

На правах рукописи



Паршина Анна Валерьевна

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕКРЕСТНО ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Бобрешова Ольга Владимировна

Официальные оппоненты: **Евтюгин Геннадий Артурович**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, кафедра аналитической химии, заведующий

Кулапина Елена Григорьевна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии, профессор

Цюпко Татьяна Григорьевна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», факультет химии и высоких технологий, кафедра аналитической химии, доцент

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «26» октября 2016 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018 Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «13» сентября 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Возрастающее количество публикаций, посвященных разработке электрохимических сенсоров для определения органических и неорганических ионов в многокомпонентных растворах, свидетельствует об их актуальности¹. В условиях внелабораторного анализа электрохимические сенсоры за счет экспрессности, простоты и доступности оборудования являются альтернативой таким трудоемким и дорогостоящим методам, как высокоэффективная жидкостная хроматография, капиллярный электрофорез и спектральный анализ. Наименьших пределов обнаружения и определения, а также высокой селективности и чувствительности к ионам в многокомпонентных растворах позволяют достичь вольтамперометрические сенсоры за счет высокоспецифических реакций их материала с аналитом. Однако бестоковый режим измерения и стабильность характеристик в течение длительного времени определяют преимущества потенциометрических сенсоров для решения ряда аналитических задач.

Решением проблемы недостаточной селективности потенциометрических сенсоров в многокомпонентных растворах является разработка мультисенсорных систем с перекрестной чувствительностью сенсоров² и математическими методами обработки многомерных данных. Востребованность исследований и разработок перекрестно чувствительных сенсоров для определения ионов аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах в широком диапазоне рН связана с технологическими особенностями их получения. Сложность потенциометрического определения таких соединений в водных растворах обусловлена их амфолитическими свойствами, вследствие которых концентрации их ионных форм зависят от величины рН раствора и присутствия других электролитов.

Рост количества исследований, посвященных разработке новых материалов для электрохимических сенсоров, напрямую связан с развитием подходов к синтезу и исследованию свойств наноматериалов на основе ионообменных мембран. В последние годы появились работы, в которых для увеличения селективности потенциометрических и вольтамперометрических сенсоров в перфторированные сульфокатионообменные мембраны вводят наночастицы неорганических оксидов. Важными характеристиками таких материалов являются высокая ионная подвижность, прочность, эластичность, химическая стабильность, а их структура с наноразмерными порами (5-7 нм) и каналами (~1 нм) позволяет направленно изменять свойства путем модификации^{3,4}. Однако данные мембраны не используют для разработки мультисенсорных потенциометрических систем. В связи с этим представляется актуальным исследовать влияние

^[1] Проблемы аналитической химии. Том 14. Химические сенсоры [Текст] / под ред. Х.З. Брайниной, Ю.Г. Власова, Ю.А. Золотова. – М.: Наука, 2011. – 399 с.

^[2] Перекрестная чувствительность сенсора – чувствительность одновременно ко всем (или некоторым) компонентам анализируемого раствора. Термин рекомендован в работах проф., д.х.н. Ю.Г. Власова с соавторами для характеристики сенсоров в мультисенсорных системах.

^[3] Devrim Y. Fabrication and Performance Evaluation of Hybrid Membrane based on a Sulfonated Polyphenyl Sulfone/Phosphotungstic acid/Silica for Proton Exchange Membrane Fuel Cell at Low Humidity Conditions [Text] / Y. Devrim // *Electrichim. Acta.* – 2014. – V. 146. – P. 741–751.

^[4] Ярославцев А. Б. Перфторированные ионообменные мембраны [Текст] / А. Б. Ярославцев // *Высокомолекулярные соединения, Сер.: А и Б.* – 2013. – Т. 55. – № 11. – С. 1367-1392.

структуры и свойств гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран и наночастиц неорганических оксидов на перекрестную чувствительность потенциометрических сенсоров к органическим и неорганическим ионам в водных растворах.

