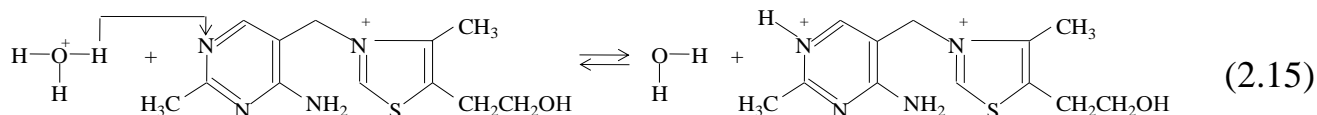
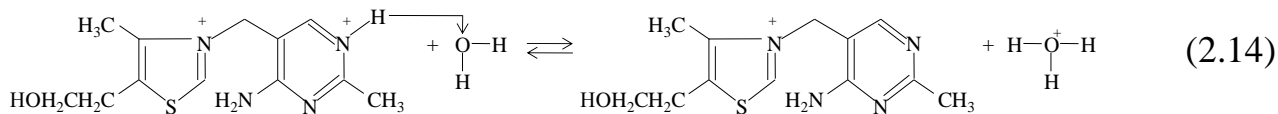
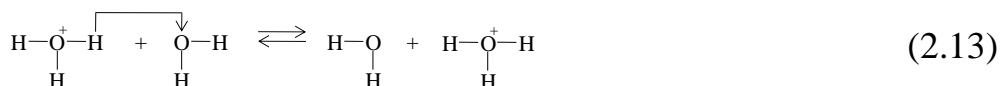
$[H_3O^+]$, $[LysH^+]$, $[LysH_2^{2+}]$, $[Thiamin^+]$, $[ThiaminH^{2+}]$ – равновесные концентрации ионов гидроксония, катионов лизина и тиамин в водных растворах, (М).

Результаты расчётов концентраций ионов в исследуемых растворах представлены в таблицах 1 и 2 Приложения. Согласно полученным данным, в исследуемых растворах лизин находится в форме однозарядных катионов ($C_{LysH^+} = 9,9 \cdot 10^{-5} - 9,9 \cdot 10^{-3}$ М (таблица 1 Приложения)), а тиамин – в форме однозарядных ($C_{Thiamin^+} = 8,0 \cdot 10^{-5} - 9,8 \cdot 10^{-3}$ М) и двухзарядных ($C_{ThiaminH^{2+}} = 2,0 \cdot 10^{-5} - 1,7 \cdot 10^{-4}$ М) катионов (таблица 2 Приложения). При этом концентрация ионов H_3O^+ в растворах $LysHCl$ составляет $(5,70 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$ М, а в растворах $ThiaminCl$ варьируется в диапазоне от $4,1 \cdot 10^{-5}$ до $3,5 \cdot 10^{-4}$ М.

Электропроводности растворов лизина моногидрохлорида и тиамин хлорида

Для исследования возможностей протолитических взаимодействий в растворах $LysHCl$ и $ThiaminCl$ были проанализированы концентрационные зависимости электропроводности растворов. В [117, 118] выявлено, что в растворах $LysHCl$ возможен перенос электричества по двум механизмам –

гидродинамическому и прототропному. Для растворов ThiaminCl экспериментально получены значения удельной электропроводности в диапазоне концентраций $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$ М. При увеличении концентрации ThiaminCl более $5,0 \cdot 10^{-3}$ М молярная электропроводность снижается по полиномной зависимости от корня квадратного из концентрации электролита (рисунок 3.Приложения). Отклонение от теоретической линейной зависимости электропроводности от корня квадратного из концентрации электролита (рисунок 3.Приложения) может быть обусловлено тем, что с увеличением концентрации раствора появляются дополнительные возможности переноса протона по водородным связям между катионами тиамин, ионами H_3O^+ и диполями воды. Возможные схемы переноса электричества по прототропному механизму в водных растворах тиамин хлорида следующие:



2.3. Химический состав натурального и восстановленного молока

Молоко является сложной коллоидной полидисперсной системой, в его состав входит до 200 различных химических веществ. Все компоненты молока взаимосвязаны друг с другом и составляют стабильную систему, находящуюся в равновесии [119].

Наибольший удельный вес в молоке приходится на воду (83-89 %). Содержание сухих веществ составляет 11-17 % (молочный жир, белки, липиды, углеводы, минеральные вещества, азотистые соединения, витамины, ферменты), газов (50-86 см³ в 1л - кислород, азот, углекислый газ) [120]. Средний химический состав сухого цельного молока: белок – 36 %, углеводы (преимущественно лактоза) – 52%, кальций – 1,3 %, калий – 1,8 %. Содержание витаминов в сухом молоке (на 100 г продукта): А – 0,003 мг, В₁ (тиамин) – 0,46 мг, В₂ – 2,1 мг, D – 0,57 мкг. Содержание аминокислот в сухом молоке (на 100 г продукта): лизин – 196 мг, триптофан – 39 мг, фенилаланин – 138 мг [121]. Любые изменения в содержании и состоянии компонентов молока под воздействием тепла, холода, механических, химических факторов, рН и др. могут нарушить равновесие системы и вызвать частичную или полную потерю ее компонентов и изменение свойств [122].

Восстановленное молоко – это молоко, полученное добавлением воды к порошковому сухому обезжиренному или порошковому цельному молоку [123]. При добавлении восстановленного молока в питьевое молоко снижается пищевая ценность продукта за счет многократной тепловой обработки. Усугубляются процессы, приводящие к блокированию некоторых аминокислот белков молока, особенно реакционноспособных лизина и цистеина [124, 125], снижается содержание ионно-молекулярного кальция [122], витаминов [122, 125], происходит частичный гидролиз триглицеридов молочного жира и уменьшение в их составе количества ненасыщенных жирных кислот, уменьшается количество фосфолипидов [122]. Данные по снижению концентрации лизина и витаминов в молоке при различных видах тепловой обработки представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Общие потери веществ от общего содержания, в результате тепловых обработок молочных продуктов, % [74]

Вид тепловой обработки молока	Общие потери веществ, %							
	Лизин	Витамины						
		А	В ₁	В ₂	В ₆	В ₁₂	D	С
Пастеризация	0,6-2,7	10-16	20-27	0-10	0	10	10	9-12
Стерилизация	3,3-20	25-35	50	10	30	70-100	-	43-100
Распылительная сушка	2-15	30	30	30	34	10	50	50
Контактная сушка	20-75	60	40	50	50	35	75	90

2.4. Подготовка мембран и растворов к работе

Образцы мембран МФ-4СК в К- и Н-формах были подготовлены по стандартным методикам [101, 126]. Для получения мембран в Н-форме исходные образцы мембран последовательно кипятили 5 часов в концентрированной HNO₃, 2 часа в дистиллированной воде, 12 часа в 1 М NaOH, 2 часа в дистиллированной воде, затем погружали на 48 часов в 10 % раствор HCl. После перевода в Н-форму мембраны кипятят 1-2 часа в дистиллированной воде.

Для перевода мембран в солевую форму (К, LysH₂²⁺), образцы в Н-форме погружали на 48 часов соответственно в 10 % растворы KCl, 1 М раствор LysHCl, после чего выдерживали в дистиллированной воде 24 часа [101]. Контроль за установлением равновесия в электромембранных системах осуществляли потенциометрически. Установлено, что при обработке мембран растворами 10% KCl и 1 М раствором LysHCl происходит полная замена ионов Н⁺ на ионы К⁺ и LysH₂²⁺.

Кроме того, были получены образцы мембран МФ-4СК в Н/ThiaminH-форме. Образцы мембран МФ-4СК в Н-форме обрабатывали в течение 30 минут в этиленгликоле при температуре стеклования перфторполимера (110 °С), а затем в течение 30 минут в 0,1 М растворе тиамина хлорида при температуре кипения раствора.

Приготовление растворов

Для приготовления растворов были использованы реактивы марки ч.д.а. Растворы готовили последовательным разбавлением исходных растворов. Исходными растворами неорганических электролитов являлись 0,1 М растворы, приготовленные из фиксаналов. Растворы лизина моногидрохлорида, тиамина хлорида и сульфата магния готовили по навеске с точностью 0,0002 г. Все растворы готовили на дистиллированной воде с сопротивлением 0,35 МОм·см. Аналитические концентрации электролитов в исследуемых растворах варьировались в интервале от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М.

Приготовление водно-органических растворов восстановленного молока

В качестве объектов исследования были выбраны водные растворы с концентрациями сухого молока от 0,40 до 8,46 масс. %, что соответствует концентрациям сухого молока в восстановленном, в соответствии с российскими технологиями производства молочных продуктов [127, 128]. Водно-органические растворы содержали восстановленное молоко с массовой долей сухого от 0,40 до 8,46 масс. % и добавки LysHCl (ThiaminCl) с концентрациями от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М.

Растворение сухого молока проводили по ГОСТ Р 52791-2007 «Консервы молочные. Молоко сухое. Технические условия»: навеску сухого молока растворяли маленькими порциями воды с температурой (40 ± 2) °С, тщательно растирая комочки стеклянной палочкой, доводили объем водой до 100 см³ и выдерживали в течение 15-20 мин; измерение проводили после охлаждения водных растворов молока до температуры (20 ± 2) °С [127]. Значения рН растворов восстановленного молока составляли $6,87 \pm 0,06$.

Образцы сухого молока предоставлены начальником отдела развития и внедрения инновационных технологий ОАО Молочный комбинат «Воронежский» д.т.н., проф. Мельниковой Е. И.

2.5. Методики определения физико-химических характеристик мембран и растворов

Методика измерения рН и электропроводности растворов

Для контроля рН использовали комбинированный стеклянный электрод марки ЭСК-10601/7. Измерения в индивидуальных водных растворах выполняли на жидкостном анализаторе Эксперт–001–3 (0.1). Абсолютная погрешность прибора для измерения рН составляет 2,5%. Время измерения составляло 2 минуты.

Электропроводность растворов измеряли при термостатировании ($25 \pm 0,05^\circ\text{C}$) в четырехэлектродной кондуктометрической ячейке погружного типа (контактный метод, в котором на токовые электроды ячейки подают переменное напряжение, на двух потенциальных электродах измеряют амплитуду напряжения и проходящий через систему ток, электропроводность раствора рассчитывается автоматически с учетом постоянной ячейки) с помощью кондуктометра ЭКСПЕРТ-002-2-6-П. Время измерения составляло 3 минуты.

Методика определения полной обменной емкости мембран [129]

В плоскодонную колбу емкостью 100 мл помещали часть мембраны (массой около 2 г.) в Н-форме. Навеску заливали 100 мл 0,1 М раствором NaOH и оставляли на 15 часов при периодическом перемешивании. По истечении указанного срока мембрану отделяли от раствора фильтрованием и часть раствора (обычно 25 мл) с добавлением смешанного индикатора, титровали 0,1 М раствором HCl до перехода окраски от зеленой до синей. Величину полной обменной емкости выражали в мг-экв/г и вычисляли по формуле:

$$E_n = \frac{100 - 4 \cdot V}{m}, \quad (2.17)$$

где 100 – объем 0,1 М NaOH, мл;

V – объем 0,1 М HCl, израсходованного на титрование, мл;

m – масса образца мембраны, г.

Методика определения набухаемости мембран [126]

Образец мембраны выдерживали в дистиллированной воде 24 часа, после чего микрометром измеряли толщину набухшего образца мембраны в 5-ти точках (по углам и в середине образца). С поверхности мембраны фильтровальной бумагой снимали влагу. Образец помещали в бюкс и сушили при температуре $100 \pm 2^\circ \text{C}$ до постоянного веса. У высушенного образца мембраны в 5-ти точках измеряли толщину.

Коэффициент набухаемости и относительная набухаемость мембраны вычисляли по формулам (2.18), (2.19) соответственно:

$$K_n = \frac{B_1}{B_2}, \quad (2.18)$$

$$H = \frac{B_1 - B_2}{B_2} \cdot 100\%. \quad (2.19)$$

где B_1 – толщина набухшей мембраны (среднее из пяти измерений);

B_2 – толщина высушенной мембраны (среднее из пяти измерений).

Методики исследования кинетики сорбции и десорбции [130]

Для изучения кинетики ионного обмена образец перфторированной сульфокатионообменной мембраны с известной ПОЕ, влагоемкостью и массой ($\approx 1,0000$ г) в исходной H- форме погружали в 200 мл 0,1 М раствора исследуемого органического электролита (лизина моногидрохлорида, тиамина хлорида). После установления равновесия полученный образец мембраны погружали в 200 мл

дистиллированной воды или 0,1 М раствора HCl. Контроль сорбции/ десорбции осуществляли потенциометрически.

Методика определения предела обнаружения и предела определения ПД-сенсоров в водных и водно-органических растворах [21]

Предел обнаружения (C_{min}) и предел определения ($C_{opr.}$) оценивали по правилу 3σ с использованием формул (2.20) и (2.21), соответственно [21]:

$$C_{min} = \frac{3s^{фон}}{\Delta\varphi^{исслед} - \Delta\varphi^{фон}} \cdot C^{исслед}, \quad (2.20)$$

$$C_{opr} = 10 \frac{s^{фон}}{S}, \quad (2.21)$$

где $\Delta\varphi^{исслед}$ – отклик сенсора в исследуемом растворе с минимальной концентрацией электролита, мВ;

$\Delta\varphi^{фон}$ – отклик сенсора в дистиллированной воде (165 мВ);

$s^{фон}$ – стандартное отклонение фонового сигнала (1,0 мВ);

S – чувствительность ПД-сенсора к ионам в многокомпонентных растворах, мВ.

2.6. Стандартные методики определения лизина и тиамина

1. Измеряли оптическую плотность D окрашенного раствора хелатного комплекса меди с лизином через каждую минуту до максимального значения D при длине волны около $\lambda = 670$ нм в кювете толщиной 3 см. Определение нулевой точки проводили по дистиллированной воде. Содержание лизина определяют при помощи градуировочного графика [88].

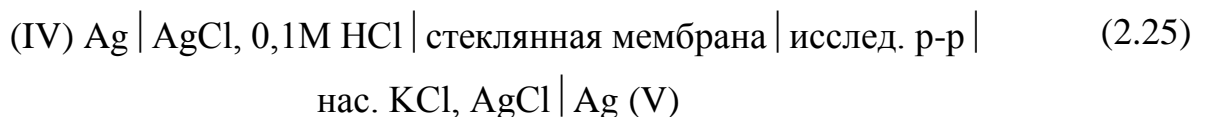
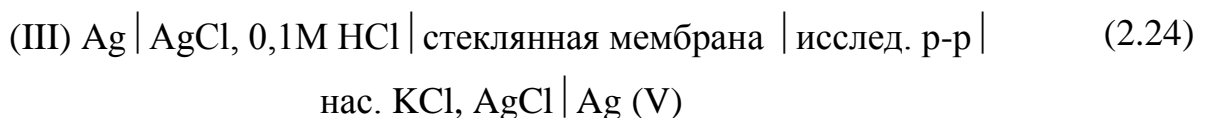
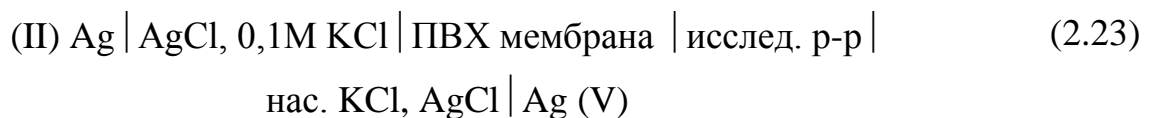
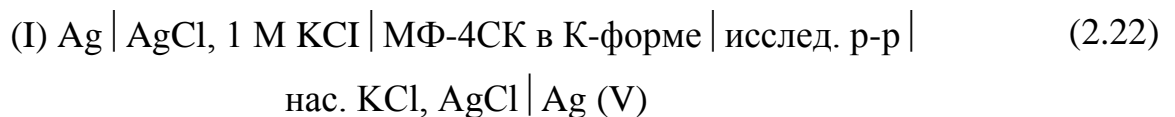
2. Точную навеску порошка тиамина хлорида массой 0,1 г. растворяли в 2 мл дистиллированной воды, прибавляли 1-2 капли индикатора фенолфталеина. Титровали 0,02 моль/л раствором гидроксида натрия до розового окрашивания. 1 мл 0,02 моль/л раствора гидроксида натрия соответствует 0,02031 г. тиамина хлорида [131].

3. Навеску порошка тиамин хлорида массой 0,1 г. растворяли в 2 мл дистиллированной воды, прибавляли 1-2 капли индикатора бромфенолового синего и по каплям разбавленную уксусную кислоту до зеленовато-желтого окрашивания. Титровали 0,02 моль/л раствором нитрата серебра до фиолетового окрашивания. 1 мл 0,02 моль/л раствора нитрата серебра соответствует 0,0153 г. тиамин хлорида [131].

2.7. Электрохимические ячейки для определения лизина и тиамин в водно-органических растворах

Электрохимическая ячейка для анализа водных растворов ThiaminCl+KCl+NaCl включает ПД-сенсор на основе МФ-4СК в К-форме (I), К-СЭ (II), Na-СЭ (III), стеклянный электрод для измерения рН (IV), хлоридсеребряный электрод (V), многоканальный потенциометр (П) (рисунок 2.1). Измерение потенциалов сенсоров (I-IV) осуществляется относительно общего электрода сравнения (V) с помощью многоканального потенциометра (П). Значения откликов сенсоров фиксировали через 5-7 мин (экспериментально определенное время установления квазиравновесия). Использовали К-СЭ ЭЛИС-121К на основе поливинилхлоридной мембраны, стеклянной Na-СЭ ЭЛИС-112Na и хлоридсеребряные электроды сравнения ЭВЛ-1МЗ.1.

Электрохимические цепи для определения откликов массива сенсоров (рисунок 2.1) описываются выражениями:



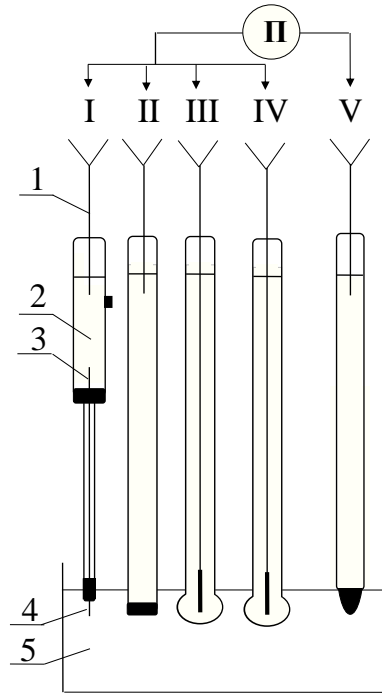


Рисунок. 2.1 – Схема электрохимической ячейки для анализа водных растворов ThiaminCl+KCl+NaCl: I–ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме: 1 –Ag/AgCl электрод; 2 – 1 М KCl; 3, 4 – концы мембраны, контактирующие с раствором сравнения ПД-сенсора и исследуемым раствором, соответственно; 5 – исследуемый раствор; II – К-СЭ; III-Na-СЭ; IV-стеклянный электрод для измерения рН; V– хлоридсеребряный электрод; П – многоканальный потенциометр

Электрохимическая ячейка для анализа водных растворов LysHCl+KCl+NaCl+MgSO₄ включает ПД-сенсор на основе МФ-4СК в К-форме (I), К-СЭ (II), Na-СЭ (III), Mg(Ca)-СЭ (IV), хлоридсеребряный электрод (V), многоканальный потенциометр (П) (рисунок 2.2). Измерение потенциалов сенсоров (I-IV) осуществляется относительно общего электрода сравнения (V) с помощью многоканального потенциометра. Значения откликов сенсоров фиксировали через 4-6 мин (экспериментально определенное время установления квазиравновесия). Использовали Mg(Ca)-СЭ ЭЛИТ-092(Mg+Ca) на основе поливинилхлоридной мембраны.

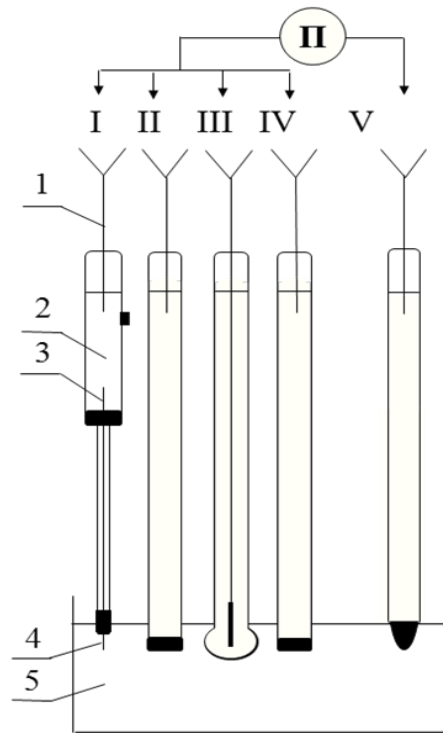
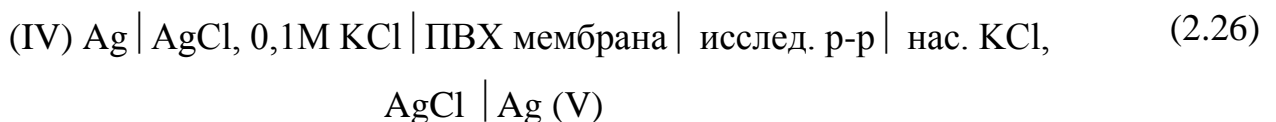


Рисунок 2.2 – Схема электрохимической ячейки для анализа водных растворов $\text{LysHCl} + \text{KCl} + \text{NaCl} + \text{MgSO}_4$: I – ПД-сенсор на основе МФ-4СК в К-форме: 1 – Ag/AgCl электрод; 2 – 1 М KCl ; 3, 4 – концы мембраны, контактирующие с раствором сравнения ПД-сенсора и исследуемым раствором, соответственно; 5 – исследуемый раствор; II – К-СЭ; III – Na -СЭ; IV – $\text{Mg}(\text{Ca})$ -СЭ; V – хлоридсеребряный электрод сравнения; П – многоканальный потенциометр

Электрохимические цепи для определения откликов массива сенсоров (рисунок 2.2) описываются выражениями (2.22), (2.23), (2.24), (2.26), соответственно.



Схемы электрохимических ячеек для определения (методом добавок) лизина и тиамин в восстановленном молоке представлены на рисунке 2.3. Для определения лизина в восстановленном молоке использовали ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме (I) и хлоридсеребряный электрод сравнения (II) (рисунок 2.3, а). Для определения тиамин в восстановленном молоке использовали ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме (I), стеклянный

электрод для измерения pH (II) и хлоридсеребряный электрод сравнения (III) (рисунок 2.3, б).