Работа выполнялась при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение № 14.577.21.0005, RFMEFI57714X0005), Российского научного фонда (грант № 15-13-10036), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-08-31471_мол_а, 12-08-00743-а, 13-03-97502_р_центр_а, 13-08-12103_офи_м), Воронежского государственного университета по программе стратегического развития П ВГУ 3.2.02-2012 (гранты № ПСР-МГ/08-12, ПСР-МГ/11-13), стипендии Президента РФ (Приказ № 184 от 10.03.2015, стипендия № СП-1749.2015.4).

С учетом всего вышесказанного тема работы представляется актуальной.

Степень разработанности темы. Анализ многочисленных работ в области потенциометрических мультисенсорных систем показывает, что преимущественное внимание уделяется методологии измерений и обработки многомерных данных. Подавляющее число исследований направлено на оценку интегральных характеристик сложных сред (фармацевтических и пищевых продуктов, сточных вод), а не на увеличение точности определения компонентов в условиях, когда ионоселективные сенсоры теряют свою селективность. Актуальной остается проблема экспрессного определения различных биологически-активных веществ, таких как аминокислоты, витамины и лекарственные вещества, в водных средах. Для решения задач количественного анализа и расширения круга определяемых веществ необходимо применение новых сенсорных материалов. Перспективным представляется развитие мультисенсорного подхода для анализа водно-органических сред путем поиска новых гибридных ионообменных мембран, изучения механизмов их взаимодействия с ионами аналитов в многокомпонентных средах и выявления корреляции между свойствами мембран и характеристиками сенсоров на их основе.

Цель работы. Развитие теоретических и экспериментальных основ функционирования перекрестно чувствительных сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоров), на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран, предназначенных для одновременного количественного определения органических и неорганических катионов и анионов в водных растворах.

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

1. Теоретическое и экспериментальное обоснование возможности снижения взаимовлияния процессов на границах мембраны потенциометрического сенсора с раствором сравнения и исследуемым раствором для увеличения стабильности и чувствительности его отклика в полиионных растворах.

2. Исследование влияния заряда и размера ионов аминокислот, витаминов и лекарственных веществ, природы их функциональных групп и гидрофильности радика-

лов на чувствительность ПД-сенсоров к этим и неорганическим ионам, совместно присутствующим в водных растворах при различных рН.

3. Изучение влияния способов получения и модификации перфторированных сульфокатионообменных мембран, размера и свойств вводимых неорганических оксидов, а также функционализации их поверхности протоноакцепторными / протонодонорными, гидрофильными / гидрофобными группами на аналитические характеристики ПД-сенсоров в полиионных растворах при различных рН.

4. Разработка ПД-сенсоров с высокой стабильностью в полиионных растворах аминокислот, витаминов и лекарственных веществ и высокой чувствительностью одновременно к нескольким определяемым ионам в таких растворах.

5. Оптимизация составов мембран для массивов перекрестно чувствительных ПД-сенсоров и оценка их влияния на аналитические характеристики определения ионов, совместно присутствующих в растворе:

- катионов и цвиттерионов аминокислот, витаминов и лекарственных веществ с неорганическими катионами в водных растворах при $\text{pH} < 7$;

- органических катионов, близких по химическим свойствам (витамины группы В, местные анестетики);

- анионов и катионов в водных растворах при $\text{pH} > 7$.

6. Оценка возможности применения перекрестно чувствительных ПД-сенсоров в мультисенсорных системах для оценки качества пищевых продуктов.

Научная новизна.

1. Теоретически и экспериментально обоснована возможность снижения взаимовлияния процессов на границах мембраны потенциометрического сенсора с раствором сравнения и исследуемым раствором. Разработаны новые потенциометрические сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана.

2. Впервые предложены способы направленного изменения чувствительности ПД-сенсоров к органическим катионам и анионам, отличающимся размером, природой функциональных групп и гидрофильностью радикала, путем химической обработки перфторированных сульфокатионообменных мембран или использования гибридных материалов на их основе. Показана возможность снижения пределов обнаружения и увеличения точности определения органических и неорганических ионов, совместно присутствующих в растворах, за счет модификации мембран ПД-сенсоров.

3. Показано, что причинами влияния химической обработки и модификации мембран на аналитические характеристики ПД-сенсоров является изменение размера внутривещного пространства мембран, содержания в нем «свободного» раствора и зарядового состояния допанта. Эти факторы определяют концентрацию органических и неорганических ионов в мембране и возможность их межфазного перехода при установлении квазиравновесия на границе мембраны сенсора с исследуемым раствором. Выявлено, что помимо реакций ионного обмена и протолиза на отклик ПД-сенсора существенное влияние оказывает взаимодействие функциональных групп органических ионов с фиксированными группами мембраны и поверхностными группами допанта.

4. Достигнуто значительное увеличение чувствительности ПД-сенсоров к органическим катионам и снижение к мешающим их определению ионам гидроксония в результате варьирования протоноакцепторной способности и размера оксидов, вводимых в матрицу мембран МФ-4СК и Nafion, а также способа их получения.

5. Установлено влияние гидрофобизации поверхности наночастиц допанта в мембранах МФ-4СК на характеристики ПД-сенсоров к ионам аминокислот, отличающимся гидрофильностью радикала.

6. Выявлена чувствительность ПД-сенсоров к анионам в щелочных растворах за счет увеличения их концентрации в порах катионообменных гибридных мембран путем варьирования концентрации и протонодонорных/протоноакцепторных свойств вводимых допантов.

Теоретическая значимость работы.

1. Развита научная основа создания и функционирования перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран для анализа полиионных растворов.

2. Выявлены факторы, влияющие на аналитические характеристики ПД-сенсоров (чувствительность и стабильность отклика, пределы обнаружения и точность определения ионов) на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран в растворах аминокислот, витаминов и лекарственных веществ.

3. Установлена взаимосвязь между физико-химическими свойствами определяемых органических ионов и допантов, обеспечивающих к ним высокую чувствительность ПД-сенсоров в водных растворах различного состава.

4. Показана возможность определения различных ионных форм (катионов, цвиттерионов, анионов) органических амфолитов в широком диапазоне рН с помощью перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе катионообменных гибридных мембран с наночастицами гидратированных допантов, в том числе с модифицированной поверхностью.

Практическая значимость работы.

1. Предложена конструкция потенциометрического сенсора, позволяющая снизить взаимовлияние процессов на границах ионообменной мембраны с раствором сравнения и исследуемым раствором.

2. Предложен способ оценки потенциала Доннана для нескольких мембран, погруженных в исследуемый раствор, позволяющий одновременно получать набор значений откликов подобно мультисенсорной системе.

3. Реализовано использование пленок на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран (МФ-4СК и Nafion), градиентно модифицированных по длине образца наночастицами гидратированных неорганических оксидов (в том числе с функционализированной поверхностью), в качестве материала для перекрестно чувствительных ПД-сенсоров. Сформулированы требования к структуре и свойствам материалов, необходимых для обеспечения высокой стабильности отклика ПД-сенсоров в полиионных растворах аминокислот, витаминов и лекарственных веществ, их высокой чувствительности одновременно к нескольким определяемым ионам и низкой чувствительности к некоторым мешающим ионам в таких растворах.

5. Разработаны системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами и аппаратно-программными комплексами для экспресс-определения ионов аминокислот, витаминов, лекарственных веществ и неорганических в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ М в технологических растворах, фармацевтических формах и хозяйственно-бытовых стоках.

6. ПД-сенсоры эффективно использованы в мультисенсорных системах для оценки качества пищевых продуктов (на примерах непастеризованного пива и восстановленного молока).

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использованы потенциометрия, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, кондуктометрия, сорбционные методы, математические методы анализа многомерных данных, а в качестве стандартных методов определения аналитов – титриметрия и фотометрия. Характеризация гибридных мембран выполнена с помощью просвечивающей электронной микроскопии, потенциометрии и термогравиметрии.

Положения, выносимые на защиту.