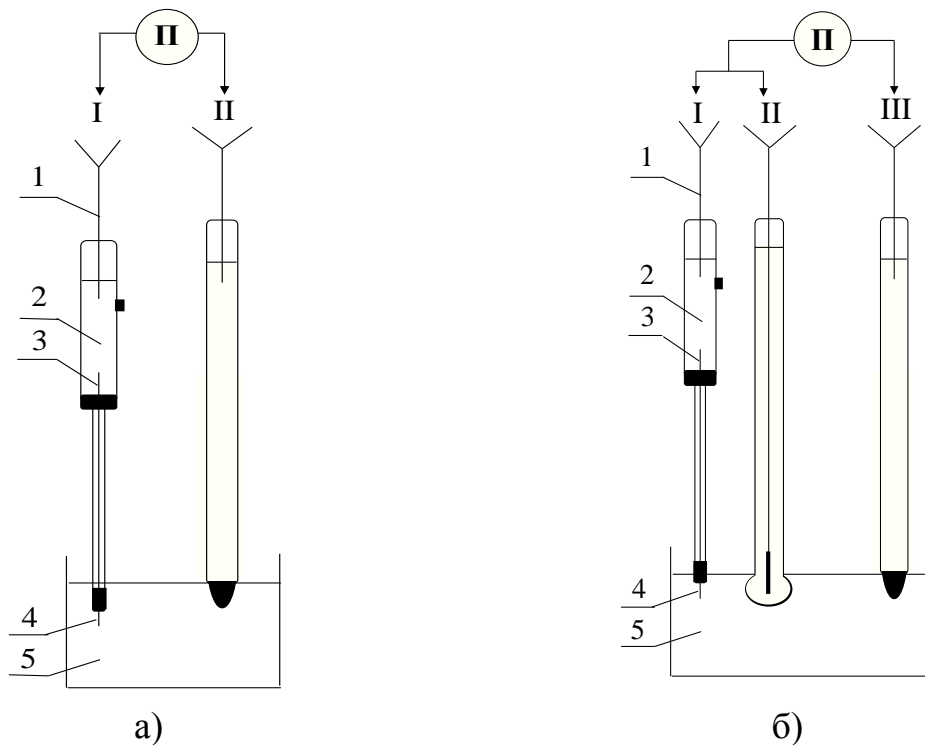


Рисунок 2.3 – Схемы электрохимических ячеек для определения лизина (а) и тиамин (б) методом добавок в восстановленном молоке: ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме: 1 – Ag/AgCl электрод; 2 – 1 М Cl⁻ 3, 4 – концы мембраны, контактирующие с раствором сравнения ПД-сенсора и исследуемым раствором, соответственно; 5 – исследуемый раствор; стеклянный электрод для измерения pH; хлоридсеребряный электрод; П – многоканальный потенциометр

2.8. Электрохимическая ячейка для распознавания образов восстановленного молока

Схема электрохимической ячейки для анализа восстановленного молока представлена на рисунке 2.4. Массив мультисенсорной системы включал: ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме (I); ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в Н-форме (II); ИСЭ (III–VI).

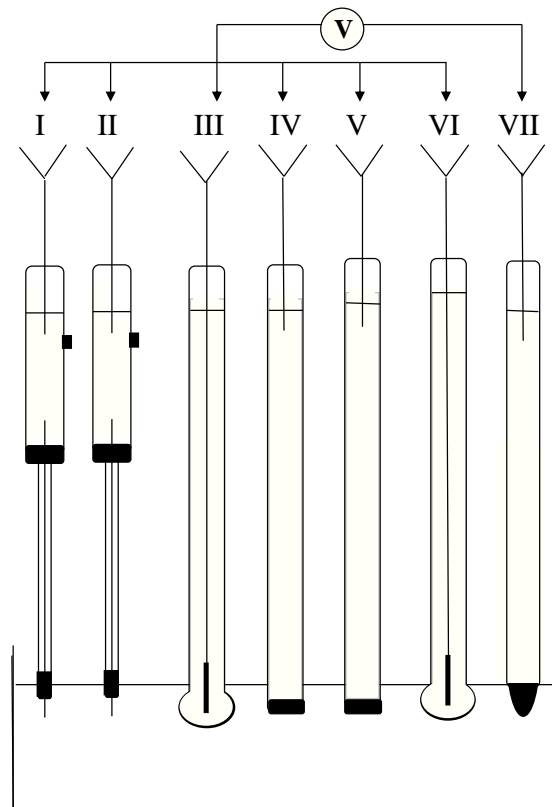
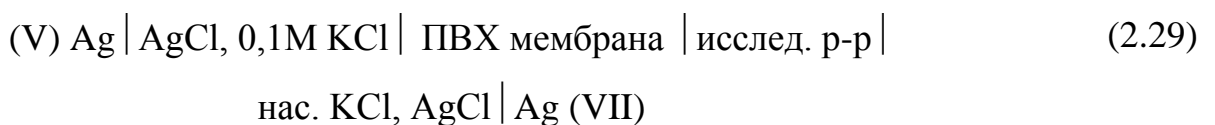
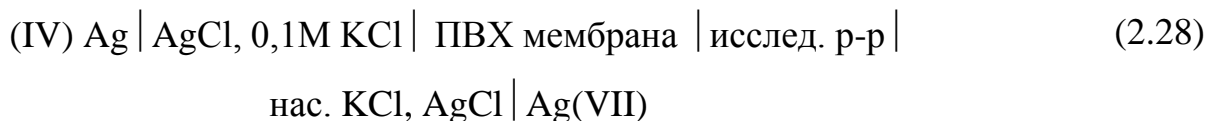
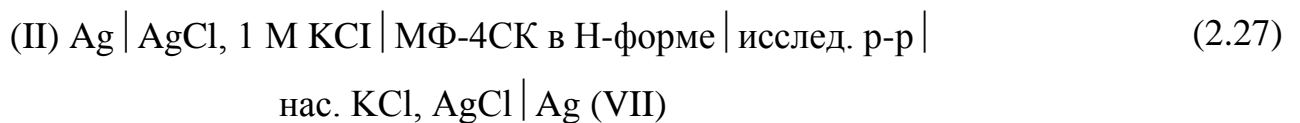


Рисунок 2.4 – Схема электрохимической ячейки для анализа восстановленного молока: I – ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме; II – ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в Н-форме; III – Na-СЭ; IV – NH₄-СЭ; V – Ca-СЭ; VI – стеклянный электрод для измерения pH; VII – хлоридсеребряный электрод сравнения; П – многоканальный потенциометр

Электрохимические цепи для определения откликов сенсоров (рисунок 2.4) описываются выражениями (2.22), (2.23), (2.27)-(2.29), соответственно:



В работе использовали NH₄-СЭ ЭЛИС-121NH₄, Ca-СЭ ЭЛИТ-041Ca. Для контроля pH использовали комбинированный стеклянный электрод (ЭСК-10601/7). В качестве электрода сравнения, необходимого для построения

электрохимической цепи, был выбран хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.1 загущенный. Значения откликов сенсоров фиксировали через 5-6 мин (экспериментально определенное время установления квазиравновесия).

2.9. Аппаратура для потенциометрических измерений

Одним из важных преимуществ потенциометрического метода является возможность снижения времени и трудоемкости анализа путем компьютеризации эксперимента и обработки данных. Кроме того, необходимость использования одновременных измерений обусловлена ионно-обменными процессами, протекающими на границах мембран сенсоров (перфторированных, поливинилхлоридных и стеклянных) с исследуемыми растворами и ионно-молекулярными взаимодействиями компонентов в сложных растворах. В таких системах проведение одновременных измерений позволяет снизить накопление случайных ошибок [21, 132].

Потенциометрические измерения в исследуемых полиионных растворах проводили с помощью многоканального потенциометра. При потенциометрических измерениях выходное сопротивление источников напряжений может достигать нескольких сотен МОм. Поэтому для корректного измерения ЭДС входной каскад измерительного устройства имеет много большее входное сопротивление ($\approx 10^{12}$ Ом) и настолько малые входные токи ($\approx 4 \cdot 10^{-12}$ А), чтобы их влиянием можно было пренебречь [7, 133]. Кроме того, измерительный вход защищён от электростатических разрядов [133]. Для борьбы с помехами используются фильтры нижних частот. В разработанном комплексе использовались активные фильтры второго порядка с частотой среза 1 Гц. Для измерения отфильтрованных напряжений можно использовать многоканальные аналого-цифровые преобразователи (АЦП). Микроконтроллер осуществляет сбор данных с АЦП, цифровую фильтрацию измеренных напряжений методом усреднения и вывод результатов на жидкокристаллический дисплей. Блок-схема и

фотографии многоканального потенциометра представлены на рисунках 2.5 и 2.6, соответственно.

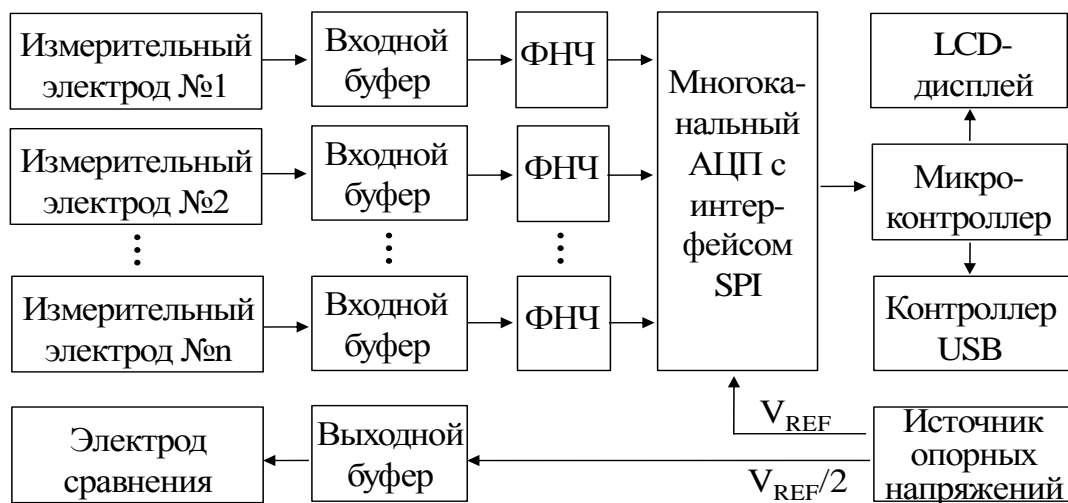


Рисунок 2.5 – Блок-схема многоканального потенциометра [133]



(а)



(б)

Рисунок 2.6 – Фотографии многоканального потенциометра: а) передняя, б) задняя панели прибора [133]

Для хронопотенциометрических измерений использовали компьютерную программу [7], диалоговые окна которой изображены на рисунке 2.7.

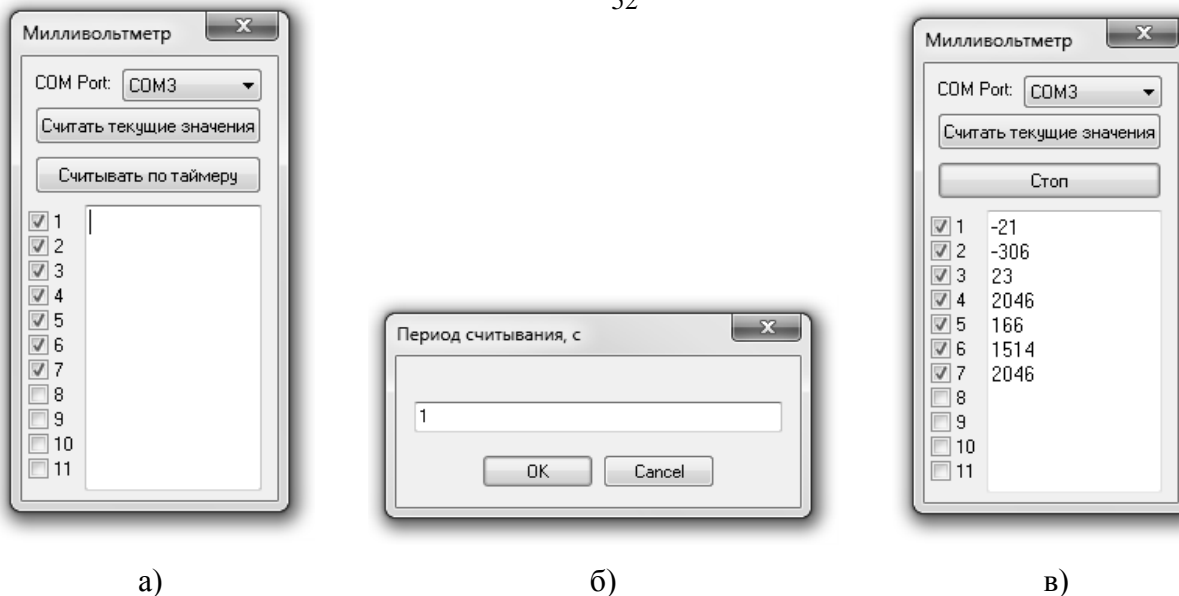


Рисунок 2.7 – Диалоговые окна программы для хронопотенциометрических измерений откликов сенсоров в исследуемых растворах

Для выполнения измерений отмечаются «√» каналы, к которым подключены измерительные электроды, нажимается кнопка «Считывать по таймеру» (рисунок 2.7, а), затем автоматически генерируется дополнительное диалоговое окно (рисунок 2.7, б), в котором задается частота измерения напряжений (не чаще 1 измерения в секунду) и нажимается «ОК». Программа фиксирует значения измеренных напряжений для всех сенсоров с задаваемой частотой. По завершении времени эксперимента нажатием кнопки «Стоп» (рисунок 2.7, в) генерируется файл программы Excel пакета Microsoft Office, в котором входные данные представлены в виде таблицы, включающей столбец со значениями времени измерения и столбцов (в соответствии с количеством измерительных электродов (рисунок 2.7, б)) со значениями напряжений для каждого электрода.

2.10. Планирование эксперимента. Алгоритмы многомерной градуировки перекрестно чувствительных сенсоров

Аналитической задачей разрабатываемых мультисенсорных систем является количественное определение концентраций компонентов полиионных растворов. Поэтому для градуировки перекрестно чувствительных ПД-сенсоров в исследуемых растворах использовали многофакторный регрессионный анализ. Функциональная связь между концентрациями ионных форм амфолита и продуктов диссоциации воды в исследуемых растворах определила необходимость использования неортогональных схем эксперимента для оценки коэффициентов многомерных градуировочных уравнений [7].

В качестве градуировочных уравнений исследовали такие, которые учитывали индивидуальное и взаимное влияние на отклик сенсора концентрации всех (или некоторых) компонентов полиионных растворов:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot pC_i + \sum_{i \neq j}^k b_{ij} \cdot pC_i \cdot pC_j + \sum_{i=1}^k b_i \cdot pC_i \cdot pH + b_h \cdot pH, \quad (2.30)$$

где k – количество определяемых компонентов в растворе.

Для описания откликов ПД-сенсора и ИСЭ в многокомпонентных водных растворах использовали эмпирические модели – линейную регрессию $Y = b_0 + \sum b_i X_i$ и неполную линейную регрессию второго порядка $Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ij} X_i X_j, i \neq j$. Для нахождения коэффициентов b_0, b_i, b_{ij} использовали метод наименьших квадратов [134].

Экспериментальными данными для вывода уравнений многомерных градуировок служила матрица средних значений откликов сенсоров Y (2.31), измеренных относительно электрода сравнения в соответствующих многокомпонентных растворах аминокислот, витаминов и неорганических электролитов. Матрица факторов X (2.31) включала столбец фиктивной переменной равной единице, столбец контролируемых значений pH , k столбцов задаваемых значений отрицательного логарифма аналитической концентрации определяемых компонентов pC_i , h столбцов значений произведения

отрицательных логарифмов аналитической концентрации определяемых компонентов $pC_i pC_j$, k столбцов значений произведения pH и отрицательных логарифмов аналитической концентрации определяемых компонентов $pC_i pH$. Каждое из n средних значений Y получали при дублировании эксперимента m раз в одних и тех же условиях, при одних и тех же значениях факторов. Для оценки коэффициентов регрессии использовали метод наименьших квадратов.

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (2.31)$$

$$Y = \begin{bmatrix} \Delta\varphi_1 \\ \Delta\varphi_2 \\ \Delta\varphi_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \Delta\varphi_n \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} 1 & (pC_1)_1 & \dots & (pC_i pC_j)_1 & \dots & (pC_i pH)_1 & \dots & (pH)_1 \\ 1 & (pC_1)_2 & \dots & (pC_i pC_j)_2 & \dots & (pC_i pH)_2 & \dots & (pH)_2 \\ 1 & (pC_1)_3 & \dots & (pC_i pC_j)_3 & \dots & (pC_i pH)_3 & \dots & (pH)_3 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ 1 & (pC_1)_n & \dots & (pC_i pC_j)_n & \dots & (pC_i pH)_n & \dots & (pH)_n \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ b_h \end{bmatrix}; \quad (2.32)$$

Для существования обратной матрицы $(X^T X)^{-1}$ матрица $X^T X$ должна быть невырожденной, т.е. переменные pC_i , $pC_i pC_j$, не должны быть линейно зависимыми (не коррелированными).

Для проверки значимости найденных коэффициентов регрессии значения b_i сравнивают с погрешностями их определения Δb_i . Пусть каждое из n средних значений \bar{y} получено при дублировании эксперимента m раз в одних и тех же условиях, при одном и том же значении фактора и характеризуется дисперсией s_y^2 [134]:

$$s_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}{m-1}. \quad (2.33)$$

Средняя дисперсия по n экспериментам есть дисперсия воспроизводимости $S_{восп}^2$ [134]:

$$S_{восп}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (s_y^2)_i. \quad (2.34)$$

Коэффициенты регрессии в линейной модели многофакторного анализа являются значимыми, если значения b_i превышают погрешности их определения Δb_i рассчитанные соответственно по формулам [134]:

$$\Delta b_i = \frac{S_{\text{восп}}^2 t_{p,f=n(m-1)}}{\sum_{i=1}^n X_i^2}, \quad (2.35)$$

$$\Delta b_{ij} = \frac{S_{\text{восп}}^2 t_{p,f=n(m-1)}}{\sum_{i,j=1}^n X_i X_j}, \quad (2.36)$$

где t – коэффициент Стьюдента при выбранной доверительной вероятности p и числе степеней свободы $f=n(m-1)$;

$S_{\text{восп}}^2$ – дисперсия воспроизводимости, рассчитанная по формуле (2.32); суммирование значений для каждого фактора/ произведения факторов ведется индивидуально.

Если $b_i < \Delta b_i$ или $b_{ij} < \Delta b_{ij}$ то коэффициент считается незначимым, а соответствующее слагаемое из регрессии исключают.

Дисперсия адекватности $S_{\text{ад}}^2$, характеризующая расхождения между предсказанными и соответствующими экспериментальными значениями Y для k -факторного эксперимента, определяется следующим образом [134]:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - k}. \quad (2.36)$$

Регрессия считается адекватной, если отношение дисперсии адекватности $S_{\text{ад}}^2$ и дисперсии воспроизводимости $S_{\text{восп}}^2$, рассчитанной по формуле (2.34), не превышает табличное значение критерия Фишера $F_{p,f_1=n-k,f_2=n(m-1)}$ при выбранной доверительной вероятности p и числах степеней свободы $f_1=n-k$, $f_2=n(m-1)$. Если линейная регрессия неадекватна, то необходимо исследовать более сложные статистические модели.

ГЛАВА 3. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПД-СЕНСОРОВ К ИОНАМ ГИДРОКСОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЛИЗИН И ТИАМИН

3.1. Чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония в водных растворах, содержащих лизин или тиамин и неорганические электролиты

Исследуемые органические электролиты (LysHCl и ThiaminCl) являются многофункциональными соединениями, в состав которых входят несколько групп способных участвовать в протолитических реакциях. При растворении LysHCl и ThiaminCl в воде между органическими ионами и продуктами диссоциации воды (ионы H_3O^+ и OH^-) устанавливается равновесие. Ионно-молекулярный состав растворов LysHCl и ThiaminCl при $\text{pH} < 7$ определяется равновесиями (2.1) –(2.4).

При контакте сульфокатионообменной мембраны и водного раствора LysHCl (ThiaminCl) на межфазной границе устанавливается квазиравновесие за счет протекания потенциалопределяющих реакций ионного обмена и протолитиза с участием органических и неорганических ионов (рисунок 3.1). При этом вклад ионов в отклик ПД-сенсора зависит от природы и концентрации ионов.

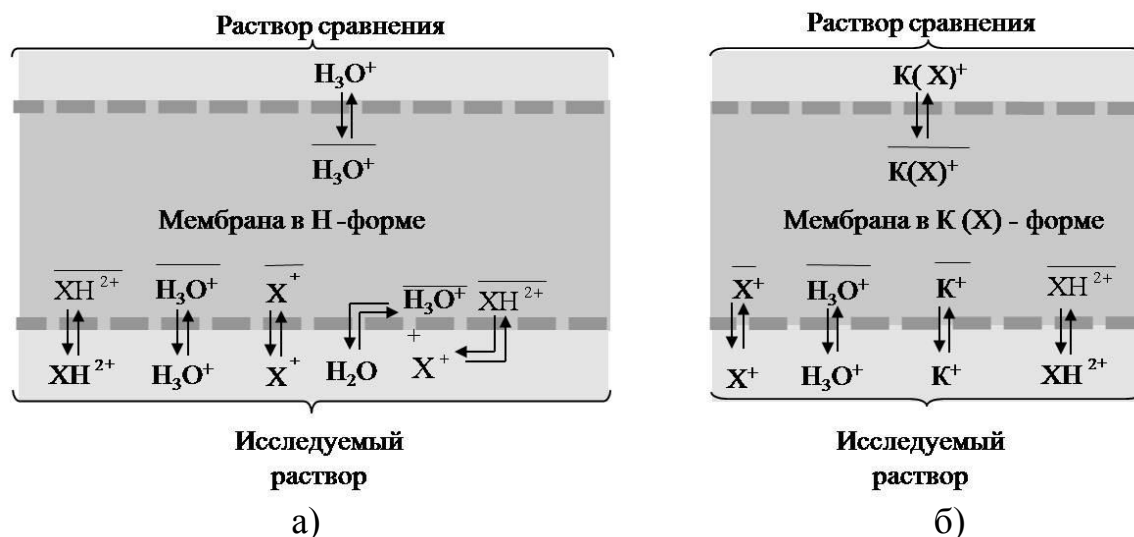


Рисунок 3.1 – Квазиравновесия на границе катионообменной мембраны в Н-форме (а), К- или Х-форме (б) с раствором сравнения и исследуемым раствором

LysHCl (ThiaminCl): $\text{X}^+ - \text{LysH}^+$, Thiamin $^+$; $\text{XH}^{2+} - \text{LysH}_2^{2+}$, ThiaminH $^{2+}$

Рассмотрим предпосылки необходимости исследования чувствительности ПД-сенсоров как к органическим ионам, так и к ионам H_3O^+ , а также исследования совместного влияния концентраций органических ионов и ионов H_3O^+ на отклик сенсоров, при разработке мультисенсорных систем для количественного определения лизина и тиамин в водных растворах при $\text{pH} < 7$.

Во-первых, в ряде работ [80, 89, 93] показано, что чувствительность ПД-сенсора к ионам H_3O^+ выше по сравнению с таковой к другим органическим и неорганическим ионам. Как предположено в [80], это обусловлено высокой степенью гидратации ионов H_3O^+ , поскольку энергия активации межфазного перехода ионов определяется перестройкой вторичной гидратной оболочки ионов при переходе из фазы раствора в фазу мембраны. Кроме того, высокая чувствительность ПД-сенсора к ионам H_3O^+ может быть обусловлена прототропным механизмом межфазного перехода протона при установлении квазиравновесия на границе мембрана/раствор [7, 93].

Во-вторых, концентрации ионов лизина (тиамина) и H_3O^+ в растворах являются взаимозависимыми за счет протекания протолитических реакций (2.2), (2.4). Кроме того, в растворах ThiaminCl в зависимости от pH раствора изменяется соотношение концентрации однозарядных (Thiamin^+) и двухзарядных (ThiaminH^{2+}) катионов.

В-третьих, результаты кондуктометрического исследования растворов LysHCl [117, 118] и ThiaminCl (Глава 2) свидетельствуют о влиянии переноса протона по водородным связям между органическими катионами, ионами H_3O^+ и диполями воды на величину электропроводности при концентрации раствора более $5,0 \cdot 10^{-3}$ М. Поэтому, предполагаем, что при установлении квазиравновесия на границе мембрана/раствор возможен межфазный перенос протона как по водородным связям между ионами H_3O^+ и диполями воды, так и водородным связям между катионами лизина (тиамина) и диполями воды. Это также обуславливает необходимость исследования чувствительности ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ в растворах LysHCl и ThiaminCl.

В растворах LysHCl исследовали чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран в Н- и К-формах, а также на основе мембран в LysH_2^{2+} -форме (методики подготовки мембран, содержащих органические противоионы, представлены в Главе 2). Следует отметить, что для образцов мембран, приведенных в равновесие с растворами ThiaminCl , наблюдалось значительное снижение величины отклика ПД-сенсоров. Это, видимо, обусловлено блокировкой пор мембран, за счет адсорбции на поверхности катионов Thiamin^+ и ThiaminH^{2+} , размер которых соизмерим с размерами пор мембран МФ-4СК. Поэтому для градуировки ПД-сенсоров в растворах ThiaminCl использовали мембраны в Н- и К-формах.