1. Теоретически и экспериментально обосновано выделение потенциала Доннана в качестве аналитического сигнала сенсоров с перекрестной чувствительностью к органическим и неорганическим ионам, совместно присутствующим в водных растворах.

2. Возможность увеличения чувствительности ПД-сенсоров к ионам аминокислот и лекарственных веществ, по сравнению с чувствительностью к мешающим ионам гидроксония при $\text{pH} < 7$, а также снижения пределов обнаружения органических ионов за счет их взаимодействий с сульфогруппами мембраны и аминокислотными группами допанта, приводящих к исключению части протонов из ионного обмена.

3. Влияние гидрофобных свойств поверхности допантов, вводимых в мембраны, на аналитические характеристики ПД-сенсоров к ионам аминокислот с различной гидрофильностью радикала.

4. Возможность выявления чувствительности ПД-сенсоров на основе катионообменных мембран к анионам при $\text{pH} > 7$ вследствие введения в мембраны допантов с протонодонорными и протоноакцепторными свойствами.

5. Способы направленного варьирования чувствительности ПД-сенсоров к органическим ионам, отличающимся знаком заряда, размером, природой функциональных групп и гидрофильностью радикала, путем химической обработки перфторированных сульфокатионообменных мембран или использования гибридных материалов на их основе.

6. Доказана возможность одновременного определения органических и неорганических анионов и катионов в водных растворах аминокислот, витаминов и лекарственных веществ с использованием массивов перекрестно чувствительных ПД-сенсоров.

Степень достоверности результатов подтверждается большим объемом экспериментального материала, применением современных методов анализа и методологических подходов, использованием сертифицированного оборудования и сопоставлением результатов с данными независимых стандартных методов и литературы.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы доложены на следующих конференциях: VII Всероссийская конференция «ЭМА-2008» (Абзаково, 2008); II Международный форум «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008); Съезд аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Клязьма, 2010); II Съезд аналитиков России «Аналитическая химия» (Москва, 2013); Всероссийская научная школа по современным методам аналитической химии и радиохимии (Краснодар, 2014); XI-XIII конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ)» (Воронеж, 2007-2011); XIV конференция физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2014) и третий всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» с международным участием (Воронеж, 2014); Всероссийская конференция «Мембраны» (Москва, 2007-2013); IV-VII Всероссийские конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН (Воронеж, 2008-2015); VII Всероссийская конференция-школа «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (Воронеж, 2009); IV Всероссийская с международным участием научно-методическая конференция «Фармобразование-2010» (Воронеж, 2010); IV Международная конференция «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (Белгород, 2012); International conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes» (Краснодар, 2007-2014, Сочи, 2015); International conference «Membrane and Electromembrane Processes» (Prague, Czech Republic, 2014).

Результаты работы внедрены в рамках выполнения работ по Соглашению № 14.577.21.0005 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

Личный вклад автора. Автором поставлены задачи и разработаны подходы исследования, выполнены экспериментальные исследования, обработка, анализ и обобщение полученных результатов. В работе представлены результаты, полученные лично соискателем и в соавторстве.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 30 статей в рекомендованных ВАК РФ рецензируемых научных изданиях и 9 патентов РФ.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы (338 источников) и приложения. Работа изложена на 276 страницах, содержит 52 рисунка, 46 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературных данных. Представлен анализ литературных данных, отражающий основные научные тенденции в области мультисенсорных систем для анализа многокомпонентных растворов. Особое внимание уделено работам, посвященным определению органических ионов в сложных средах. Рассмотрены данные по использованию гибридных наноматериалов на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран в химических сенсорах. Проанализированы подходы к направленному варьированию свойств и структуры таких материалов с целью оценки перспективности их использования в перекрестно чувствительных потенцио-

метрических сенсорах. Рассмотрены теоретические подходы и проблемы экспериментальной оценки потенциала Доннана на границе ионообменных мембран с растворами электролитов. На основании обзора литературных данных обоснован выбор объектов и методов исследования, сформулированы основные задачи исследования.