Для сравнения, были получены градуировочные уравнения ПД-сенсоров в растворах LysHCl и ThiaminCl , не учитывающие (3.1) и учитывающие (3.2) влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсоров.

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pC, \quad (3.1)$$

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pC + b_2 \cdot pH, \quad (3.2)$$

где $\Delta\varphi_D$ – аналитический сигнал ПД-сенсора, (мВ);

C – аналитическая концентрация LysHCl (ThiaminCl), М;

b_0 – свободный член градуировочного уравнения, мВ;

b_1, b_2 – коэффициенты, являющиеся оценками чувствительности сенсора к соответствующим ионам, мВ/рС и мВ/рН.

Значения рН в растворах LysHCl и ThiaminCl зависят от концентрации органического электролита. Поэтому варьировать независимо и с постоянным шагом факторы рС и рН в таких системах невозможно. Для расчета коэффициентов градуировочных уравнений (3.2) использовали формулу (2.32) в матричном виде. Алгоритм расчета коэффициентов многомерных градуировочных уравнений такого вида рассмотрен в Главе 2. Следует отметить, что коэффициенты градуировочного уравнения, рассчитанные по неортогональным схемам эксперимента, не являются величинами чувствительности сенсора к индивидуальным компонентам раствора, а учитывают совместное влияние ионов лизина (тиамина) и H_3O^+ на отклик ПД-сенсора.

На рисунке 3.2 представлены коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров в водных растворах LysHCl в интервале концентраций от $1,0 \cdot 10^{-4}$ М до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Полученные градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05.

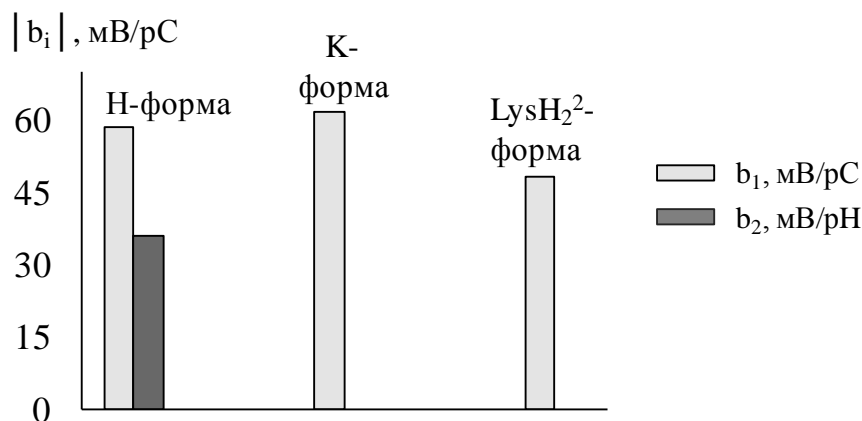


Рисунок 3.2 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров к ионам LysH^+ (b_1) и H_3O^+ (b_2) в водных растворах LysHCl

Согласно данным, представленным на рисунке 3.2, чувствительность ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ в растворах LysHCl является не значимой при использовании мембран в К- и LysH₂²⁻-формах. При этом чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран в Н-форме к ионам H_3O^+ соизмерима с таковой к ионам LysH^+ . Увеличение чувствительности ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ для мембран в Н-форме по сравнению с мембранами в солевых формах обусловлено увеличением концентрации ионов H_3O^+ в фазе мембраны и, соответственно, увеличением разности концентраций ионов H_3O^+ в фазе мембраны и внешнего раствора. Кроме того, при использовании мембран в Н-форме возрастают возможности протолитических взаимодействий на межфазной границе мембрана/раствор (рисунок 3.1). Наибольшую чувствительность ПД-сенсора к ионам LysH^+ в водных растворах обеспечивают мембраны в К-форме (рисунок 3.2). Потенциал определяющими реакциями для ПД-сенсора в этом случае являются реакции ионного обмена на межфазной границе (рисунок 3.1). Поэтому данные мембраны были выбраны для исследования перекрестной чувствительности ПД-сенсоров в растворах LysHCl+KCl+NaCl.

На рисунке 3.3 представлены коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров в водных растворах ThiaminCl в интервале концентраций от $1,0 \cdot 10^{-4}$ М до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05.

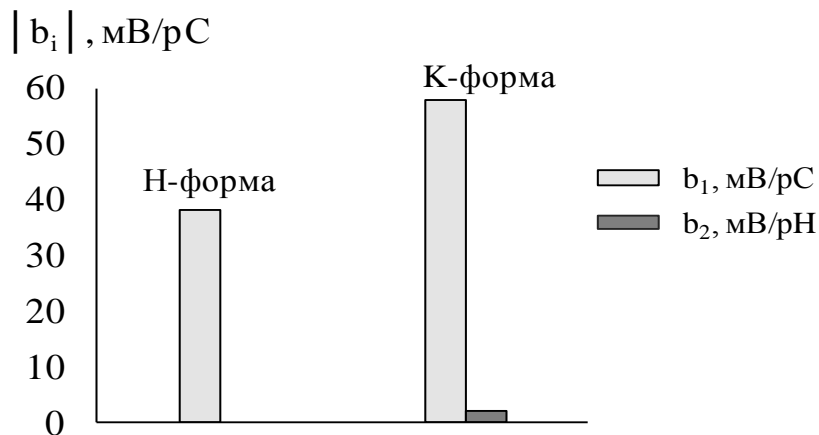


Рисунок 3.3 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров к ионам Thiamin^{z+} (b_1) и H_3O^+ (b_2) в водных растворах ThiaminCl

Согласно данным, представленным на рисунке 3.3, чувствительность ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ в растворах ThiaminCl при использовании мембран в Н-форме является не значимой, а при использовании мембран в К-форме – значимой. При этом ошибка определения отклика ПД-сенсоров на основе мембран в К-форме, с использованием градуировочных уравнений с учетом влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсоров, снижается в 1,2 раза (таблица 3 Приложения).

Предполагаем, что в результате протолиза ионов Thiamin⁺ на поверхности мембран в Н-форме образуются ионы ThiaminH²⁺ (рисунок 3.1). Сорбция крупных ионов ThiaminH²⁺ приводит к блокировке поверхностных сульфо-групп мембраны. Следствием является не только нивелирование влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсора на основе мембран в Н-форме в растворах ThiaminCl, но также снижение в 1,5 раза чувствительности к ионам тиамин по сравнению с таковой для мембран в К-форме (рисунок 3.3).

Как отмечалось выше, в растворах ThiaminCl рН изменяется в большем

диапазоне, чем в растворах LysHCl , и в зависимости от pH изменяется соотношение концентраций ионов Thiamin^+ и ThiaminH^{2+} (таблица 2 Приложения). Видимо это обуславливает значимую чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран в К-форме к ионам H_3O^+ в растворах ThiaminCl (в отличие от растворов LysHCl) и снижение ошибки определения отклика сенсора с использованием градуировочных уравнений, учитывающих влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсоров (таблица 3 Приложения).

В соответствие с полученными данными, чувствительность ПД-сенсоров к ионам Thiamin^{z+} при использовании мембран в К-форме превышает таковую для мембран в Н-форме в 1,5 раза. Поэтому для исследования перекрестной чувствительности ПД-сенсора в растворах $\text{ThiaminCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$ были выбраны мембраны в К-форме.

Были получены градуировочные уравнения ПД-сенсоров на основе МФ-4СК в К-форме в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$ и $\text{ThiaminCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$, не учитывающие (3.3) и учитывающие (3.4) влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсоров:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pX + b_2 \cdot pK + b_3 \cdot pNa, \quad (3.3)$$

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pX + b_2 \cdot pK + b_3 \cdot pNa + b_4 \cdot pH, \quad (3.4)$$

где pX – отрицательный логарифм концентрации LysHCl (ThiaminCl).

В таблице 3.1 представлены коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе МФ-4СК в К-форме в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$ в интервале концентраций от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Полученные градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05.

Таблица 3.1 – Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе МФ-4СК в К-форме в водных растворах LysHCl+KCl+NaCl

Исследуемый раствор	LysHCl+KCl+NaCl	
	(3.3)	(3.4)
$b_0 \pm \Delta b_0$, мВ	-	8±4
$b_1 \pm \Delta b_1$, мВ/рХ	-10±2	-9±3
$b_2 \pm \Delta b_2$, мВ/рК	-14,5±1,6	-14±3
$b_3 \pm \Delta b_3$, мВ/рNa	-11±3	-11,2±1,2
$b_4 \pm \Delta b_4$, мВ/рН	-	0,95±0,5
$(\Delta\varphi_{\text{эксп.}} - \Delta\varphi_{\text{расчет.}}) / \Delta\varphi_{\text{эксп.}}$	0,08	0,08

Согласно данным, представленным в таблице 3.1 величина коэффициента чувствительности ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме к ионам H_3O^+ (b_4) в растворах LysHCl+KCl+NaCl соизмерима с погрешностью его оценки (Δb_4). Это согласуется с результатами, полученными при исследовании индивидуальных растворов LysHCl. Следует отметить, что коэффициенты чувствительности ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме к ионам LysH^+ , K^+ и Na^+ соизмеримы по величине, т.е. ПД-сенсор может быть использован в качестве перекрестно чувствительного для совместного определения данных ионов в водных растворах.

В таблице 3.2 представлены коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе МФ-4СК в К-форме в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl в интервале концентраций от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05.

Таблица 3.2 – Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе МФ-4СК в К-форме в водных растворах ThiaminCl+KCl+NaCl

Исследуемый раствор	ThiaminCl+KCl+NaCl	
	(3.3)	(3.4)
$b_0 \pm \Delta b_0$, мВ	38±5	-108±8
$b_1 \pm \Delta b_1$, мВ/рХ	-15±2	-52±2
$b_2 \pm \Delta b_2$, мВ/рК	-14,9±1,1	-16,5±0,4
$b_3 \pm \Delta b_3$, мВ/рNa	-12,0±0,9	-9,4±1,5
$b_4 \pm \Delta b_4$, мВ/рН	-	64±3
$(\Delta\varphi_{\text{эксп.}} - \varphi_{\text{расчет.}}) / \Delta\varphi_{\text{эксп.}}$	0,10	0,09

Согласно данным, представленным в таблице 3.2, чувствительность ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме к ионам H_3O^+ в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl является значимой. При этом, учет влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl приводит к увеличению коэффициента чувствительности к ионам тиамин (b_1) в 3,5 раза, а коэффициенты чувствительности к ионам калия (b_2) и натрия (b_3) практически не изменяются. Видимо, это обусловлено тем, что концентрации ионов Thiamin⁺, ThiaminH²⁺ и H_3O^+ в исследуемых растворах являются взаимозависимыми.

Таким образом, использование мембран МФ-4СК в К-форме позволяет нивелировать влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора в растворах, содержащих LysHCl, и обеспечивает чувствительность ПД-сенсора к ионам LysH⁺, соизмеримую с таковой к ионам K⁺ и Na⁺. Предполагаем, что это достигается за счет снижения концентрации ионов H_3O^+ в фазе мембраны, а также за счет снижения возможностей протолитических взаимодействий на межфазной границе мембрана/раствор, т.к. потенциал определяющими являются реакции ионного обмена. В растворах ThiaminCl незначимая чувствительность ПД-сенсора к ионам H_3O^+ достигается при использовании мембран в Н-форме, за счет блокировки поверхностных сульфогрупп мембраны ионами ThiaminH²⁺, размер

которых соизмерим с размерами пор мембраны. При этом взаимозависимость концентраций ионов Thiamin^+ , ThiaminH^{2+} и H_3O^+ в растворах ThiaminCl и $\text{ThiaminCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$ обуславливает значимую чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран в К-форме к ионам H_3O^+ . Однако, увеличение в 3,5 раза чувствительности ПД-сенсоров к ионам Thiamin^{2+} для мембран в К-форме по сравнению с мембранами в Н-форме обуславливает их выбор для количественного определения тиамин в водных растворах. При этом учет влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора на основе мембран в К-форме позволяет увеличить чувствительность сенсора к ионам тиамин в водных растворах.

3.2. Чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония, лизина и тиамин в растворах восстановленного молока

В качестве исследуемых были выбраны водные растворы с концентрациями сухого молока от 0,40 до 8,46 масс. %, что соответствует содержанию сухого молока в восстановленном, в соответствии с российскими технологиями производства молочных продуктов (методика приготовления растворов восстановленного молока представлена в главе 2). Концентрации добавок LysHCl и ThiaminCl в восстановленном молоке варьировались от $1,0 \cdot 10^{-4}$ М до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Значения рН исследуемых растворов восстановленного молока представлены в таблицах 4-11 Приложения.

Концентрации ионов лизина и тиамин в восстановленном молоке, рассчитанные по уравнениям (2.5)–(2.12) на основании экспериментальных значений рН, представлены в таблицах 4-11 Приложения. Получено, что в исследуемых растворах восстановленного молока, как лизин, так и тиамин находятся преимущественно в форме однозарядных катионов (таблицы 4-11 Приложения). Концентрация ионов H_3O^+ в восстановленном молоке, содержащем LysHCl и ThiaminCl , составляет $(4,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$ М и $7,0 \cdot 10^{-7} - 2,8 \cdot 10^{-5}$ М, соответственно (таблицы 4-11 Приложения).

Для градуировки ПД-сенсоров в растворах восстановленного молока, содержащих LysHCl (ThiaminCl), также как в водных растворах, были выбраны градуировочные уравнения, не учитывающие (3.1) и учитывающие (3.2) влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсоров.

В растворах восстановленного молока, содержащих LysHCl , исследовали чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в К-, Н- и LysH_2^2 -формах. В данных растворах градуировочные уравнения (3.2), учитывающие влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсоров, не являются адекватными на уровне значимости 0,05, как при использовании мембран в солевых формах, так и при использовании мембран в Н-форме. Это, видимо, обусловлено узким диапазоном рН исследуемых растворов (таблицы 4-7 Приложения). Градуировочные зависимости (3.1) отклика ПД-сенсоров от концентрации ионов LysH^+ в растворах восстановленного молока с различным содержанием сухого представлены на рисунке 3.4.

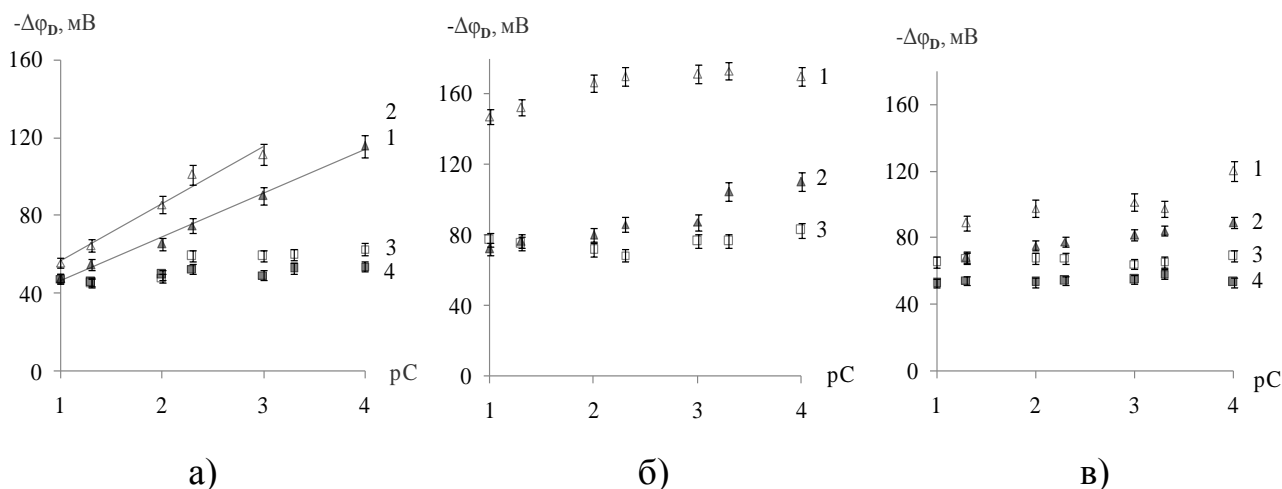


Рисунок 3.4 – Зависимости откликов ПД-сенсоров на основе мембран в К-форме (а), в Н-форме (б) и LysH_2^2 -форме (в) от концентрации LysHCl в растворах восстановленного молока с содержанием сухого:

1 – 0,40 %; 2 – 1,30 %; 3 – 3,40 %; 4 – 8,46 %

Наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к ионам LysH^+ в восстановленном молоке получена для мембран в К- форме при концентрациях сухого молока 0,40-1,30 масс. % (рисунок 3.4, а).

Величина отклика ПД-сенсоров на основе мембран в Н- и LysH_2^2 -формах мало зависит от концентрации лизина в растворе, однако значительно зависит от концентрации сухого молока (рисунок 3.4, б, в). Это может свидетельствовать о том, что при использовании мембран в Н- и LysH_2^2 -формах вклад ионов LysH^+ в отклик сенсора нивелируется вкладом других ионов, содержащихся в восстановленном молоке, концентрация которых постоянна при фиксированном содержании сухого молока. В случае использования мембран в Н-форме это может быть обусловлено тем, что потенциалопределяющими реакциями ПД-сенсоров являются протолитические реакции с участием содержащихся в восстановленном молоке объемных катионов и цвиттерионов витаминов (тиамин, пиридоксин) и аминокислот (аргинина, глутаминовой кислоты), размер которых соизмерим с размером пор мембран и превышает размер катионов лизина. Такое предположение согласуется с тем, что величины отклика ПД-сенсора на основе мембран в Н-форме (рисунок 3.4, б) в 1,5-2 раза превышают таковые для солевых форм мембран (рисунок 3.4, а, в).

В случае использования мембран в LysH_2^2 -форме наблюдается не только снижение чувствительности к ионам LysH^+ , но также наименьшее влияние концентрации сухого молока на отклик ПД-сенсора. Видимо, это обусловлено тем, что объемные двухзарядные катионы LysH_2^2 в фазе мембраны стерически ограничивают сорбцию других органических и неорганических ионов, содержащихся в молоке.

Для градуировки ПД-сенсоров в растворах восстановленного молока, содержащих ThiaminCl, использовали мембраны МФ-4СК в К-форме, т.к. чувствительность ПД-сенсоров на их основе к катионам тиамин в растворах ThiaminCl в 1,5 раза больше чем на основе мембран в Н-форме (рисунок 3.3). На рисунке 3.5 представлены коэффициенты градуировочных уравнений без учета (а) и с учетом (б) влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора в восстановленном молоке, содержащем ThiaminCl. Градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05.

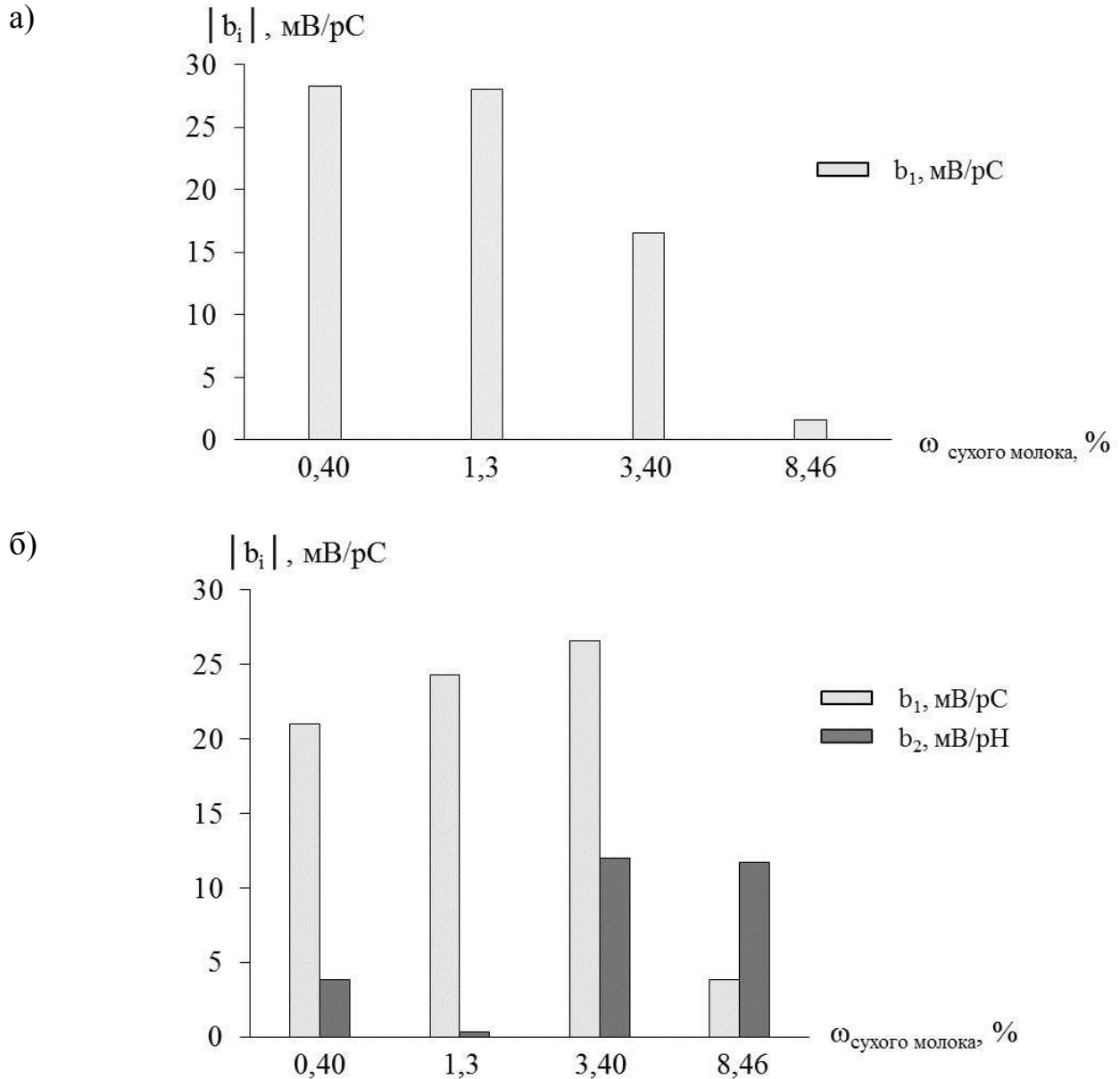


Рисунок 3.5 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К- форме в восстановленном молоке, содержащем ThiaminCl:

- а) –уравнения без учета влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсора;
 б) –уравнения с учетом влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсора

Согласно полученным данным, влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К- форме в восстановленном молоке, содержащем ThiaminCl, является значимым во всем диапазоне концентраций сухого молока (рисунок 3.5, б). При этом учет влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора приводит к увеличению коэффициентов чувствительности (b_1) к ионам тиамин при концентрациях сухого молока $\leq 3,40$ масс. %.

Следует отметить, что чувствительность ПД-сенсоров к ионам тиамин в восстановленном молоке (рисунок 3.5) ниже в 2,5 раза при концентрациях сухого молока 0,40-3,40 масс. %, по сравнению с чувствительностью в индивидуальных водных растворах ThiaminCl (рисунок 3.3), и соизмерима с погрешностью ее оценки, при концентрациях сухого молока 8,46 масс. %. Кроме того, при концентрациях сухого молока $\geq 3,40$ масс. % (рисунок 3.5) чувствительность ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ увеличивается в 5,5 раз по сравнению с исходной для растворов ThiaminCl (рисунок 3.3).

Снижение чувствительности ПД-сенсоров к ионам тиамин в растворах восстановленного молока по сравнению с чувствительностью в водных растворах, видимо, обусловлено влиянием на отклик концентрации неорганических ионов (K^+ , Na^+), а также ионов аминокислот и витаминов (аргинина, глутаминовой кислоты, лизина, пиридоксина), содержащихся в сухом молоке.

Увеличение чувствительности ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ при увеличении содержания сухого молока может быть обусловлено возрастанием концентрации ионов и цвиттерионов аминокислот и витаминов, участвующих в реакциях протолиза на межфазной границе мембрана/ раствор восстановленного молока.

Таким образом, наибольшая чувствительность к ионам лизина и тиамин в восстановленном молоке, содержащем добавки LysHCl и ThiaminCl, наблюдается для ПД-сенсоров на основе мембран в К- форме при концентрациях сухого молока 0,40-1,30 масс. % и 0,40-3,40 масс. % соответственно. Предполагаем, что при таких условиях потенциал определяющими являются реакции ионного обмена и вклад ионов лизина и тиамин в отклик ПД-сенсоров является значимым, по сравнению с вкладом других ионов, содержащихся в сухом молоке. При этом необходимым является учет влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора в восстановленном молоке, содержащем ThiaminCl.

ГЛАВА 4. МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИАМИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ, С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ГИДРОКСОНИЯ НА ОТКЛИК ПД-СЕНСОРА

В главе 3 (раздел 3.1) обоснован выбор К-формы перфторированной сульфокатионообменной мембраны МФ-4СК для организации ПД-сенсора при определении ионов тиамин в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия, а также необходимость учета влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора в данных растворах. Таким образом, массив мультисенсорной системы для совместного количественного определения катионов в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl включал перекрестно-чувствительный ПД-сенсор на основе МФ-4СК в К-форме, К-СЭ, Na-СЭ, стеклянный электрод для измерения pH и хлоридсеребряный электрод сравнения. Схема электрохимической ячейки для анализа водных растворов ThiaminCl+KCl+NaCl представлена на рисунке 2.1. Электрохимические цепи для определения откликов сенсоров описываются выражениями (2.22)–(2.25).

Предварительно, были определены параметры перекрестной чувствительности (средний наклон \bar{S} (1.8), фактор воспроизводимости \bar{K} (1.9) и фактор неселективности \bar{F} (1.10)) К-СЭ и Na-СЭ на основании экспериментальных данных, полученных при градуировке ИСЭ в индивидуальных растворах ThiaminCl, KCl и NaCl (таблица 12 Приложения). Результаты оценки перекрестной чувствительности К-СЭ и Na-СЭ в растворах определяемых компонентов свидетельствуют о необходимости учета влияния всех определяемых ионов на отклик ИСЭ при их градуировке в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl.

Экспериментально были определены значения откликов ПД-сенсора, К-СЭ и Na-СЭ относительно электрода сравнения в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl при варьировании концентрации каждого компонента от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М

(таблица 13 Приложения). Для градуировки ПД-сенсора и ИСЭ рассматривали уравнения без учета (4.1), (4.2) и с учетом (4.3), (4.4) взаимовлияния ионов Thiamin^{z+}, K⁺, Na⁺ и H₃O⁺ на отклик сенсора.

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pC + b_2 \cdot pK + b_3 \cdot pNa + b_4 \cdot pH, \quad (4.1)$$

$$E_{ИСЭ} = b_0 + b_1 \cdot pC + b_2 \cdot pK + b_3 \cdot pNa + b_4 \cdot pH, \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_D = & b_0 + b_1 \cdot pC + b_2 \cdot pK + b_3 \cdot pNa + b_4 \cdot pH + \\ & + b_{12} \cdot pC \cdot pK + b_{13} \cdot pC \cdot pNa + b_{14} \cdot pC \cdot pH + \\ & + b_{23} \cdot pK \cdot pNa + b_{24} \cdot pK \cdot pH + b_{34} \cdot pNa \cdot pH, \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{aligned} E_{ИСЭ} = & b_0 + b_1 \cdot pC + b_2 \cdot pK + b_3 \cdot pNa + b_4 \cdot pH + \\ & + b_{12} \cdot pC \cdot pK + b_{13} \cdot pC \cdot pNa + b_{14} \cdot pC \cdot pH + \\ & + b_{23} \cdot pK \cdot pNa + b_{24} \cdot pK \cdot pH + b_{34} \cdot pNa \cdot pH, \end{aligned} \quad (4.4)$$

где $\Delta\varphi_D$ – отклик ПД-сенсора на основе мембраны в К-форме, мВ;

$E_{ИСЭ}$ – отклик К-СЭ (Na-СЭ), мВ;

pC , pK , pNa – отрицательные логарифмы аналитической концентрации ионов тиамин, калия и натрия;

b_i – оценки чувствительности ПД-сенсора и ИСЭ к индивидуальным компонентам;

b_{ij} – оценки взаимного влияния концентраций ионов на отклики ПД-сенсора и ИСЭ.

На рисунке 4.1 представлены значения коэффициентов градуировочных уравнений (4.1) и (4.3) для ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl. В таблице 14 Приложения представлены рассчитанные по формулам (2.33) и (2.36) значения дисперсий воспроизводимости и дисперсий адекватности откликов ПД-сенсора, а также их отношения. Все уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05, так как отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости не превышает табличное значение критерия Фишера.

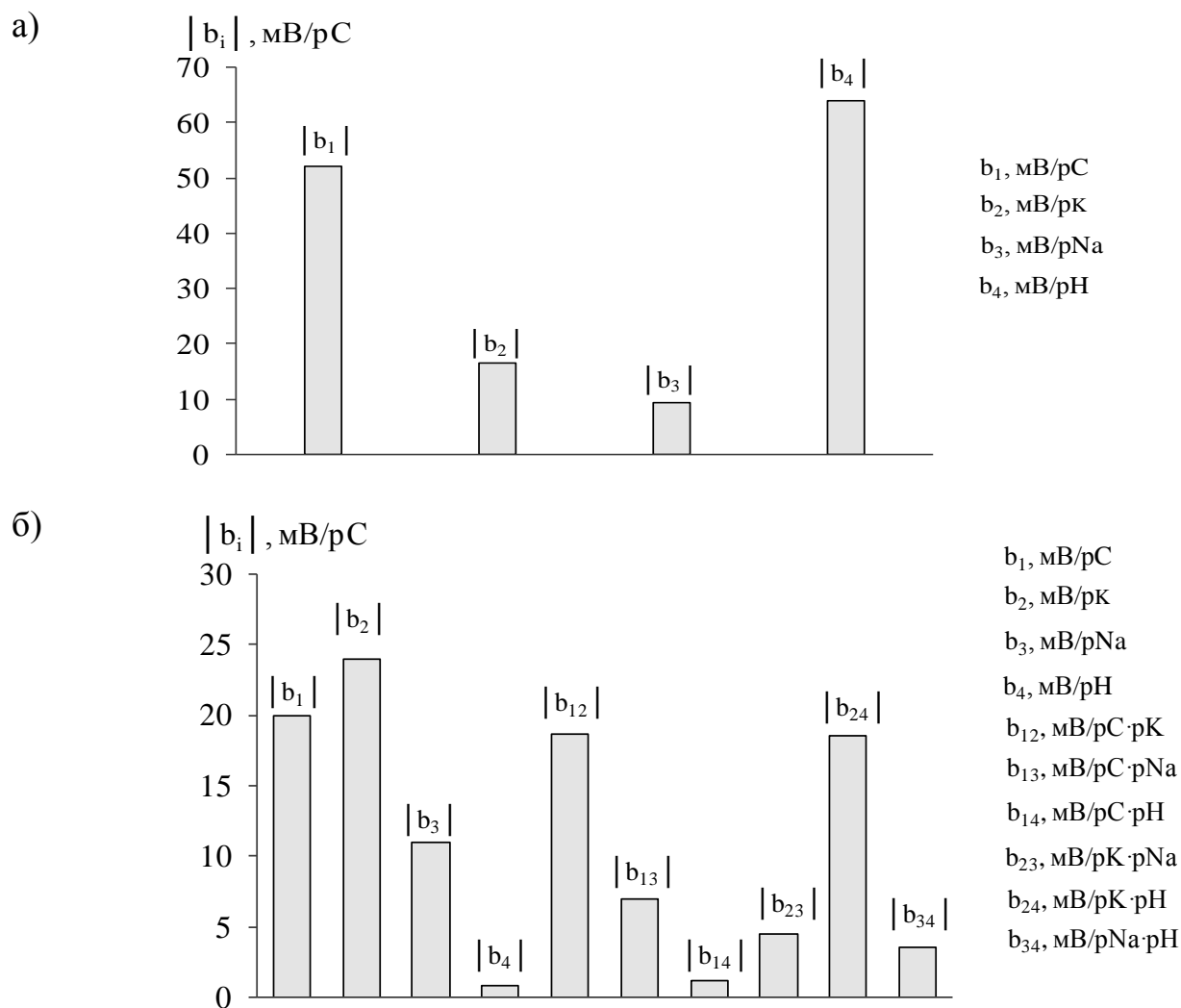


Рисунок 4.1 – Коэффициенты градуировочных уравнений без учета (а) и с учетом (б) взаимовлияния ионов Thiamin^{z+}, K⁺, Na⁺ и H₃O⁺ на отклик ПД-сенсора в многокомпонентных растворах

Для определения ионов Thiamin^{z+}, K⁺ и Na⁺ было выбрано градуировочное уравнение (4.3), характеризующееся наименьшей относительной погрешностью определения отклика ПД-сенсора (таблица 15 Приложения) и наибольшим значением коэффициентов чувствительности к ионам Thiamin^{z+}, K⁺ и Na⁺ по сравнению с таковым к ионам H₃O⁺ (рисунок 4.1, б).

В таблице 4.1 представлены значимые значения коэффициентов градуировочных уравнений (4.2) и (4.4) для K-СЭ и Na-СЭ в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl.

Таблица 4.1 – Коэффициенты градуировочных уравнений без учета (а) и с учетом (б) взаимовлияния ионов Thiamin^{z+}, K⁺, Na⁺ и H₃O⁺ на отклик К-СЭ и Na-СЭ в многокомпонентных растворах

Коэффициенты градуировочных уравнений	Без учета взаимовлияния ионов Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора		С учетом взаимовлияния ионов Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора	
	К-СЭ	Na-СЭ	К-СЭ	Na-СЭ
	$b_0 \pm \Delta b_0$, мВ	-435±10	42±5	-302±11
$b_1 \pm \Delta b_1$, мВ/рThiamin ^{z+}	19±4	-22±2	23±3	10±2
$b_2 \pm \Delta b_2$, мВ/рК	15±4	-15±2	-19±3	21±2
$b_3 \pm \Delta b_3$, мВ/рNa	-	-16±2	-6±3	19±2
$b_4 \pm \Delta b_4$, мВ/рН	27±4	17±3	-	-
$b_5 \pm \Delta b_5$, мВ/(рThiamin ^{z+} ·рК)	-	-	7±3	-4±2
$b_6 \pm \Delta b_6$, мВ/(рThiamin ^{z+} ·рNa)	-	-	-	-3,6±1,8
$b_7 \pm \Delta b_7$, мВ/(рК·рNa)	-	-	5±3	-8±2

Все градуировочные уравнения К-СЭ и Na-СЭ являются адекватными на уровне значимости 0,05, так как отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости не превышает табличное значение критерия Фишера (таблица. 16 Приложения). Для сравнения рассчитаны относительные погрешности определения откликов К-СЭ и Na-СЭ в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl с помощью градуировочных уравнений без учета и с учетом взаимовлияния ионов Thiamin^{z+}, K⁺, Na⁺ и H₃O⁺ на отклик (таблица 15 Приложения). Получено, что значимым для Na-СЭ является взаимовлияние ионов Thiamin^{z+}, K⁺, Na⁺ на отклик и его учет позволяет снизить ошибку определения отклика Na-СЭ в 1,6 раз. При этом ошибка К-СЭ при учете взаимовлияния ионов на отклик не изменялась.

Таким образом, система градуировочных уравнений для совместного определения ионов Thiamin^{z+}, K⁺ и Na⁺ в водных растворах с учетом влияния ионов H₃O⁺ имела вид:

$$\begin{cases} \Delta\varphi_D = -312 - 20 \cdot pC + 23 \cdot pK - 10 \cdot pNa + \\ + 19 \cdot pC \cdot pK + 6,5 \cdot pC \cdot pNa + 3,5 \cdot pK \cdot pNa - 19 \cdot pK \cdot pH - 3 \cdot pNa \cdot pH, \\ E_{K-CЭ} = -435 + 19 \cdot pC + 15 \cdot pK + 27 \cdot pH, \\ E_{Na-CЭ} = -61 + 10 \cdot pC + 21 \cdot pK + 19 \cdot pNa - \\ - 4 \cdot pC \cdot pK - 3,6 \cdot pC \cdot pNa - 8 \cdot pK \cdot pNa.. \end{cases} \quad (4.5)$$

В таблице 4.2. представлены фактические и определенные с помощью системы уравнений (4.5) значения концентраций катионов Thiamin^{z+}, K⁺ и Na⁺ для некоторых исследуемых растворов.

Таблица 4.2 – Определение концентраций компонентов для некоторых исследуемых растворов ThiaminCl+KCl+NaCl

№	Введено, М			Найдено, М			
	Thiamin ^{z+}	K ⁺	Na ⁺	Thiamin ^{z+}	K ⁺	Na ⁺	s _r
1	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	(1,03±0,04)·10 ⁻³	(0,94±0,04)·10 ⁻⁴	(1,05±0,04)·10 ⁻⁴	0,05
2	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻²	(1,05±0,04)·10 ⁻³	(1,02±0,04) 10 ⁻⁴	(0,97±0,04)·10 ⁻²	0,05
3	1,0·10 ⁻²	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻²	(0,96±0,03)·10 ⁻²	(1,03±0,04)·10 ⁻³	(0,99±0,03)·10 ⁻²	0,04
4	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³	(0,95±0,05)·10 ⁻³	(1,04±0,06)·10 ⁻³	(1,06±0,06)·10 ⁻³	0,07
5	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	(1,06±0,04)·10 ⁻⁴	(0,98±0,04)·10 ⁻⁴	(1,07±0,05)·10 ⁻³	0,05

Число определений составляло 8. Статистическую обработку результатов анализа проводили при доверительной вероятности 0,95.

Для оценки воспроизводимости результатов определения рассчитывали относительное стандартное отклонение $s_r = s/\bar{C}_{\text{эксп}}$ (где $\bar{C}_{\text{эксп}}$ – среднее значение концентрации, определенное с помощью системы градуировочных уравнений на основании экспериментальных значений откликов сенсоров в исследуемых растворах, s – стандартное отклонение определения среднего значения концентрации). Для оценки правильности рассчитывали относительную погрешность определения концентрации ионов как отношение разности определенной и введенной концентраций ($\Delta C = \bar{C}_{\text{эксп}} - C_{\text{вв}}$) к введенной концентрации ($C_{\text{вв}}$). Предел обнаружения C_{min} и предел определения $C_{\text{опр}}$ рассчитывали по правилу 3σ с использованием формул (2.20), (2.21).

Полученные метрологические характеристики определения катионов Thiamin^{z+}, K⁺ и Na⁺ в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl, с учетом влияния концентрации ионов H₃O⁺ на отклики ПД-сенсора, K-СЭ и Na-СЭ представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Характеристики мультисенсорной системы для количественного определения катионов Thiamin^{z+}, K⁺ и Na⁺ в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl

Характеристика	Без учета взаимовлияния Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора	С учетом взаимовлияния Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора
Относительная ошибка определения (%)	10-12	7
Относительное стандартное отклонение (s_r)	$\leq 0,09$	$\leq 0,07$

Продолжение таблицы 4.3

Характеристика	Без учета взаимовлияния Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора	С учетом взаимовлияния Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора
Предел обнаружения (М)	2,5·10 ⁻⁵	
Предел определения (М)	5,8·10 ⁻⁵	
Диапазон рН	от 4,39±0,04 до 3,46±0,04	
Диапазон концентраций(М)	1,0·10 ⁻⁴ -1,0·10 ⁻²	
Время отклика (мин)	≤ 5-7	

Относительная погрешность определения катионов Thiamin^{z+}, K⁺ и Na⁺ в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl, с учетом влияния ионов H₃O⁺ на отклики ПД-сенсора, К-СЭ и Na-СЭ составила 7 %, относительное стандартное отклонение результатов определения (s_r) не превышало 0,07, предел обнаружения составил 2,7·10⁻⁵ М, предел определения составил 1,0·10⁻⁵ М, время анализа не превышало 7 минут. Полученные результаты свидетельствуют о возможности определения катионов тиамин в полиионных растворах с более высокой точностью и воспроизводимостью за счет учета влияния концентрации ионов H₃O⁺ на отклики сенсоров.

ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЛИЗИНА, КАЛИЯ, НАТРИЯ И МАГНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ЛЕЧЕБНО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ СОЛЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНО-АППАРАТНОГО КОМПЛЕКСА

Объектами исследования служили образцы лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия» [137], в состав которой входят NaCl (ГОСТ 13830), KCl (ГОСТ 4234-71), MgSO₄ (ГОСТ 4523-77) и LysHCl (ТУ 9291-001-51711-02) в следующем массовом соотношении 35%-58%, 31-40%, 5-10% и 2-10%, соответственно. Данный продукт позволяет расширить российский ассортимент профилактических и диетических солевых смесей с пониженным содержанием хлорида натрия.

Модельными растворами для градуировки сенсоров были индивидуальные водные растворы LysHCl, KCl, NaCl и MgSO₄ и многокомпонентные водные растворы LysHCl+KCl+NaCl+MgSO₄. Индивидуальные концентрации электролитов в растворах варьировались от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Величина pH растворов LysHCl+KCl+NaCl+MgSO₄ составляет $5,27 \pm 0,05$, лизин в данных растворах находится в форме LysH⁺ (таблица 1 Приложения). Выбранный диапазон концентраций модельных растворов включает значения концентрации определяемых ионов в водных растворах 1 г/л лечебно-профилактической соли.

В работе [70] была разработана потенциометрическая мультисенсорная система для совместного определения ионов лизина и щелочных металлов в водных растворах. Эта система использована, в частности, для анализа лечебно-профилактических пищевых солей, содержащих лизин моногидрохлорид, хлориды калия и натрия, сульфат магния. В этой работе осуществлялись последовательные измерения откликов ПД-сенсора и ИСЭ (не являющихся высокоселективными в исследуемых многокомпонентных растворах). Однако необходимость проведения одновременных измерений откликов перекрестно чувствительных сенсоров, как при их градуировке, так и при определении ионов связана с:

– протеканием ионно-обменных процессов, на границах мембран сенсоров (перфторированных, поливинилхлоридных и стеклянных) с исследуемыми полиионными растворами при установлении квазиравновесия;

– ионно-молекулярными взаимодействиями компонентов в полиионных растворах;

– возможностью контроля ошибок на всех стадиях измерения.

Таким образом, проведение одновременных измерений откликов массива сенсоров в полиионных растворах направлено на снижение накопления ошибок в процессе эксперимента, при этом компьютеризация анализа позволяет снизить время и трудоемкость анализа. Поэтому задачами были:

– разработать ПАК с компьютерными программами и многоканальным потенциометром для совместного количественного определения катионов LysH^+ , K^+ , Na^+ и Mg^{2+} в водных растворах и в образцах лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия»;

– сравнить метрологические характеристики определения компонентов лечебно-профилактической соли с использованием ПАК и с помощью последовательных измерений на высокоомном вольтметре.

Массив мультисенсорной системы для определения ионов LysH^+ , K^+ , Na^+ и Mg^{2+} в водных растворах включал ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ и хлоридсеребряный электрод сравнения. Электрохимическая ячейка мультисенсорной системы представлена на рисунке 2.2. Электрохимические цепи для определения откликов ПД-сенсора и ИСЭ описываются выражениями (2.22), (2.23), (2.24), (2.26), соответственно. Для одновременного измерения откликов ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ использован аналогово-цифровой с высоким входным импедансом преобразователь (многоканальный потенциометр). Описание блок-схемы и других характеристик многоканального потенциометра представлено в главе 2.

Выбор ионной формы мембраны для ПД-сенсора и его перекрестная чувствительность в растворах, содержащих LysHCl и неорганические соли обоснованы в главе 3. Для оценки перекрестной чувствительности К-СЭ, Na-СЭ и

Mg(Ca)-СЭ использовали критерии (1.8)-(1.10). Значения рассчитанных критериев (таблице 18 Приложения) свидетельствуют о том, что К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ не являются высоко селективными в исследуемых растворах. Поэтому при градуировке как ПД-сенсора, так и ИСЭ в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ необходимо учитывать влияние на отклик сенсоров всех катионов, присутствующих в растворах.

Для оценки взаимовлияния откликов массива сенсоров (ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ) на стабильность откликов отдельных сенсоров были получены зависимости величин откликов от времени в условиях, когда в исследуемый раствор погружался только один сенсор и когда в раствор погружался массив сенсоров (рисунок 4 Приложения). Для выполнения хронопотенциометрических измерений использовали компьютерную программу, диалоговые окна которой изображены на рисунке 2.7. На основании экспериментальных хронопотенциометрических зависимостей откликов сенсоров в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ были определены значения времени установления квазиравновесия и дрейфа откликов сенсоров. В таблице 5.1 представлено сравнение времени установления квазиравновесия и дрейфа откликов сенсоров при одновременном и последовательном измерении. Измерения проводили в растворе $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ с концентрациями компонентов: $1,0 \cdot 10^{-2}$ М LysHCl; $1,0 \cdot 10^{-2}$ М KCl; $1,0 \cdot 10^{-4}$ М NaCl и $1,0 \cdot 10^{-3}$ М MgSO_4 .

Таблица 5.1 – Дрейф и время установления откликов сенсоров в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ при одновременном и последовательном измерении

Сенсоры	Дрейф отклика сенсоров (мВ/час)		Время установления отклика сенсоров (мин)	
	Индивидуальное погружение сенсоров	Совместное погружение всех сенсоров	Индивидуальное погружение сенсоров	Совместное погружение всех сенсоров
ПД-сенсор	7	5	10	5
К-СЭ	7	7	6	5
Na-СЭ	6	5	8	4
Mg(Ca)-СЭ	10	8	10	6

Согласно данным, представленным в таблице 5.1, совместное погружение сенсоров в раствор $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ при измерении не снижает характеристик стабильности откликов соответствующих сенсоров. При выполнении одновременных измерений квазиравновесия в исследуемых системах устанавливается в течение первых 4-6 минут. Дрейф откликов сенсоров после установления квазиравновесия не превышал 8 мВ/час (таблица 5.1).

Экспериментальные значения откликов ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ, измеренные относительно электрода сравнения в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ при варьировании концентрации каждого компонента от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М представлены в таблице 17 Приложения.

При выборе системы градуировочных уравнений ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ рассматривали уравнения без учета (5.1) и с учетом (5.2) взаимного влияния ионов LysH^+ , K^+ , Na^+ и Mg^{2+} на отклики сенсоров.

$$Y_i = b_0 + b_1 \cdot pLys + b_2 \cdot pK + b_3 \cdot pNa + b_4 \cdot pMg, \quad (5.1)$$

$$Y_i = b_0 + b_1 \cdot pLys + b_2 \cdot pK + b_3 \cdot pNa + b_4 \cdot pMg + \\ + b_{12} \cdot pLys \cdot pK + b_{13} \cdot pLys \cdot pNa + b_{14} \cdot pLys \cdot pMg + \\ + b_{23} \cdot pK \cdot pNa + b_{24} \cdot pK \cdot pMg + b_{34} \cdot pNa \cdot pMg. \quad (5.2)$$

где Y_i – отклики ПД-сенсора ($\Delta\varphi_D$), К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ, мВ;

b_i – оценки чувствительности ПД-сенсора и ИСЭ к индивидуальным компонентам;

b_{ij} – оценки взаимного влияния концентраций ионов на отклики ПД-сенсора и ИСЭ.

Для многомерной градуировки ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ в полиионных растворах была разработана компьютерная программа. В основе программы выбран алгоритм оценки коэффициентов регрессионных уравнений, а также значимости коэффициентов и адекватности уравнений, с использованием метода наименьших квадратов (глава 2, раздел 2.10). Диалоговые окна программы изображены на рисунке 5.1.

а)

ЕСAnalyzer. Настройка программы

Количество компонентов в растворах: 4

Количество концентраций каждого компонента: 3

N	Название	Концентрация 1	Концентрация 2	Концентрация 3
1	KCL	2	3	4
2	NaCL	2	3	4
3	LysHCL	2	3	4
4	Mg-Ca	2	3	4

Количество измеряемых напряжений (включая измеритель pH): 5

Номера используемых каналов милливольтметра:

Порядковый номер	Номер канала милливольтметра	Примечание
1	1	К-СЭ
2	2	Na-СЭ
3	3	ПД-сенсор
4	4	Ca(Mg)-СЭ
5		

Вывод

OK

Рисунок 5.1, а – Диалоговое окно программы для задания параметров исследуемой системы при градуировке массива сенсоров

б)

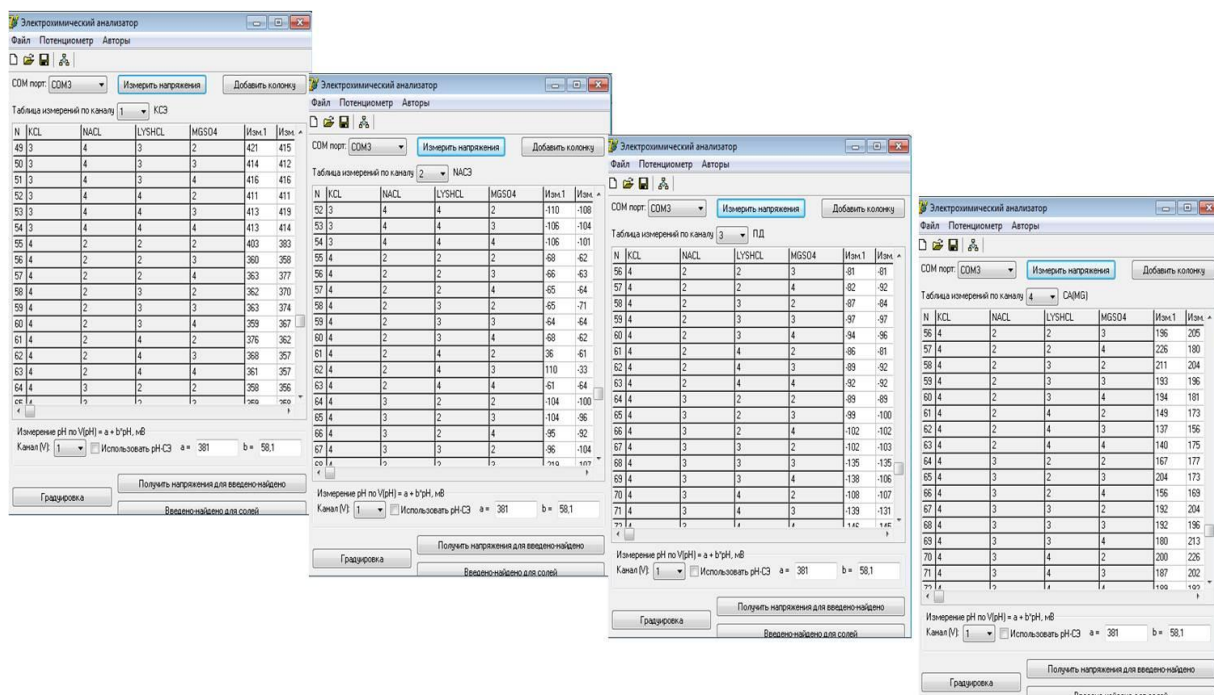


Рисунок 5.1, б – Диалоговые окна программы с планом эксперимента и измеряемыми потенциалами сенсоров для градуировки массива сенсоров и определения концентраций компонентов в полиионных растворах

В программе задаются параметры исследуемой системы, для которой осуществляется градуировка сенсоров: количество определяемых компонентов в растворе, значения отрицательного логарифма концентраций определяемых компонентов в растворе, количество сенсоров в массиве и их номера каналов измерительной установки (рисунок 5.1, а). На основании заданных параметров программа формирует план эксперимента в виде таблицы (рисунок 5.1, б). После заполнения таблицы экспериментальными данными, нажатием кнопки «градуировка», генерируется файл программы Excel пакета Microsoft Office, в котором представлены измеренные значения откликов ПД-сенсора и ИСЭ, алгоритм многомерной градуировки, промежуточные результаты расчётов и набор рассчитанных коэффициентов градуировочных уравнений ПД-сенсора и ИСЭ.

На рисунке 5.2 (а также в таблицах 19, 20 Приложения) представлены значения коэффициентов градуировочных уравнений без учета и с учетом взаимного влияния ионов LysH^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} на отклики ПД-сенсора, К-СЭ,

Na-СЭ, Mg(Ca)-СЭ в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$. Полученные градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05 (отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости не превышает табличное значение критерия Фишера).

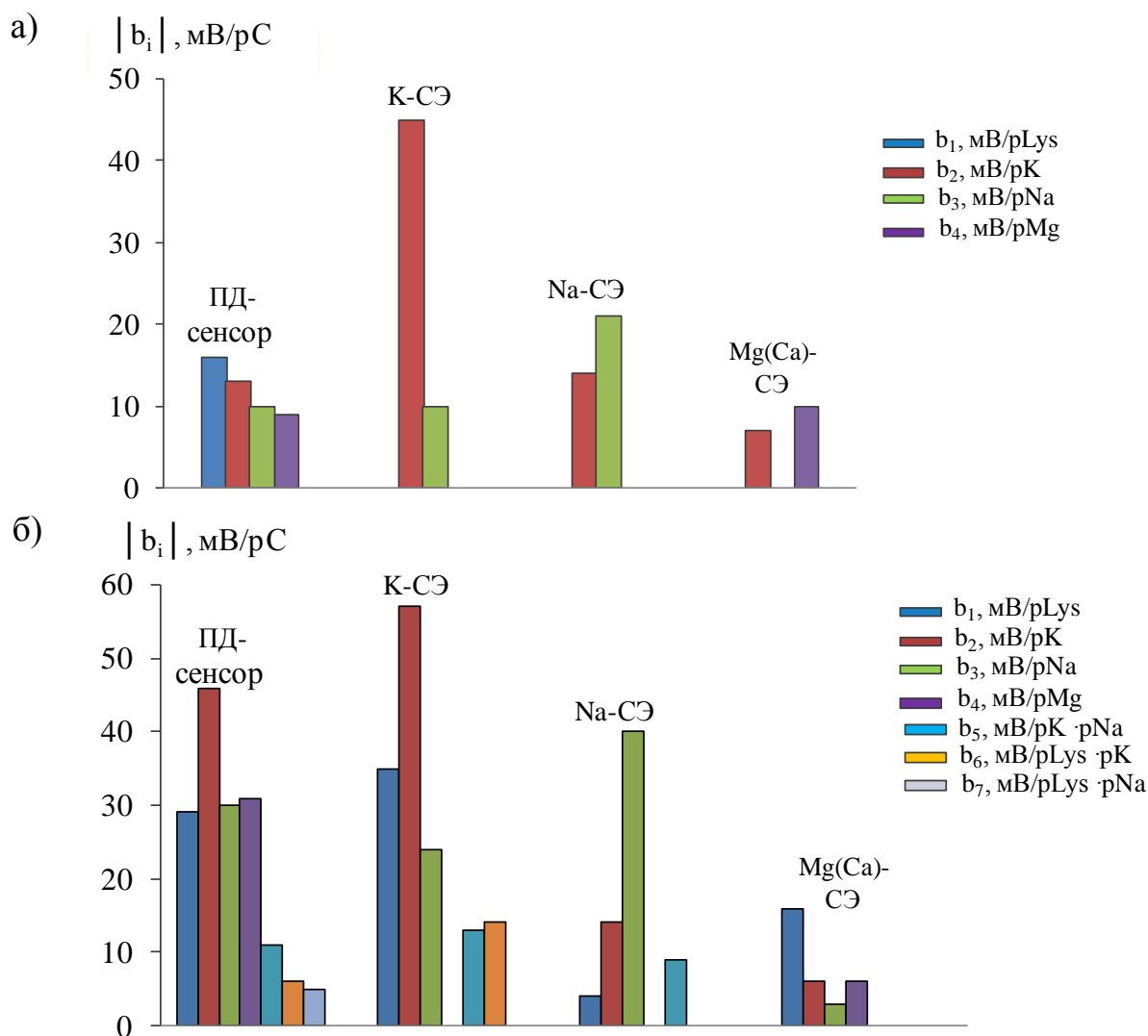


Рисунок 5.2 – Коэффициенты градуировочных уравнений в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ без учета (а) и с учетом (б) взаимного влияния ионов LysH^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} на отклики сенсоров

Согласно значениям полученных коэффициентов градуировочных уравнений ПД-сенсор характеризуется соизмеримой чувствительностью ко всем определяемым ионам, присутствующим в растворах. К-СЭ, Na-СЭ, Mg(Ca)-СЭ не являются высокоселективными в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$, однако их чувствительность соответственно к ионам K^+ , Na^+ и Mg^{2+} , превышает таковую к

другим ионам.

В таблице 5.2 представлено сравнение значений относительных погрешностей определения откликов ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ в растворах $\text{LysHCl} + \text{KCl} + \text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ с помощью градуировочных уравнений (5.1) и (5.2).

Таблица 5.2 – Относительные погрешности (%) определения откликов сенсоров в растворах $\text{LysHCl} + \text{KCl} + \text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ с помощью градуировочных уравнений (5.1) и (5.2)

Уравнения регрессии	Без учета взаимодействия LysH^+ , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} на отклик	С учетом взаимодействия LysH^+ , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} на отклик
ПД-сенсор	3,0	1,4
К-СЭ	2,9	2,5
Na-СЭ	4,0	3,3
Mg(Ca)-СЭ	0,66	0,61

Согласно данным, представленным в таблице 5.2, учет взаимного влияния ионов LysH^+ , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} на отклик позволяет снизить ошибки ПД-сенсора (в 2,1 раза) и Na-СЭ (в 1,2 раза), а ошибки К-СЭ и Mg(Ca)-СЭ не изменяются. Поэтому для совместного определения ионов LysH^+ , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} в водных растворах была выбрана следующая система уравнений:

$$\begin{cases} \Delta\varphi_D = -271 + 29p\text{LysH} + 54p\text{K} + 46p\text{Na} + 31p\text{Mg} - 11p\text{K} \cdot p\text{Na} - 6p\text{LysH} \cdot p\text{K} - 5p\text{LysH} \cdot p\text{Na}, \\ E_{\text{K-СЭ}} = 551 - 45p\text{K} - 10p\text{Na}, \\ E_{\text{Na-СЭ}} = -46 + 4p\text{Lys} + 14p\text{K} + 40p\text{Na} - 9p\text{K} \cdot p\text{Na}, \\ E_{\text{Mg(Ca)-СЭ}} = 288 - 7p\text{K} - 10p\text{Mg}. \end{cases} \quad (5.3)$$

В разработанной компьютерной программе, диалоговые окна которой изображены на рисунке 5,1, помимо градуировки массива сенсоров предусмотрено решение обратной задачи. По найденным градуировкам и измеренным напряжениям сенсоров в исследуемом растворе можно определить

концентрации ионов в многокомпонентном растворе. Для этого, нажатием клавиши «получить напряжение для введено-найдено», измеряются отклики сенсоров в исследуемом растворе, которые автоматически или вручную вводятся на дополнительную страницу в Excel-файле с алгоритмом для расчета концентраций ионов. В таблице 5.3 представлены фактические и определенные значения концентраций ионов LysH^+ , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} для некоторых растворов $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$. Число определений составляло 5 раз. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 5.3 – Определенные концентрации ионов LysH^+ , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$

№	Введено, М				Найдено, М				
	LysH^+	K^+	Na^+	Mg^{2+}	LysH^+	K^+	Na^+	Mg^{2+}	s_r
1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(0,98 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$(1,07 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	$(1,05 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$(1,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	0,05
2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(1,03 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(0,99 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	$(0,94 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(0,97 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	0,04
3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,00 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(1,03 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(1,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$(1,02 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	0,04
4	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(1,02 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$(0,95 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	$(1,10 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	$(1,00 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$	0,06

Обобщенные характеристики совместного количественного определения ионов LysH^+ , K^+ , Na^+ и Mg^{2+} в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ с использованием разработанного ПАК представлены в таблице. 5.4.

Таблица 5.4 – Характеристики ПАК для определения ионов LysH^+ , K^+ , Na^+ и Mg^{2+} в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$

Характеристика	Величина
Относительная ошибка определения (%)	≤ 8
Относительное стандартное отклонение (s_r)	$\leq 0,06$
Характеристика	Величина
Предел обнаружения(М)	$1,25 \cdot 10^{-5}$
Предел определения (М)	$4,16 \cdot 10^{-5}$
рН	$5,27 \pm 0,05$
Диапазон концентраций (М)	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$
Дрейф потенциала (мВ/час)	7-9
Время отклика (мин)	≤ 6

Согласно данным, представленным в таблицах 5.3 и 5.4, относительное стандартное отклонение (s_r) результатов определения LysH^+ , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ не превышало 0,05. Относительная погрешность определения, оцененная методом «введено-найдено», не превышала 8 %. Предел обнаружения (C_{min}) и предел определения ($C_{опр}$), рассчитанные по правилу 3σ , составили $1,25 \cdot 10^{-5}$ и $4,16 \cdot 10^{-5}$ М, соответственно.

Определение ионов LysH^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} в лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия»

Значения откликов ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ в водных растворах 1 г/л соли измеряли одновременно относительно электрода сравнения с помощью ПАК. Число определений составляло 8. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95. Определенные с помощью системы уравнений (5.3) концентрации ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , LysH^+ составили соответственно $(8,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ М, $(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ М, $(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ М, $(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ М (что соответствует массовым долям солей NaCl,

KCl, MgSO₄ и LysHCl в сухом образце соли 0,031±0,090; 0,37±0,03; 0,55±0,04; 0,07±0,010).

Кроме того, для сравнения определяли значения откликов ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ относительно электрода сравнения в водных растворах 1 г/л соли с помощью стандартного высокоомного вольтметра Эксперт-001-3 (последовательное выполнение измерений откликов сенсоров). Число определений отклика каждого сенсора составляло 8.

Характеристики мультисенсорных систем для количественного определения компонентов в образцах лечебно-профилактической соли с использованием ПАК и с помощью последовательных измерений откликов сенсоров представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Сравнение характеристик мультисенсорных систем для количественного определения компонентов лечебно-профилактической соли

Характеристика	ПАК	Стандартный высокоомный вольтметр
Относительная погрешность определения (%)	≤ 7	14
Относительное стандартное отклонение (s_r)	$\leq 0,05$	0,09
Дрейф потенциала (мВ/час)	7	16
Время отклика (мин)	≤ 8	≤ 10

Согласно данным, представленным в таблице 5.5, использование ПАК позволяет снизить относительную погрешность и относительное стандартное отклонение результатов определения ионов LysH⁺, K⁺, Na⁺ и Mg²⁺ в образцах лечебно-профилактической соли в 2 и 1,8 раз соответственно по сравнению с таковыми при последовательных измерениях откликов массива сенсоров. Кроме того, использование ПАК позволяет снизить время и трудоемкость анализа.

***Сравнение характеристик ПАК и стандартных методик для
определения концентрации компонентов в образцах лечебно-
профилактической соли***

Для независимого определения компонентов образцов лечебно-профилактической соли использовали методы, закрепленные ТУ 9192-003-51711263-04 данного продукта. Массовая доля катионов LysH^+ , определенная фотоколориметрически с использованием градуировочного графика, для нескольких образцов составила $0,020 \pm 0,002$ [88]. Массовые доли NaCl и KCl , определенные пламенно-фотометрически методом по ГОСТ 26726 с использованием градуировочного графика, составили соответственно $0,58 \pm 0,06$ и $0,35 \pm 0,03$. Значение массовой доли MgSO_4 , полученное комплексометрическим методом по ГОСТ 10398, составило $0,051 \pm 0,005$. Определение катионов Mg^{2+} основано на реакции с комплексоном ЭДТА-трилон Б [139]. Время определения всех компонентов лечебно-профилактической соли данными методиками составляет несколько часов.

Преимущества использования потенциометрических мультисенсорных систем с ПАК для определения помимо увеличения правильности и воспроизводимости анализа в области концентраций растворов $\leq 1,0 \cdot 10^{-3}$ М перед стандартными методиками, состоят в возможности одновременного определения всех компонентов продукта, снижении времени и трудоемкости анализа.

ГЛАВА 6. АНАЛИЗ РАСТВОРОВ ВОССТАНОВЛЕННОГО МОЛОКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПД-СЕНСОРОВ

6.1. Мультисенсорная система для распознавания образов восстановленного молока с различным содержанием сухого

Ионный состав сухого молока представлен преимущественно ионами Na^+ , K^+ ($\approx 0,81$ масс. % сухого молока) и ионами азотсодержащих аминокислот и витаминов (1,0-1,5 масс. % сухого молока) [121]. Поэтому кроме стандартных ИСЭ (Na-СЭ , $\text{NH}_4\text{-СЭ}$, Ca-СЭ , стеклянный электрод для измерения рН), используемых для анализа молочных продуктов, в массив мультисенсорной системы для распознавания образов восстановленного молока, были включены два ПД-сенсора на основе мембран МФ-4СК в К- и Н- формах.

Исследована стабильность во времени откликов ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в Н- и К-формах в восстановленном молоке. На основании экспериментальных хронопотенциометрических зависимостей откликов ПД-сенсоров в растворах восстановленного молока с различным содержанием сухого (рисунок 5 Приложения) определены значения дрейфа и времени установления отклика сенсоров в соответствующих растворах (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Дрейф и время установления отклика ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в Н- и К-формах в растворах восстановленного молока

$\omega_{\text{сухого молока}}$ (%)	Дрейф отклика ПД-сенсоров (мВ/час)		Время установления отклика ПД-сенсоров (мин)	
	МФ-4СК в Н-форме	МФ-4СК в К-форме	МФ-4СК в Н-форме	МФ-4СК в К-форме
0,40	7	9	8	10
1,30	7	7	9	10
3,40	9	7	9	12
8,46	10	9	10	10

Согласно данным, представленным в таблице 6.1, квазиравновесие в исследуемых системах устанавливается в течение 10-15 минут, дрейф откликов ПД-сенсоров после установления квазиравновесия не превышает 10 мВ/час. Стабильность во времени откликов ПД-сенсоров свидетельствует о том, что отравление перфторированных мембран в растворах восстановленного молока не происходит.

ПД-сенсоры в многокомпонентных растворах являются перекрестно чувствительными к органическим и неорганическим ионам, способным участвовать в реакциях ионного обмена и протолиза на границе мембрана/исследуемый раствор. Кроме того, селективность Na-СЭ, NH₄-СЭ и Ca-СЭ снижается в исследуемых многокомпонентных растворах. Поэтому изменение концентрации ионных компонентов (ионов лизина, аргинина, глутаминовой кислоты, тиамина, пиридоксина, ионно-молекулярного кальция, Na⁺ и K⁺) в водных растворах сухого молока может влиять на отклики нескольких сенсоров в мультисенсорной системе. В связи с этим для учета эффектов мультипликативности откликов сенсоров помимо изменения индивидуальных откликов сенсоров мы исследовали изменение произведений откликов каждой пары сенсоров.

Полученные средние значения откликов ПД-сенсоров и ИСЭ в растворах восстановленного молока с концентрациями сухого от 0,40 до 8,46 масс. % представлены в таблице 21 Приложения. Экспериментальные данные оптимизировали по следующему алгоритму. Для получения положительных безразмерных величин откликов, проводилась нормировка исходных экспериментальных данных, путем деления средних значений откликов сенсоров на единицу размерности I с учетом знака:

$$\tilde{E} = \frac{E}{I}, \quad (6.1)$$

где E – значения откликов, (мВ);

\tilde{E} – безразмерные нормированные величины откликов;

I – единица размерности (± 1 мВ).

После нормирования исходных экспериментальных данных были рассчитаны попарные произведения откликов всех сенсоров для учета взаимного изменения откликов каждой пары сенсоров в восстановленном молоке с различным содержанием сухого.

Далее полученные безразмерные величины откликов делили на эмпирическую постоянную величину d таким образом, чтобы значения попали в сопоставимые по величине интервалы [138]:

$$\tilde{E}' = \frac{\tilde{E}}{d}, (\tilde{E}_i \cdot \tilde{E}_j)'_{i \neq j} = \frac{\tilde{E}_i \cdot \tilde{E}_j}{d}, \quad (6.2)$$

где \tilde{E}' , $(\tilde{E}_i \cdot \tilde{E}_j)'$ – величины откликов, полученные после нормирования исходных данных и деления на эмпирический коэффициент;

d – постоянный для каждого сенсора (пары сенсоров) эмпирический коэффициент (для индивидуальных откликов $d=1$, для произведений откликов $d=100$).

Далее рассчитывали дисперсии по формуле (6.3) для индивидуальных значений откликов сенсоров и по закону умножения ошибок (6.4) для произведения откликов.

$$S_E^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\tilde{E}'_i - \tilde{E}'_{cp})^2}{n-1}, \quad (6.3)$$

$$S_{E_i E_j (i \neq j)}^2 = (\tilde{E}'_j \cdot S_{E_i})^2 + (\tilde{E}'_i \cdot S_{E_j})^2, \quad (6.4)$$

где n – число дублирования эксперимента при определении экспериментальных значений откликов индивидуальных сенсоров;

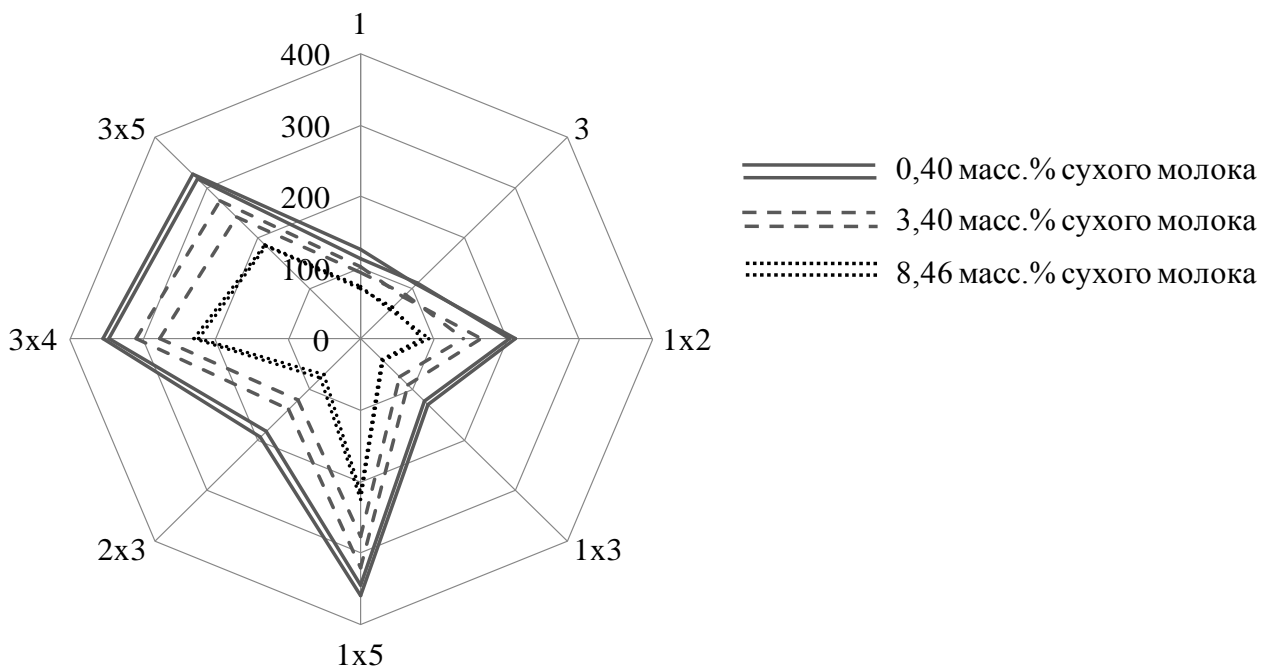
S_E^2 , – дисперсии для индивидуальных значений откликов сенсоров, полученных после нормирования;

$S_{E_i E_j}^2$ – дисперсии для произведений значений откликов сенсоров, полученных после нормирования.

Для выбора значимо различающихся откликов сенсоров в восстановленном молоке с процентным содержанием сухого от 0,40 до 8,46 масс. %, сравнивали дисперсии (по критерию Фишера [135]) и средние значения (по критерию

Стьюдента [136]) откликов каждого сенсора (каждой пары сенсоров), полученных после нормирования, при доверительной вероятности $p=0,95$.

Для значимо различающихся нормированных значений откликов и произведений откликов мультисенсорной системы в растворах восстановленного молока были рассчитаны доверительные интервалы, к которым принадлежат средние отклики. Рассчитанные коридоры значений, которым принадлежат значения откликов мультисенсорной системы в растворах восстановленного молока с содержанием сухого от 0,40 до 8,46 масс. %, представлены в виде лепестковой диаграммы (рисунок 6.1).



1, 2, 3, 4, 5 – нормированные величины откликов ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в К- и Н-формах, Na-СЭ, NH₄-СЭ, Са-СЭ; 1×2, 1×3, 1×5, 2×3, 3×4, 3×5 – нормированные величины произведений откликов соответствующих сенсоров

Рисунок 6.1 – Лепестковая диаграмма откликов мультисенсорной системы в растворах восстановленного молока с содержанием сухого от 0,40 до 8,46 масс. %

Согласно данным, представленным на рисунке 6.1, для откликов мультисенсорной системы в растворах восстановленного молока с различным содержанием сухого характерен общий вид геометрии лепестковой диаграммы. При этом площадь на лепестковой диаграмме, ограниченная величинами

откликов массива сенсоров, уменьшается при увеличении концентрации сухого молока в растворе.

Обнаружено, что наибольшее влияние концентрации сухого молока в восстановленном оказывает на величину откликов ПД-сенсоров и Na-СЭ с другими ИСЭ. Вклад в отклик ПД-сенсоров вносят неорганические и органические ионы, участвующие в реакциях ионного обмена и протолиза на границе мембрана/ раствор молока. Поэтому снижение концентрации ионов аминокислот, витаминов (прежде всего лизина, тиамина, пиридоксина, аргинина и глутаминовой кислоты) и ионов Na^+ , K^+ приводит к увеличению откликов ПД-сенсоров. Увеличение отклика Na-СЭ обусловлено снижением концентрации ионов Na^+ и K^+ . Незначимое изменение отклика $\text{NH}_4\text{-СЭ}$ свидетельствует о снижении его чувствительности к азотсодержащим ионам в присутствии других компонентов восстановленного молока. Незначимое изменение отклика Ca-СЭ, видимо, обусловлено низким содержанием ионно-молекулярного кальция в растворах восстановленного молока. Значимое взаимное изменение откликов ПД-сенсоров и Na-СЭ с другими ИСЭ свидетельствует о симбатном влиянии ионных компонентов молока на отклики соответствующих пар сенсоров.

Отнесение величин откликов мультисенсорной системы в растворе восстановленного молока к одному из рассчитанных коридоров средних значений позволяет проводить распознавание образов восстановленного молока с содержанием сухого от 0,40 до 8,46 масс. %. Разработанная мультисенсорная система может быть использована для контроля качества сухого молока, а также для идентификации молочных продуктов.

6.2. Определение катионов лизина и тиамина в восстановленном молоке методом добавок с использованием ПД-сенсоров

6.2.1. Определение лизина в восстановленном молоке методом добавок

С целью оценки возможности количественного определения лизина в восстановленном молоке исследовали метрологические характеристики ПД-

сенсора в растворах восстановленного молока с добавками LysHCl от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Результаты исследования чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в Н-, К- и LysH_2^+ -формах к ионам LysH^+ и H_3O^+ в восстановленном молоке представлены в главе 3 (раздел 3.2). Выявлено, что наибольшая чувствительность к ионам LysH^+ в восстановленном молоке наблюдается для ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме при концентрациях сухого молока 0,40-1,30 масс. % (рисунок 3, а). При этом вклад ионов H_3O^+ в отклик ПД-сенсора является незначимым.

Градуировочные уравнения ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме в растворах восстановленного молока с добавками LysHCl от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М при концентрациях сухого молока 0,40 масс. % и 1,30 масс. % описываются выражениями (6.5) и (6.6), соответственно.

$$\Delta\varphi_D = 29 \cdot pLysH + 40,2 \quad (6.5)$$

$$\Delta\varphi_D = 21 \cdot pLysH + 13,8 \quad (6.6)$$

В таблице 6.2 представлены заданные и определенные методом добавок значения концентраций ионов LysH^+ для некоторых исследуемых растворов. Число определений составляло 6 раз. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 6.2 – Определение концентрации LysHCl в восстановленном молоке методом добавок при $n=8$ и $P=0,95$

Исследуемый раствор	Введено	Найдено	
	С (LysH^+), М	С(LysH^+), М	s_r
Водный раствор LysHCl и сухого молока (0,40 масс. %)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(1,05 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	0,11
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$(1,00 \pm 0,07) \cdot 10^{-1}$	0,09
Водный раствор LysHCl и сухого молока (1,30 масс. %)	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(0,97 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$	0,09

Для оценки правильности рассчитывали относительную погрешность определения методом «введено-найдено». Для оценки воспроизводимости результатов определения рассчитывали относительное стандартное отклонение s_r . Относительная погрешность определения ионов LysH^+ методом добавок в восстановленном молоке, рассчитанная на основании данных представленных в таблице 6.2, не превышала 6 %. Воспроизводимость результатов определения (s_r) составила 0,09-0,11.

Кроме того были оценены предел обнаружения (C_{min}) и предел определения ($C_{опр}$) по правилу 3σ с использованием формул (2.20) и (2.21).

В таблице 6.3 представлены основные характеристики ПД-сенсора на основе мембраны в К-форме для определения концентрации катионов LysH^+ методом добавок в восстановленном молоке.

Таблица 6.3 – Характеристики ПД-сенсора для определения LysH^+ в восстановленном молоке методом добавок

Характеристика	Величина	
$\omega_{\text{сухого молока}} (\%)$	0,40	1,30
S, мВ/рС	29	21
C_{min} , М	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
$C_{опр}$, М	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
Относительная погрешность определения, %	≤ 6	
Воспроизводимость определения (s_r)	$\leq 0,13$	
Концентрация добавок LysHCl , М	$1,0 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-1}$	
рН	$6,37 \pm 0,05$	
Время отклика, мин	5-7	

Полученные результаты могут быть основой для разработки мультисенсорных систем с ПД-сенсорами для определения ионов LysH^+ в восстановленном молоке.

6.2.2. Определение тиамин методом добавок в восстановленном молоке с учетом влияния ионов гидроксония на отклик ПД-сенсора

Исследована возможность количественного определения тиамин в восстановленном молоке. Метрологические характеристики ПД-сенсора определяли в растворах восстановленного молока с добавками ThiaminCl от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. В соответствие с результатами исследования перекрестной чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в К-форме в восстановленном молоке с добавками ThiaminCl (глава 3, раздел 3.2), учет влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора приводит к увеличению коэффициентов чувствительности сенсора к ионам Thiamin^{z+} при концентрациях сухого молока $>1,30$ масс. %. При этом наибольшая чувствительность ПД-сенсора к Thiamin^{z+} по сравнению с таковой к H_3O^+ наблюдается при концентрациях сухого молока 0,40-3,40 масс. %.

Необходимость учета влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора в растворах восстановленного молока, содержащих ThiaminCl , обусловила включение стеклянного электрода для измерения рН в электрохимическую ячейку для градуировки ПД-сенсора (рисунок 2.3, б). Градуировочные уравнения ПД-сенсора в растворах восстановленного молока с добавками ThiaminCl учитывают влияние концентрации ионов Thiamin^{z+} и H_3O^+ на отклик сенсора. Градуировочные уравнения ПД-сенсора в растворах восстановленного молока с добавками $1,0 \cdot 10^{-4}$ - $1,0 \cdot 10^{-2}$ М ThiaminCl при концентрациях сухого молока 0,40 масс. %, 1,30 масс. % и 3,40 масс. % описываются выражениями (6.7), (6.8) и (6.9), соответственно.

$$\Delta\varphi_D = 18 \cdot p\text{Thiamin} + 18, \quad (6.7)$$

$$\Delta\varphi_D = 16 \cdot p\text{Thiamin} + 19, \quad (6.8)$$

$$\Delta\varphi_D = 12 \cdot p\text{Thiamin} + 16. \quad (6.9)$$

В таблице 6.4 представлены результаты определения методом добавок концентраций ионов Thiamin^{z+} для некоторых исследуемых растворов. Число определений составляло 8. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 6.4 – Определение концентрации ThiaminCl в восстановленном молоке методом добавок при n=8 и P=0,95.

Исследуемый раствор	Введено	Найдено	
	C (Thiamin ^{z+}), М	C (Thiamin ^{z+}), М	s _r
Водный раствор ThiaminCl и сухого молока (0,40 масс. %)	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$(5,04 \pm 0,51) \cdot 10^{-3}$	0,12
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(1,00 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$	0,09
Водный раствор ThiaminCl и сухого молока (1,30 масс. %)	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$(4,98 \pm 0,29) \cdot 10^{-1}$	0,07
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,03 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	0,06
Водный раствор ThiaminCl и сухого молока (3,40 масс. %)	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,07 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	0,06
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(0,96 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	0,11

Характеристики ПД-сенсора на основе мембраны в К-форме для определения ионов Thiamin^{z+} методом добавок в восстановленном молоке представлены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Характеристики ПД-сенсора для определения Thiamin^{z+} в восстановленном молоке методом добавок

Характеристика	Величина		
	$\omega_{\text{сухого молока}} (\%)$	0,40	1,30
C_{min}, M	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
$C_{\text{опр}}, \text{M}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Относительная погрешность определения, %	≤ 10		
Относительное стандартное отклонение (s_r)	$\leq 0,12$		
Концентрация добавок ThiaminCl, M	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$		
Диапазон pH	от $3,17 \pm 0,05$ до $6,15 \pm 0,05$		
Время отклика, мин	5-7		

Согласно данным, представленным в таблицах 6.4 и 6.5, относительное стандартное отклонение (s_r) результатов определения ионов Thiamin^{z+} методом добавок в восстановленном молоке не превышало 0,12. Относительная погрешность определения, оцененная методом «введено-найдено», не превышала 10 %. Предел обнаружения (C_{min}) и предел определения ($C_{\text{опр}}$), рассчитанные по правилу 3σ , для всех концентраций сухого молока составили величины порядка 10^{-7} - 10^{-5} M.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при разработке мультисенсорных систем для количественного определения ионов Thiamin^{z+} в восстановленном молоке возможно использование перекрестно чувствительных ПД-сенсоров. Предполагаем, что учет влияния на отклик ПД-сенсора концентрации других ионов (помимо ионов H_3O^+) восстановленного молока и введение в электрохимическую ячейку дополнительных перекрестно чувствительных сенсоров может позволить снизить ошибки определения ионов Thiamin^{z+} в восстановленном молоке.

ВЫВОДЫ

1. Выявлена чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония в водных растворах, содержащих катионы лизина и тиамин. Показано, что использование мембран МФ-4СК в К-форме позволяет нивелировать влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора в растворах, содержащих LysHCl , и обеспечивает чувствительность ПД-сенсора к ионам LysH^+ , соизмеримую с таковой к ионам K^+ и Na^+ . Доказана необходимость учета влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора в водных растворах, содержащих ThiaminCl , для увеличения чувствительности сенсора к ионам тиамина в 1,5 раза и снижения ошибок определения тиамина, в отличие от растворов содержащих LysHCl .

2. Разработана мультисенсорная система для количественного определения тиамина в растворах $\text{ThiaminCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$ с учетом влияния ионов H_3O^+ на отклик сенсоров. Электрохимическая ячейка включает ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме, К-СЭ, Na-СЭ, стеклянный электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения и многоканальный потенциометр. Относительная ошибка определения тиамина не превышала 7 %, предел обнаружения составил $2,5 \cdot 10^{-5}$ М, предел определения составил $5,8 \cdot 10^{-5}$ М, относительное стандартное отклонение результатов определения (s_r) не превышало 0,07, время анализа не превышало 7 минут.

3. Разработаны компьютерные программы для одновременной градуировки массива сенсоров и количественного определения катионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия». Введение в состав мультисенсорной системы программно-аппаратного комплекса позволило снизить ошибки определения компонентов и время анализа. Относительная погрешность и относительное стандартное отклонение результатов определения катионов LysH^+ , K^+ , Na^+ и Mg^{2+} в растворах не превышала 7 % и 0,05 соответственно.

4. Разработана мультисенсорная система с ПД-сенсорами и ионоселективными электродами для качественного анализа восстановленного молока, позволяющая отнесением величин откликов мультисенсорной системы к одному из рассчитанных коридоров средних значений проводить распознавание образцов восстановленного молока с содержанием сухого от 0,40 до 8,46 масс. %.

5. Определены метрологические характеристики ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в К-форме для определения катионов лизина и тиамин методом добавок в восстановленном молоке с концентрацией сухого молока 0,40-1,30 масс. % и 0,40-3,40 масс. % соответственно. При определении тиамин в восстановленном молоке учитывали влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора. Пределы обнаружения и определения катионов лизина и тиамин в восстановленном молоке при различных концентрация сухого не превышали $7,7 \cdot 10^{-5}$ М. Относительная погрешность и относительное отклонение результатов определения не превышали 10 % и 0,13 соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каттралл Р. В. Химические сенсоры / Р.В. Каттралл. – Москва: Научный мир, 2000. – 144 с.
2. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. - Москва: Мир. БиномЛЗ, 2003. – 592 с.
3. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры / Б. Эггинс. – Москва: Техносфера, 2005. – 336 с.
4. Moody G.J. A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly(vinyl-chloride)matrix / G.J. Moody, R.R. Oke, J.D.R. Thomas // Analyst. – 1970. – V. 95, № 1136. – P. 910-918.
5. Frant M.S. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution / M.S. Frant, J.W. Ross // Science. – 1966. – V. 154. – P. 15330-1554.
6. Белюстин А.А. К 100-летию стеклянного электрода. Вклад школы Ленинградского – Санкт-Петербургского университета / А.А. Белюстин // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2008. – Сер. 4., № 1. – С. 122-142.
7. Бобрешова О.В. Потенциометрические сенсоры на основе ионообменников для анализа водных растворов: учебное пособие / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина // Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2012. – 154 с.
8. Nikolsky V.P. Glass electrodes for hydrogen and other cations / V.P. Nikolsky, M.M. Shultz, A.A. Belijustin, A.A. Lev; ed. G. Eisenmann. – New York, 1967. – Ch. 6. – P. 175-222.
9. Шульц М.М. Стеклянный электрод. Теория и применение / М.М. Шульц // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 1. – С. 33-39.
10. Bobacka J. Potentiometric ion sensors / J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam // Chemical Reviews. – 2008. – V. 108, № 2. – P. 329.
11. Ivaska A. Analytical applications of conducting polymers / A. Ivaska // Electroanalysis. – 1991. – V. 3, № 4-5. – P. 247-254.

12. Михельсон К.Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы / К.Н. Михельсон // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 30-36.
13. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт / В. Морф. – Москва: Мир, 1985. – 280 с.
141. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды: Пер. с англ./ Под ред. канд. хим. наук А.А. Белюстина. - Ленинград: Химия, 1979. – 360 с.
15. Grundler P. Chemical Sensors: An introduction for scientists and engineers / P. Grundler. Berlin Heidelberg :Springer-Verlag, 2007. – P. 273.
16. Золотов Ю.Г. Что есть что. О неустоявшихся дефинициях / Ю.Г. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60, № 10. – С. 1013-1014.
17. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. / под ред. Р. Кельнера [и др.]. – Москва: Мир: ООО Издательство АСТ, 2004, 608 с. – Т.1.
18. Гармаш А.В. Метрологические основы аналитической химии / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина. - Москва: 2005. – 42 с.
19. Kaiser H. Zum Problem Der Nachweisgrenze // Z. anal. Chem. – 1965. – Bd. 209, № 1. – С. 1-19.
20. ГОСТ Р 52361-2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. – Москва, 2005. – 16 с.
21. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. / Г. Кристиан; пер. с англ. // Т.1: Аналитическая химия.– Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 623 с.
22. ICH-Q2B Validation of Analytical Procedures: Methodology (International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Geneva, Switzerland, November 1996).
23. Харитонов С.В. О нижнем пределе чувствительности ионоселективных электродов на основе диссоциирующих ионообменников в средах с низкой диэлектрической проницаемостью / С.В. Харитонов, И.П. Горелов // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 8. – С. 958-962.
24. Егоров В.В. Влияние состава мембраны на селективность ионоселективных электродов к алкиламмониевым катионам различной степени замещенности / В.В.

Егоров, А.А. Болотин // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61, № 3. – С. 299-304.

25. Егоров В.В. Ионоселективные жидкостные электроды: проблемы описания и экспериментального определения селективности / В.В. Егоров // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 37-51.

26. Buck R. Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994) / R. Buck, E. Lindner // Pure and Applied Chemistry. – 1994. – V. 66, № 12. – P. 2527-2536.

27. Bakker E. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics / E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch // Chemical Reviews. – 1997. – V. 97, № 8. – P. 3083-3118.

28. Аналитическая химия в 3 т. / под ред. Л.Н. Москвина. – Москва: Издательский центр «Академия», 2008, 576 с. – Т.1.

29. Gadzekpo V.P.Y. Determination of selectivity coefficients of ion – selective electrodes by a matched – potential method / V.P.Y Gadzekpo, G.D. Christian // Anal. Chim.Acta. – 1984. – V. 166. – P. 279-282.

30. Umezawa Y. Selectivity coefficients for ion – selective electrodes: recommended methods for reporting k_{ij}^{pot} values / Y. Umezawa, K. Umezawa // Pure and Applied Chemistry. – 1995. – V. 67, № 3. – P. 507-518.

31. Horvai G. The matched potential method, a generic approach to characterize the differential selectivity of chemical sensors / G. Horvai // Sensors and Actuators B. – 1997. – V. 43. – P. 94-98.

32. Проблемы аналитической химии. Том 14. Химические сенсоры. Под ред. Ю.Г. Власова. М.: Наука, 2011. 399 с.

33. Власов Ю.Г. Электронный язык – системы химических сенсоров для анализа водных сред / Ю.Г. Власов, А.В. Легин, А.М. Рудницкая // Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 101-112.

34. Hayashi K. Multichannel taste sensor using lipid membranes / K. Hayashi, M. Yamanaka, K. Toko [et al.] // Sensors and Actuators B. – 1990. – V. 2. – P. 205-213.

35. Saurina J. Determination of calcium and total hardness in natural waters using a potentiometric sensor array / J. Saurina, E. Lypez-Aviles, A. Le Moal [et al.] // *Anal. Chim Acta.* – 2002. – V. 464. – P. 89-98.
36. Verrelli G. Development of silicon-based potentiometric sensors: Towards a miniaturized electronic tongue / G. Verrelli, L. Francioso, R. Paolesse [et al.] // *Sensors and Actuators B.* – 2007. – V. 123. – P. 191-197.
37. Власов Ю.Г. Мультисенсорные системы типа электронный язык – новые возможности создания и применения химических сенсоров / Ю.Г. Власов, А.В. Легин, А.М. Рудницкая // *Успехи химии.* – 2006. – Т. 75, № 2. – С.141-150.
38. Toko K. A taste sensor / K. Toko // *Measurement Science and Technology.* – 1998. – V. 9, № 12. – P. 1919-1936.
39. Toko K. Taste sensor with global selectivity / K. Toko // *Materials Science and Engineering: C.* – 1996. – V. 4. – P. 69-82.
40. Toko K. Taste sensor / K. Toko // *Sensors and Actuators B.* – 2000. – V. 64, № 1–3. – P. 205-215.
41. Toko K., Yasuda R., Ezaki S., Fujiyishi T. // *Trans. IEE Japan E.* – 1998. – V. 118. – P. 1.
42. Kanai Y. Integrated taste sensor using surface photovoltage technique / Y. Kanaia, M. Shimizua, H. Uchidaa [et al.] // *Sensors and Actuators B.* – 1994. – V. 20, № 2-3. – P. 175-179.
43. Sasaki Y. Highly sensitive taste sensor with a new differential LAPS method / Y. Sasaki, Y. Kanai, H. Uchida [et al.] // *Sensors and Actuators B.* – 1995. – V. 25, № 1–3. – P. 819-822.
44. Di Natale C., D'Amico A., Vlasov Yu. G., Legin A.V., Rudnitskaya A. M. // *Proc. of the Intern. Conf. EUROSENSORS IX. 1995. Stockholm, Sweden.* P. 512.
45. Vlasov Yu. Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions Original Research Article / Yu. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 1997. – V. 44, № 1–3. – P. 532-537.
46. Вершинин В.И. Хемометрика в работах российских аналитиков / В.И. Вершинин // *Журнал аналитической химии.* – 2011. – Т. 66, № 11. – С. 1124-1134.

47. Власов Ю.Г. Катионная чувствительность стекол системы AgI-Sb₂S₃ и их применение в мультисенсорном анализе жидких сред / Ю.Г. Власов, А.В. Легин, А.М. Рудницкая // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52, № 8. – С. 837-843.
48. Legin A.V. The features of the electronic tongue in comparison with the characteristics of the discrete ion-selective sensors / A.V. Legin, A.M. Rudnitskaya [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – Vol. 58, № 1–3. – P 464-468.
49. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных / К. Эсбенсен. – Барнаул: изд-во Алт. ун-та, 2003 – 159 с.
50. Pioggia G. Assessment of bioinspired models for pattern recognition in biomimetic systems / G. Pioggia, M. Ferro, A. Ahluwalia [et al.] // Bioinspiration and Biomimetics. – 2008. – V. 3, № 1. Art. No. 016004.
51. Guitierrez J.M. Wavelet neural network as a multivariate calibration method in voltammetric electronic tongues / J.M. Guitierrez, L. Moreno-Baron, M. Del Valle [et al.] // Neural network world. – 2009. – V. 19, № 1. – P. 53-64.
52. Cartas R. Multivariate calibration model for a voltammetric electronic tongues based on a multiple output wavelet neural network / R. Cartas, L. Moreno-Baron, A. Merkogi [et al.] // Studies in computational Intelligence. – 2007. – V. 188. – P. 137-167.
53. Симчера В.М. Методы многомерного анализа статистических данных: учебное пособие. – Москва: Финансы и статистика, 2008. – 400 с.
54. Халафян А.А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных. 3-е изд. Учебник - Москва: ООО «Бином-Пресс», 2007. – 512 с.
55. Winqvist F. A hybrid electronic tongue / F. Winqvist, S. Holmin, C. Krantz-Rulcker [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2000, – V. 406, № 2. – P. 147-157.
56. Wei Z. Technique potential for classification of honey by electronic tongue / Z. Wei, J. Wang, W. Liao // Journal of Food Engineering. – 2009. – V. 94, №. 34. – P. 260-266.
57. Ivarsson P. Comparison of a voltammetric electronic tongue and a lipid membrane taste sensor / P. Ivarsson, Yu. Kikkawa, F. Winqvist [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2001. – V. 449. – P. 59-68.
58. Cosio M.S. Evaluation of different storage conditions of extra virgin olive oils with an innovative recognition tool built by means of electronic nose and electronic tongue /

M.S. Cosio, D. Ballabio, S. Benedetti [et al.] // *Food Chemistry*. – 2007. – V. 101. – P. 485-491.

59. Ciosek P. Performance of selective and partially selective sensors in the recognition of beverages / P. Ciosek, W. Wryblewski // *Talanta*. – 2007. – V. 71. – P. 738-746.

60. Di Natale C. Electronic nose and electronic tongue integration for improved classification of clinical and food samples / C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini [et al.] // *Sensors and Actuators B*. – 2000. – V. 64. – P. 15-21.

61. Legin A. Application of electronic tongue for quantitative analysis of mineral water and wine / A. Legin, A. Rudnitskaya, Yu. Vlasov // *Electroanalysis*. – 1999. – V. 11. – P. 814-820.

62. Legin A. Evaluation of Italian wine by the electronic tongue: recognition, quantitative analysis and correlation with human sensory perception / A. Legin, A. Rudnitskaya, L. Lvova // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – V. 484, № 1. – P. 33-44.

63. Михалева Н.М. Массивы неселективных НП АВ-сенсоров для отдельного определения гомологов поликсиэтилированных нонилфенолов / Н.М. Михалева, Е.Г. Кулапина // *Журнал аналитической химии*. – 2005. – Т. 60, № 6. – С. 646-653.

64. Кулапина Е.Г. Мультисенсорные системы в анализе жидких и газовых объектов. / Е.Г. Кулапина, Н.М. Макарова. – Саратов: Издательский центр «Наука»,-2010.- 165с.

65. Turner C. Monitoring batch fermentation with an electronic tongue / C. Turner, A. Rudnitskaya, A. Legin // *Journal of Biotechnology*. – 2003. – V.103. –P. 87-91.

66. Soderstrom C. Recognition of six microbial species with an electronic tongue / C. Soderstrom, A. Winquist, C. Krantz-Rulcker // *Sensors and Actuators B*. – 2003. – V. 89, №3. – P. 248-255.

67. Mimendiaa A. SIA system employing the transient response from a potentiometric sensor array—Correction of a saline matrix effect / A. Mimendia, J.M. Gutiérreza, L.J. Opalskib // *Talanta*. – 2010. – V. 82, № 3. – P. 931-938

68. Ibanez A.B. Electronic tongue applied to phenolic compounds analysis / A.B. Ibanez, A. Guites, M. Baeza [et al.] // *Analytical letters*. – 2008. – V. 41, № 8. – P. 1419-1429.

69. Garsia-Villar N. Potentiometric sensor array for the determination of lysine in feed samples using multivariate calibration methods / N. Garsia-Villar, J. Saurina, S. Hernandez-Cassou // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 2001. – V. 371, № 7. – P. 1001-1008.
70. Бобрешова О.В. Потенциометрическая мультисенсорная система для определения лизина в водных растворах с хлоридами калия и натрия / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Е.А. Рыжкова // *Журнал аналитической химии.* – 2010. – Т. 65, № 8. – С. 885-891
71. Паршина А.В. Потенциометрическое определение тиамин хлорида, основанное на равновесии его сорбции из водных растворов перфторсульфокатионообменником / А.В. Паршина, О.В. Бобрешова, Е.А. Рыжкова [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2010. – Т. 10, № 3. – С. 459-470.
72. Паршина А.В. Потенциометрические сенсоры нового типа для совместного определения органических и неорганических электролитов в водных растворах, основанного на равновесии их сорбции ионообменниками / А.В. Паршина, О.В. Бобрешова, Е.А. Рыжкова [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2010. – Т. 10, № 4. – С. 640-643.
73. Просенков А.Ю. Методы определения восстановленного молока в питьевом / А.Ю. Просенков, Е.В. Короткая, О.В. Мудрикова // *Молочная промышленность.* – 2010. – № 2. – С. 49-50.
74. МУ 4.1.4.2.2484-09. Методические указания по оценке подлинности и выявлению фальсификации молочной продукции: методические указания. Введ. 2009-02-11. – Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.
75. Guan Rong – fa. Use of fluorometry for determination of skim milk powder adulteration in fresh milk / Rong – fa Guan // *J. of Zhejiang University SCIENCE.* 2005. 6B (11). P. 1101-1106.
76. Winqvist F. Monitoring of freshness of milk by an electronic tongue on the basis of voltammetry / F. Winqvist, C. Krantz-Rulcker, P. Wide [et al.] // *Measurement Science and Technology.* – 1998. – V. 9, № 12. – P. 1937-1946.

77. Dias L.A. An electronic tongue taste evaluation: identification of goat milk adulteration with bovine milk / L.A. Dias, A.M. Peres, A.C.A. Veloso [et al.] // *Sensor and Actuators B.* – 2009. – V.136, № 1. – P. 209-217.
78. Hruskar M. Evaluation of milk and dairy products by electronic tongue / M. Hruskar, N. Major, M. Krpan [et al.] // *Mljekarstvo.* – 2009. – V. 59, № 3. – P. 193-200.
79. Пат. 2250456 РФ. Способ определения доннановского потенциала / Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Новикова Л.А.; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т. – № 2003125467; заявл. от 18.08.2003; опубл. 20.04.2005.
80. Бобрешова О.В. Межфазная разность потенциалов в электромембранных системах с растворами аминокислот / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, Л.А. Новикова // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2003. – Т.3, № 3. – С.310-319.
81. Пат. 2364859 РФ. Способ определения доннановского потенциала/ Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Агупова М.В., Паршина А.В., заявитель и патентообладатель Ворон. гос. ун-т. – № 2008115703; заявл. 21.04.08, опубл. 20.08.09; бюл. №23, 8 с.
82. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – Москва: Химия, 1962. – 856 с.
83. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – 2-е изд., испр. и перераб. – Москва: Химия, КолосС, 2006. – 672с.
84. Higa M. A novel measurement method of Donnan potential at an interface between a charged membrane and mixed salt solution / M. Higa, A. Tanioka, A. Kira // *Journal of Membrane Science.* – 1998. – V.140. – P. 213-220.
85. Davis T.A. Measurement of Donnan potentials in gels by in situ microelectrode voltammetry / T.A. Davis, L.P. Yezek, J.P. Pinheiro [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2005. – V. 584. – P. 100-109.
86. Бобрешова О.В. Потенциометрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК / О.В. Бобрешова, М.В. Агупова, А.В. Паршина // *Журнал аналитической химии.* – 2009. – Т. 64, № 6. – С. 660-665.

87. Пат. 2376591 РФ. Потенциометрический сенсор для определения лизина в водном растворе / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В., заявитель и патентообладатель Ворон. гос. ун-т. – № 2008130748/28; заявл. 24.07.08, опубл. 20.12.09; бюл. №35, 6 с.
88. Lindenmeier M. Structural and Functional Characterization of Pronil-lysine, a Novel Protein Modification in Bread Crust Melanoidins Showing in Vitro Antioxidative and Phase I/II Enzyme Modulating Activity / M. Lindenmeier, V. Fast, T. Hofmann // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. –2002. –V.50. –P. 6997-7006.
89. Бобрешова О.В. Определение аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах с использованием новых потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, М.В. Агупова [и др.]// *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46, № 11. – С. 1338-1349.
90. Камман К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман.– Москва: Мир, 1980. – 283 с.
91. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – Москва: Наука, 1996. – 395 с.
92. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 490 с.
93. Бобрешова О.В. Потенциометрические сенсоры нового типа на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран для количественного анализа многокомпонентных водных сред / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, К.А. Полуместная [и др.]// *Мембраны и мембранные технологии*. – 2011. – Т.1, № 1. – С. 27-36.
94. Souzy R. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes / R. Souzy, B. Ameduri // *Progress in Polymer Science*. – 2005. – V. 30, № 6. – P. 644–687.
95. Паншин Ю.А. Фторопласты / Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. – Ленинград: Химия, 1978. – 232 с.

96. Иванчев С. С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С. С. Иванчев, С. В. Мякин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 2. – С. 117-134.
97. Гребенюк В.Д. Электромембранное разделение смесей / В.Д. Гребенюк, М.И. Пономарев. – Киев: Наукова думка, 1992. – 183 с.
98. Ярославцев А.Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применения / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 3. – С. 44-63.
99. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны / Р.Е. Кестинг. – Москва: Химия, 1991. – 336 с.
100. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: каталог. – Москва: НИИТЭХИМ, 1977 – 32 с.
101. Исикавы Н. Новое в технологии соединений фтора / под ред. Н. Исикавы. – Москва: Мир, 1984. – 392 с.
102. Yeager, H. J.; Eisenberg, A. in: Perfluorinated Ionomer Membranes; eds. A. Eisenberg and H. L. Yeager, ACS Symp. Ser. No.180, (American Chemical Society: Washington, DC, 1982). P. 1-6, 41-63.
103. Ion transport and clustering in NAFION perfluorinated membranes / W.Y. Hsu, T.D. Gierke // Journal of Membrane Science. – 1983. – V. 13. – P. 307-326.
104. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев. – Москва: Химия, 1988. – 240 с.
105. Вольфкович Ю.М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства / Ю.М. Вольфкович // Электрохимия. – 1984. – Т.20, № 5. – С. 665-672.
106. Перельман В.И. Краткий справочник химика / В.И. Перельман. Москва: Химия, 1964. – 624 с.
107. Гринштейн Дж. Химия аминокислот и пептидов / Дж. Гринштейн, М. Виниц. – Москва: Изд-во «Мир», 1965. – 824 с.
108. Ленинджер А. Биохимия: в 3 т. / А. Ленинджер. – Москва: Мир, 1976. – 957 с. – Т. 1.

109. Бобрешова О.В. Лизин - одна из важнейших незаменимых аминокислот в обеспечении полноценного питания / О.В. Бобрешова [и др.]; под общ. ред. А.С. Фаустова. – Воронеж: ВГУ, 2003. – 80 с.
110. Гурская Г.В. Структуры аминокислот / Г.В. Гурская. – Москва: Наука, 1966. – 160 с.
111. Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. И.Л. Кнунянц. – Москва: Изд-во Советская энциклопедия, 1988. – 623 с. – Т. 2.
112. Березовский В.М. Химия витаминов / В.М. Березовский. – Москва: «Пищевая промышленность», 1987. – 632 с.
113. Шнайдман Л.О. Производство витаминов / Л.О. Шнайдман. – Москва: Пищевая промышленность, 1973. – 438 с.
114. Экспериментальная витаминология: (Справочное руководство). / Ю.М. Островский, В.Б. Спиричев, И.И. Матутис [и др.];— Минск: Наука и техника, 1979.— 551 с.
115. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию: Пер. с болг. / Под ред. Б. И. Лобова. — Ленинград: Химия, 1978.— 496 с.
116. Островский Ю. М. Активные центры и группировки в молекуле тиамин / Ю.М. Островский; АН БССР, Отдел регуляции обмена веществ; Под ред. А.Н. Разумовича.— Минск: Наука и техника, 1975.— 423 с.
117. Стрельникова О.Ю. Электротранспорт в водных растворах аминокислот / О.Ю. Стрельникова, И.В. Аристов, О.В. Бобрешова [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2001. – № 1. – С. 182-186.
118. Стрельникова О.Ю. Коэффициенты диффузии ионов в водных растворах, содержащих аминокислоты, салицилаты и ацетилсалицилаты / О. Ю. Стрельникова, О.В. Бобрешова, И.В. Аристов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – Т.3, № 1. – С. 26-27.
119. Твердохлеб Г.В. Химия и физика молока и молочных продуктов / Г.В. Твердохлеб, Р.И. Раманаускас. – Москва: ДеЛи принт, 2006. – 360 с.
120. Инихов Г.С. Биохимия молока и молочных продуктов / Г.С. Инихов. – Москва: Пищевая промышленность, 1970. – 317с.

121. Химический состав пищевых продуктов: справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот, витаминов, макро- и микроэлементов, органических кислот и углеводов / под ред. М.Ф. Нестерина, И.М. Скурихина. – Москва: Пищевая промышленность, 1979. – 360 с.
122. Твердохлеб Г.В. Технология молока и молочных продуктов/ Г.В. Твердохлеб, З.Х. Диланян, Г.Г. Шилер. – Москва: Агропромиздат, 1991. – 463с.
123. Российская Федерация, Законы. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию». Федеральный закон. Введ. 2008-06-12. Правовая система «КонсультантПлюс», 2009.
124. Богатова О.В. Химия и физика молока: учебное пособие / О.В Богатова, Н.Г. Догарева. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. –137 с.
125. Горбатова К.К. Химия и физика молока: учебник для вузов / К.К. Горбатова.– Санкт-Петербург: ГИОРД, 2004. – 288 с.
126. Салдадзе К.М. Ионообменные высокомолекулярные соединения / К.М. Салдадзе, А.Б. Пашков, В.С. Титов. – Москва: Гос. науч. тех. изд-во химической литературы, 1960. – 356 с.
127. ГОСТ Р 52791-2007. Консервы молочные. Молоко сухое. Технические условия. – Москва, 2009. – 14 с.
128. Методические указания к лабораторно-практическим занятиям «Технология отрасли» / под ред. Т.Е. Кокшарова, Р.А. Васильева, ГОУ ВПО ВСГТУ, г. Улан-Уде, 2006. – 48 с.
129. ГОСТ 17552-72. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. – Москва: Государственный комитет стандартов, 1972 – 10 с.
130. Полянский, Н.Г. Методы исследования ионитов / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.Л. Полянская. – Москва: Химия, 1976. – 208 с.
131. Кулешова М. И. Анализ лекарственных форм, изготавливаемых в аптеках / М. И. Кулешова, Л. Н. Гусева, О. К. Сивицкая. – Москва: Медицина, 1989. – 288 с.
132. Золотов Ю. А. История и методология аналитической химии: учеб пособие / Ю. А. Золотов, В.И. Вершинин. – Москва: Академия, 2007. – 464 с.

133. Бобрешова О.В. Потенциометрическое совместное определение катионов натрия, калия и магния в водных растворах с использованием разработанного программно-аппаратного комплекса / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Ю.Ю. Разуваев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 5. – С. 693-701.
134. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учебное пособие для хим. – технол. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / С.Л. Ахназарова. – Москва: Высшая школа, 1985. – 327 с.
135. Шараф М.А. Хемометрика / М.А. Шараф, Д.Л. Иллмэн, Б.Р. Ковальски. – Ленинград: Химия, 1989. – 272 с.
136. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа: учебное пособие для вузов / А. К. Чарыков – Ленинград: Химия, 1984. – 168 с.
137. Пат. 2286071 РФ. Минеральная соль с пониженным содержанием натрия / Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Загородных Л.А., Попов В.И, заявитель и патентообладатель Спицин А.А. – № 2004127203/13; заявл. 10.09.04, опубл. 27.10.2006.
138. Вершинин В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента: учебное пособие / В.И. Вершинин, Н.В. Перцев. – Омск: ОмГУ, 2005. – 215 с.
139. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа / Ю. А. Золотов. – Москва: Высшая школа, – 2000. – 494 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

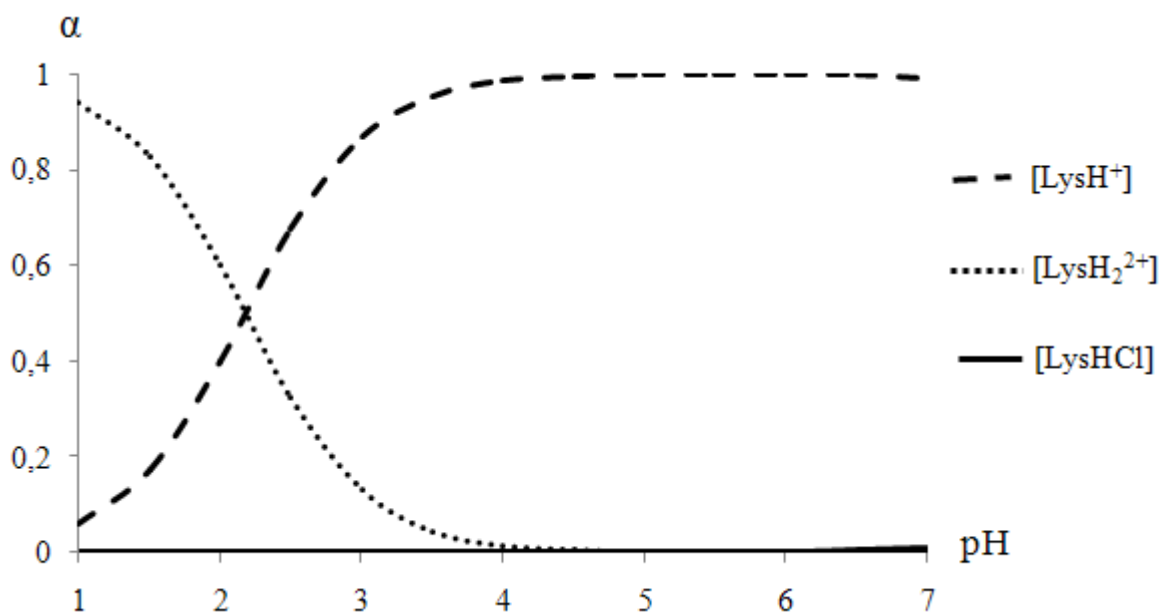


Рисунок 1– Диаграмма распределения ионных форм лизина в зависимости от pH

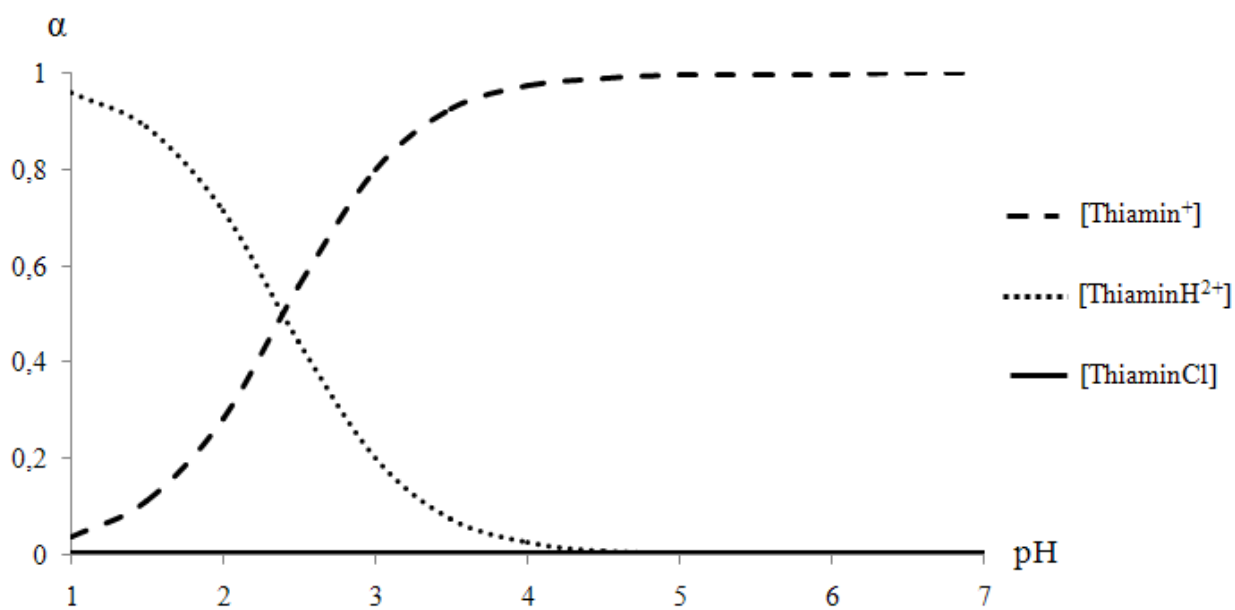


Рисунок 2 – Диаграмма распределения ионных форм тиамина в зависимости от pH

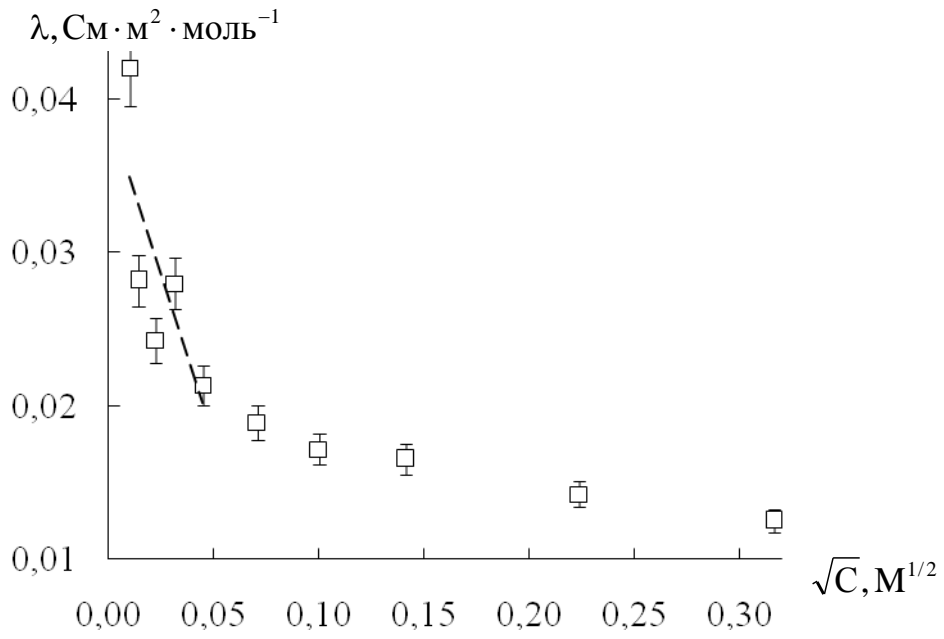
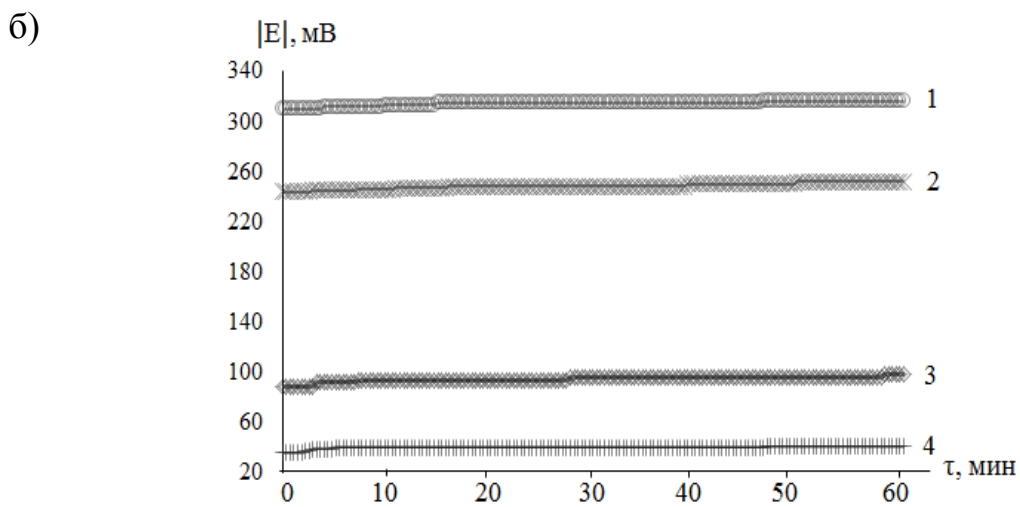
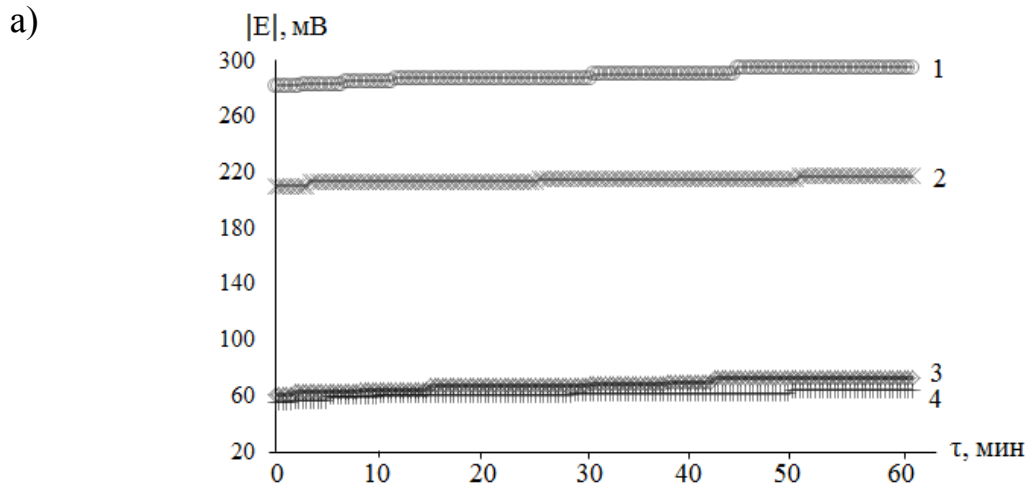


Рисунок 3 – Зависимость молярной электропроводности от концентрации тиамин хлорида (\sqrt{C}) в индивидуальных водных растворах

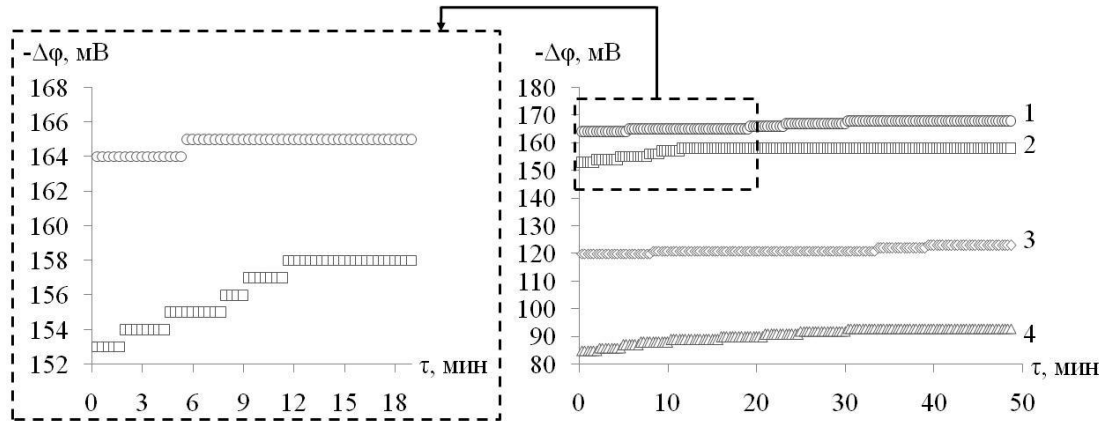


а) индивидуальное погружение сенсоров

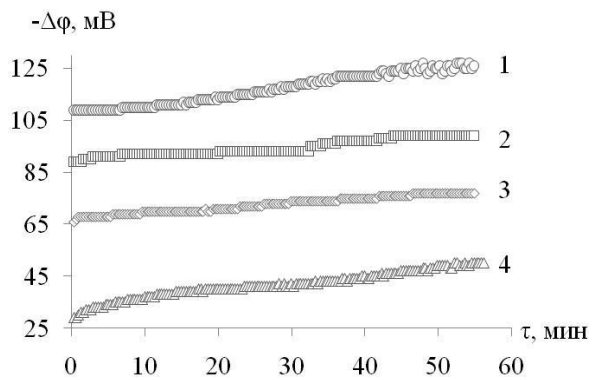
б) совместное погружение всех сенсоров

Рисунок 4 – Зависимости величин откликов сенсоров от времени в растворе $\text{LysHCl} + \text{KCl} + \text{NaCl} + \text{MgSO}_4$, измеренные с помощью ПАК: 1-К-СЭ, 2-Мg(Сa)-СЭ, 3-ПД-сенсор, 4-Na-СЭ

а)



б)



$\omega_{\text{сухого молока}}$: 1 – 0,40 %; 2 – 1,30 %; 3 – 3,40 %; 4 – 8,46 %

Рисунок 5 – Дрейф и время установления отклика ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в Н-форме (а) и К-форме (б) в растворах восстановленного молока

Таблица 1 – pH и ионный состав индивидуальных водных растворов лизина моногидрохлорида

C, M	pH±0,02	[H ₃ O ⁺], M	[LysH ⁺], M	[LysH ₂ ²⁺], M
1,0·10 ⁻⁴	5,67	2,1·10 ⁻⁶	9,9·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁶
5·10 ⁻⁴	5,29	5,1·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻⁶
1,0·10 ⁻³	5,20	6,3·10 ⁻⁶	9,9·10 ⁻⁴	3,2·10 ⁻⁶
5·10 ⁻³	5,21	6,2·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻³	3,1·10 ⁻⁶
1,0·10 ⁻²	5,05	8,9·10 ⁻⁶	9,9·10 ⁻³	4,5·10 ⁻⁶

Таблица 2 – pH и ионный состав индивидуальных водных растворов тиамин хлорида

C, M	pH±0,04	[H ₃ O ⁺], M	[Thiamin ⁺], M	[ThiaminH ²⁺], M
1,0·10 ⁻⁴	4,39	4,1·10 ⁻⁵	8,0·10 ⁻⁵	2,0·10 ⁻⁵
5·10 ⁻⁴	4,16	6,9·10 ⁻⁵	4,6·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻⁵
1,0·10 ⁻³	3,89	1,2·10 ⁻⁴	9,3·10 ⁻⁴	6,6·10 ⁻⁵
5·10 ⁻³	3,67	2,1·10 ⁻⁴	4,9·10 ⁻³	1,1·10 ⁻⁴
1,0·10 ⁻²	3,46	3,5·10 ⁻⁴	9,8·10 ⁻³	1,7·10 ⁻⁴

Таблица 3 – Относительные погрешности (%) определения откликов ПД-сенсора растворах ThiaminCl с помощью градуировочных уравнений, не учитывающих и учитывающих влияния на отклик сенсора концентрации ионов H_3O^+

Уравнение регрессии	ПД-сенсор на основе мембраны в Н-форме	ПД-сенсор на основе мембраны в К-форме
без учета влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсора	3,0	2,7
с учетом влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсора	5,5	2,3

Таблица 4 – pH и ионный состав водных растворов восстановленного молока с массовой долей сухого 0,40 %, содержащих добавки лизина моногидрохлорида от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М

C, М	pH±0,05	$[\text{H}_3\text{O}^+]$, М	$[\text{LysH}^+]$, М	$[\text{LysH}_2^{2+}]$, М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,65	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-4}$	6,65	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,65	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	6,56	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	6,48	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$

Таблица 5 – pH и ионный состав водных растворов восстановленного молока с массовой долей сухого 1,30 %, %, содержащих добавки лизина моногидрохлорида от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М

С, М	pH±0,05	[H ₃ O ⁺], М	[LysH ⁺], М	[LysH ₂ ²⁺], М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,51	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-4}$	6,50	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,49	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	6,50	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	6,48	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$

Таблица 6 – pH и ионный состав водных растворов восстановленного молока с массовой долей сухого 3,40 %, %, содержащих добавки лизина моногидрохлорида от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М

С, М	pH±0,05	[H ₃ O ⁺], М	[LysH ⁺], М	[LysH ₂ ²⁺], М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,27	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-4}$	6,27	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,28	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	6,26	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	6,25	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$

Таблица 7 – pH и ионный состав водных растворов восстановленного молока с массовой долей сухого 8,46 %, %, содержащих добавки лизина моногидрохлорида от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М

С, М	pH±0,05	[H ₃ O ⁺], М	[LysH ⁺], М	[LysH ₂ ²⁺], М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,14	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-4}$	6,15	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,16	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	6,18	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	6,15	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$

Таблица 8 – pH и ионный состав водных растворов восстановленного молока с массовой долей сухого 0,40 %, %, содержащих добавки тиамин хлорида от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М

С, М	pH±0,04	[H ₃ O ⁺], М	[Thiamin ⁺], М	[ThiaminH ²⁺], М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,35	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-4}$	6,14	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,88	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	4,46	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,02	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$

Таблица 9 – pH и ионный состав водных растворов восстановленного молока с массовой долей сухого 1,30 %, содержащих добавки тиамин хлорида от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М

С, М	pH±0,04	[H ₃ O ⁺], М	[Thiamin ⁺], М	[ThiaminH ²⁺], М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,35	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-4}$	6,16	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,94	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	5,87	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,55	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Таблица 10 – pH и ионный состав водных растворов восстановленного молока с массовой долей сухого 3,40 %, содержащих добавки тиамин хлорида от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М

С, М	pH±0,05	[H ₃ O ⁺], М	[Thiamin ⁺], М	[ThiaminH ²⁺], М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,33	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-4}$	6,27	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,22	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	5,86	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	5,51	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$

Таблица 11 – pH и ионный состав водных растворов восстановленного молока с массовой долей сухого 8,46 %, содержащих добавки тиамин хлорида от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М

C, М	pH±0,06	[H ₃ O ⁺], М	[Thiamin ⁺], М	[ThiaminH ²⁺], М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,20	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-4}$	6,18	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,16	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-3}$	5,97	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	5,75	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$

Таблица 12 – Значения критериев оценки перекрестной чувствительности К-СЭ и Na-СЭ к катионам Thiamin^{z+}, K⁺, Na⁺

Критерий	К-СЭ			Na-СЭ		
	Thiamin ^{z+}	K ⁺	Na ⁺	Thiamin ^{z+}	K ⁺	Na ⁺
S _i , мВ/рС	12±2	54±2	21±3	30±3	44±2	58±2
\bar{S} , мВ/рС	29			43		
K	7,8			11		
F	0,1			0,2		

Таблица 13 – Заданные значения факторов концентраций компонентов, средние значения откликов ПД-сенсора на основе мембраны в К-форме, К-СЭ, Na-СЭ, измеренных относительно электрода сравнения в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl (каждое из 27 средних значений E , мВ соответствующего сенсора получено при дублировании эксперимента 8 раз в одних и тех же условиях, при одном и том же значении фактора)

n	pThiamin	pK	pH	pNa	$-\Delta\varphi_D$, мВ	$E_{K-CЭ}$, мВ	$-E_{Na-CЭ}$, мВ
1	4	4	4,54	4	141	174	108
2	3	4	3,86	4	123	188	97
3	2	4	3,39	4	83	178	72
4	4	3	4,36	4	125	219	72
5	3	3	3,85	4	111	221	66
6	2	3	3,38	4	71	224	51
7	4	2	4,44	4	89	273	48
8	3	2	3,87	4	78	275	39
9	2	2	3,39	4	65	275	32
10	4	4	4,64	3	124	201	90
11	3	4	3,85	3	115	193	61
12	2	4	3,38	3	80	181	43
13	4	3	4,48	3	115	222	80
14	3	3	3,85	3	112	222	58
15	2	3	3,37	3	77	224	39
16	4	2	4,41	3	81	278	60
17	3	2	3,87	3	77	278	47
18	2	2	3,39	3	65	278	31
19	4	4	4,74	2	91	176	47
20	3	4	3,90	2	87	174	45
21	2	4	3,41	2	76	189	32
22	4	3	4,56	2	83	223	33
23	3	3	3,91	2	72	221	30
24	2	3	3,40	2	68	221	28
25	4	2	4,57	2	70	278	28
26	3	2	3,92	2	68	279	20
27	2	2	3,46	2	57	279	19

Таблица 14 – Оценка адекватности градуировочных уравнений для ПД-сенсора в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl

Критерии Фишера	Без учета взаимодействия ионов Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора	С учетом взаимодействия ионов Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора
$F_{\text{эксп}} (s^2_{\text{ад}}/s^2_{\text{восп}})$	1,51	1,35
$F_{\text{табл}} (p=0,95; f_1=n-k; f_2=n(m-1))$	1,95	1,90

Таблица 15 – Относительные погрешности (%) определения откликов ПД-сенсора, К-СЭ и Na-СЭ в водных растворах ThiaminCl+KCl+NaCl ионов на отклики сенсоров

Уравнение регрессии	ПД-сенсор	К-СЭ	Na-СЭ
Без учета взаимодействия ионов Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора	9	5,9	8,3
С учетом взаимодействия ионов Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора	7	5,4	5,1

Таблица 16 – Оценка адекватности градуировочных уравнений для откликов К-СЭ и Na-СЭ в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl

Критерии Фишера	Без учета взаимодействия ионов Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора		С учетом взаимодействия ионов Thiamin ^{z+} , K ⁺ , Na ⁺ и H ₃ O ⁺ на отклик сенсора	
	К-СЭ	Na-СЭ	К-СЭ	Na-СЭ
$F_{\text{эксп}} (s_{\text{ад}}^2/s_{\text{восп}}^2)$	1,51	1,13	1,35	1,1
$F_{\text{табл}} (p=0,95; f_1=n-k; f_2=n(m-1))$	1,95		1,90	

Таблица 17 – Заданные значения факторов концентраций компонентов, средние значения откликов ПД-сенсора (I), К-СЭ (II), Na-СЭ (III), Mg(Ca)-СЭ (IV)

измеренных относительно электрода сравнения в растворах

LysHCl+KCl+NaCl+MgSO₄ (каждое из 81 средних значений E соответствующего сенсора получено при дублировании эксперимента 5 раз в одних и тех же условиях, при одном и том же значении фактора)

n	pLysH	pK	pNa	pMg	$-\Delta\varphi_D$ мВ	$E_{K-CЭ}$ мВ	$-E_{Na-CЭ}$ мВ	$E_{Mg(Ca)-CЭ}$ мВ
1	2	2	2	2	-71,5	546,8	-36,9	231,5
2	2	2	2	3	-84,3	557,7	-43,7	261,3
3	2	2	2	4	-78,0	534,3	-33,0	232,7
4	2	2	3	2	-79,0	532,0	-36,0	236,3
5	2	2	3	3	-88,0	519,0	-36,3	239,0
6	2	2	3	4	-89,5	537,7	-36,4	238,3
7	2	2	4	2	-82,3	529,3	-28,1	245,0
8	2	2	4	3	-89,3	535,7	-40,6	243,7
9	2	2	4	4	-90,7	534,3	-39,7	241,7
10	2	3	2	2	-75,0	470,3	-48,3	199,0
11	2	3	2	3	-67,7	459,8	-48,4	183,3
12	2	3	2	4	-75,0	460,3	-51,6	193,7
13	2	3	3	2	-75,0	463,2	-52,7	203,7
14	2	3	3	3	-78,7	460,4	-51,3	205,7
15	2	3	3	4	-78,0	467,0	-53,0	185,0
16	2	3	4	2	-81,3	462,0	-50,4	207,7
17	2	3	4	3	-76,0	463,0	-53,6	212,0
18	2	3	4	4	-86,0	463,0	-52,4	209,3
19	2	4	2	2	-72,5	460,5	-52,6	218,5
20	2	4	2	3	-78,8	472,0	-56,7	204,5
21	2	4	2	4	-90,0	473,3	-57,0	195,0
22	2	4	3	2	-80,0	472,7	-61,9	209,7
23	2	4	3	3	-85,3	472,7	-60,9	194,0
24	2	4	3	4	-85,3	473,0	-61,0	192,7
25	2	4	4	2	-80,3	471,0	-60,7	216,3
26	2	4	4	3	-86,0	471,0	-61,0	202,7
27	2	4	4	4	-89,3	471,3	-60,1	201,7
28	3	2	2	2	-77,0	413,0	-55,1	203,7
29	3	2	2	3	-80,7	412,7	-60,6	197,7
30	3	2	2	4	-83,7	413,0	-61,3	186,7
31	3	2	3	2	-79,7	414,0	-61,0	198,7
32	3	2	3	3	-63,5	414,0	-58,7	191,7
33	3	2	3	4	-101,0	412,7	-57,3	191,3
34	3	2	4	2	-87,3	413,3	-60,0	201,0

Продолжение таблицы 17

n	pLysH	pK	pNa	pMg	$-\Delta\varphi_D$ мВ	$E_{КСЭ}$ мВ	$-E_{Na-CЭ}$ мВ	$E_{Mg(Ca)-CЭ}$ мВ
35	3	2	4	3	-90,3	413,3	-69,0	191,3
35	3	2	4	4	-98,3	412,3	-68,0	185,3
36	3	3	2	2	-88,0	411,7	-91,7	185,0
37	3	3	2	3	-99,3	412,3	-97,7	174,0
38	3	3	2	4	-101,7	412,0	-100,3	170,7
39	3	3	3	2	-121,3	412,3	-96,0	179,0
40	3	3	3	3	-125,3	411,7	-97,7	173,0
41	3	3	3	4	-123,0	410,3	-97,3	171,3
42	3	3	4	2	-101,3	410,3	-96,0	204,7
43	3	3	4	3	-125,7	410,0	-95,7	196,7
44	3	3	4	4	-131,7	409,0	-97,7	186,7
45	3	4	2	2	-89,7	408,7	-100,3	210,0
46	3	4	2	3	-98,0	409,7	-98,7	207,0
47	3	4	2	4	-103,7	410,3	-96,7	206,0
48	3	4	3	2	-97,0	411,7	-110,7	193,3
49	3	4	3	3	-123,0	412,0	-110,0	185,7
50	3	4	3	4	-131,3	415,0	-106,7	176,0
51	3	4	4	2	-98,0	410,3	-107,7	202,0
52	3	4	4	3	-117,3	414,0	-106,3	189,7
53	3	4	4	4	-134,7	414,0	-104,0	188,0
54	4	2	2	2	-66,3	378,3	-62,7	199,0
55	4	2	2	3	-80,3	360,0	-63,7	191,3
56	4	2	2	4	-83,0	371,7	-63,7	194,7
57	4	2	3	2	-85,0	364,0	-66,3	206,3
58	4	2	3	3	-95,3	368,0	-63,3	195,7
59	4	2	3	4	-94,0	362,3	-63,7	182,7
60	4	2	4	2	-86,0	363,7	-63,3	173,3
61	4	2	4	3	-91,3	357,7	-62,7	153,7
62	4	2	4	4	-93,3	358,3	-61,3	169,0
63	4	3	2	2	-90,0	357,0	-102,0	172,0
64	4	3	2	3	-99,3	358,3	-97,7	172,3
65	4	3	2	4	-101,7	362,3	-95,0	160,0
66	4	3	3	2	-98,0	360,0	-101,3	203,7
67	4	3	3	3	-131,0	357,7	-105,0	195,3
68	4	3	3	4	-140,3	357,0	-104,3	198,7
69	4	3	4	2	-106,3	357,3	-105,7	201,0

Продолжение таблицы 17

n	pLysH	pK	pNa	pMg	$-\Delta\varphi_D$ мВ	$E_{КСЭ}$ мВ	$-E_{Na-CЭ}$ мВ	$E_{Mg(Ca)-CЭ}$ мВ
70	4	3	4	3	-135,0	356,3	-102,7	198,7
71	4	3	4	4	-144,3	356,7	-103,7	190,7
72	4	4	2	2	-93,2	369,0	-115,3	209,7
73	4	4	2	3	-107,3	375,0	-112,7	200,0
74	4	4	2	4	-106,8	367,0	-118,7	194,7
75	4	4	3	2	-106,3	366,3	-117,7	205,0
76	4	4	3	3	-146,0	367,3	-118,7	196,3
77	4	4	3	4	-154,7	365,0	-116,3	185,3
78	4	4	4	2	-111,3	359,7	-135,7	186,3
79	4	4	4	3	-162,7	356,0	-132,7	169,7
80	4	4	4	4	-189,3	354,3	-134,0	159,3
81	2	2	2	2	-175,3	355,9	-136,9	160,3

Таблица 18 – Критерии оценки чувствительности, стабильности и селективности К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ в индивидуальных растворах LysHCl, KCl, NaCl, MgSO₄

Крите- рий	К-СЭ				Na-СЭ				Mg(Ca)-СЭ			
	LysH ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	LysH ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	LysH ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
S _i , мВ/рС	17	54	19	18	14	46	57	3	9	5	30	39
\bar{S} , мВ/рС	30				39				27			
K	8				10				5			
F	0,1				0,1				0,1			

Таблица 19 – Коэффициенты градуировочных уравнений без учета взаимного влияния ионов LysH^+ , K^+ , Na^+ и Mg^{2+} на отклики ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ в водных растворах $\text{LysHCl}+\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{MgSO}_4$

Характеристика	ПД-сенсор	К-СЭ	Na-СЭ	Mg(Ca)-СЭ
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f>100)}$, мВ	-41 ± 2	551 ± 4	62 ± 4	288 ± 10
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f>100)}$, мВ/pLysH	$-16,2 \pm 1,0$	$-45,3 \pm 1,0$	$24,4 \pm 1,2$	-14 ± 3
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f>100)}$, мВ/pK	$-13,3 \pm 1,1$	$-10,1 \pm 1,2$	$21,2 \pm 0,8$	-7 ± 3
$b_3 \pm \Delta b_{3(p=0,95; f>100)}$, мВ/pNa	$-10,2 \pm 0,5$	-	-	-
$b_4 \pm \Delta b_{4(p=0,95; f>100)}$, мВ/pMg	$-9,3 \pm 0,5$	-	-	$8,3 \pm 1,8$

Таблица 20 – Коэффициенты градуировочных уравнений с учетом взаимного влияния ионов LysH^+ , K^+ , Na^+ и Mg^{2+} на отклики ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ в водных растворах $\text{LysHCl}+\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{MgSO}_4$

Характеристика	ПД-сенсор	К-СЭ	Na-СЭ	Mg(Ca)-СЭ
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f>100)}$, мВ	-271 ± 6	586 ± 11	-46 ± 4	288 ± 10
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f>100)}$, мВ/pLysH	-54 ± 2	-35 ± 5	6 ± 1	-28 ± 2
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f>100)}$, мВ/pK	-46 ± 4	-57 ± 7	$14,4 \pm 2,3$	-27 ± 3
$b_3 \pm \Delta b_{3(p=0,95; f>100)}$, мВ/pNa	29 ± 3	-35 ± 5	-	16 ± 3
$b_4 \pm \Delta b_{4(p=0,95; f>100)}$, мВ/pMg	31 ± 3	-14 ± 5	-	5 ± 1
$b_{12} \pm \Delta b_{12(p=0,95; f>100)}$, $(\text{мВ}/\text{pC})^2$	-11 ± 2	13 ± 7	-9 ± 3	10 ± 3
$b_{13} \pm \Delta b_{13(p=0,95; f>100)}$, $(\text{мВ}/\text{pC})^2$	-6 ± 3	-13 ± 4	-	-4 ± 1
$b_{14} \pm \Delta b_{14(p=0,95; f>100)}$, $(\text{мВ}/\text{pC})^2$	$-3,1 \pm 1,5$	-	-	-
$b_{23} \pm \Delta b_{23(p=0,95; f>100)}$, $(\text{мВ}/\text{pC})^2$	-5 ± 1	3 ± 4	-	-
$b_{24} \pm \Delta b_{24(p=0,95; f>100)}$, $(\text{мВ}/\text{pC})^2$	-4 ± 2	-	-	-
$b_{34} \pm \Delta b_{34(p=0,95; f>100)}$, $(\text{мВ}/\text{pC})^2$	-3 ± 1	-	-	-

Таблица 21 – Средние значения откликов ПД-сенсоров (I) и (II) на основе МФ-4СК в К- и Н-форме, Na-СЭ, NH₄-СЭ, Са-СЭ в растворах восстановленного молока с концентрациями сухого от 0,40 до 8,46 масс. % при дублировании эксперимента 8 раз и $p=0,95$

$\omega_{\text{сухого молока}} \%$	$-\Delta\varphi_D^{(I)}$, мВ	$-\Delta\varphi_D^{(II)}$, мВ	$-E_{\text{Na-СЭ}}$, мВ	$E_{\text{NH}_4\text{СЭ}}$, мВ	$E_{\text{Ca-СЭ}}$, мВ
0,40	118±2	176±5	108,1±1,3	324,4±1,2	296,5±1,4
1,30	105±4	157,2±3,2	85±2	347±4	303±3
3,40	72±2	125±6	58,9±1,2	373,5±1,3	307±1
8,46	50±3	104±4	31±3	402±2	311±3

Автор выражает благодарность к.х.н., докторанту Паришиной А.В. за помощь в постановке эксперимента и в обсуждении экспериментальных данных.