Глава 2. Объекты и методы исследования. Представлены физико-химические характеристики исследуемых органических электролитов, перфторированных сульфокатионообменных мембран и гибридных материалов на их основе. Приведены результаты определения ионного состава исследуемых растворов и их кондуктометрического исследования. Представлены конструкции ячеек с ПД-сенсорами, описаны методики и условия проведения анализа различными методами, приведены алгоритмы обработки многомерных данных.

Объектами исследования были индивидуальные и многокомпонентные водные растворы аминокислот (глицин (Gly), аланин (Ala), лейцин (Leu), фенилаланин (Phe), валин (Val), метионин (Met), лизин (Lys)), витаминов (тиамин хлорид (ThiaminHCl), пиридоксин гидрохлорид (PyridoxinHCl), никотиновая кислота (Niacin)), лекарственных веществ (гидрохлориды новокаина (NovHCl) и лидокаина (LidHCl), таурин (Taurin), пировиноградная кислота) и неорганических электролитов (HCl, NaCl, KCl, CaCl₂, KOH).

В ПД-сенсорах использовали экструзионные мембраны Nafion (DuPont, США) и МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Россия), мембраны МФ-4СК, полученные отливкой из раствора полимера (10 мас. % раствор в изопропиловом спирте, ОАО «Пластполимер», Россия), и гибридные материалы на их основе⁵. Гибридные материалы были получены двумя способами: методом отливки из раствора полимера в присутствии расчетного количества прекурсора для получения наночастиц допантов и методом *in situ* (синтез наночастиц допантов непосредственно в порах готовых мембран). Допантами были гидратированные диоксиды циркония и кремния и кислая цезиевая соль фосфорновольфрамовой гетерополикислоты (ФВК), в том числе с модифицированной поверхностью. Протоноакцепторные свойства оксидов варьировали привитием к их поверхности групп 3-аминопропил- (R1) и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил- (R2), протонодонорные – привитием групп -SO₃H и -(CH₂)₃-SO₃H или сорбцией на их поверхности кислой калиевой соли ФВК, гидрофобных – привитием к их поверхности групп додецила (Д) и 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецила (ПФД). Концентрации оксидов в образцах варьировались от 0.4 до 5 мас. %, а модифицирующих групп – от 5 до 15 мол. % от количества оксида. По данным ПЭМ размер частиц, полученных методами *in situ* и отливки, составляет 5-7 нм и 6-18 нм (со средним размером около 10 нм) соответственно. Все гибридные материалы для ПД-сенсоров были получены таким образом, что лишь 1/2 длины пленки содержала допант. Конец этой части мембраны контактировал с ис-

^[5] Образцы перфторированных сульфокатионообменных мембран и гибридных материалов на их основе предоставлены Лабораторией ионики функциональных материалов ИОНХ РАН (зав. лабораторией – д.х.н., проф., член.-корр. РАН Ярославцев А.Б.). Синтез материалов, исследование их обменной емкости, влагоемкости и структурных характеристик, определение концентрации и размера допантов выполнены к.х.н, старшим научным сотрудником ИОНХ РАН Сафроновой Е.Ю.

следуемым раствором в процессе эксперимента (рис. 1, 2). Часть пленки, контактирующая с раствором сравнения, не была модифицирована.

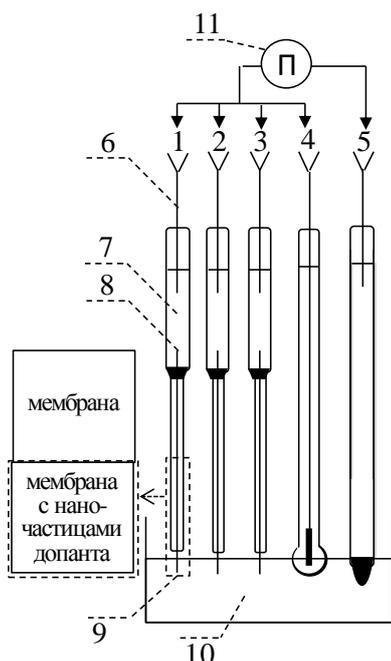


Рисунок 1 – Схема электрохимической ячейки для градуировки ПД-сенсоров и определения компонентов в полиионных растворах:

1-3 – ПД-сенсоры; 4 – стеклянный электрод для измерения pH; 5 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 6 – электрод Ag/AgCl; 7 – внутренний раствор сравнения ПД-сенсора; 8, 9 – концы немодифицированной и модифицированной частей мембраны, контактирующие с раствором сравнения ПД-сенсора и исследуемым раствором соответственно; 10 – исследуемый раствор; 11 – многоканальный потенциометр

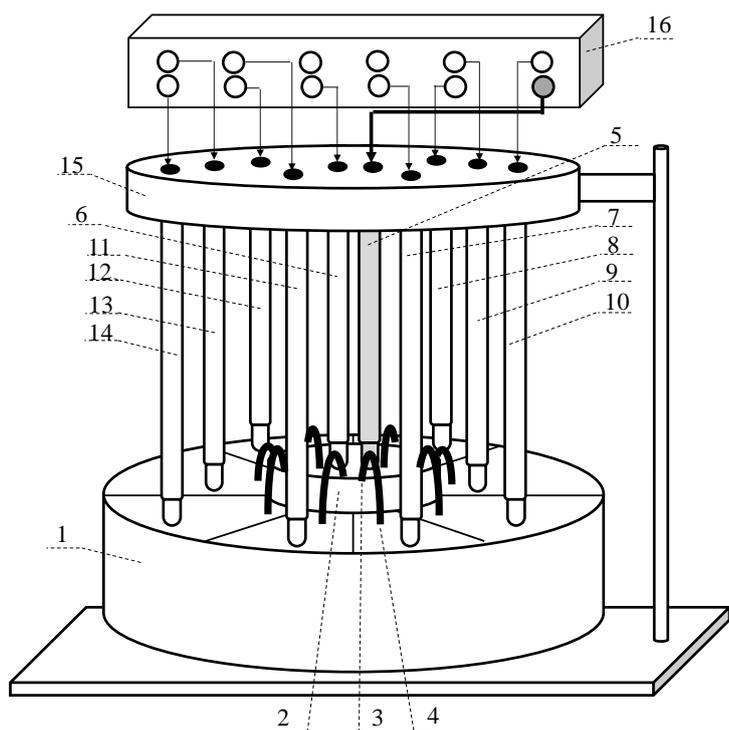


Рисунок 2 – Схема электрохимической ячейки для одновременной оценки потенциала Доннана в нескольких электромембранных системах:

1 – восьмисекционный корпус для раствора сравнения; 2 – корпус для исследуемого раствора; 3, 4 – концы немодифицированной и модифицированной частей мембраны, контактирующие с раствором сравнения и исследуемым раствором соответственно; 5 – хлоридсеребряный электрод, погруженный в исследуемый раствор; 6 – стеклянный электрод для измерения pH; 7-14 – хлоридсеребряные электроды, погруженный в растворы сравнения; 15 – держатель для электродов; 16 – многоканальный потенциометр

Электрохимические ячейки для градуировки перекрестно чувствительных ПД-сенсоров и определения компонентов в полиионных растворах включали помимо ПД-сенсоров стеклянный электрод для контроля pH и хлоридсеребряный электрод сравнения (рис. 1). Конструкция ПД-сенсора состоит из двух корпусов, в верхнем из которых установлен Ag/AgCl электрод, а в нижнем – ионообменная мембрана (длиной 6-8 см), таким образом, что один ее конец размещен в верхнем корпусе, а другой выступает за пределы нижнего корпуса и погружается в исследуемый раствор. В рабочем

состоянии верхний корпус ПД-сенсора заполнен раствором сравнения, а пустой нижний корпус защищает мембрану от пересыхания. Состав раствора сравнения ПД-сенсора выбирается в зависимости от состава мембраны.

Для одновременного исследования электродноактивных свойств гибридных мембран различного состава и определения компонентов в полиионных растворах разработан способ одновременной оценки потенциала Доннана в восьми электромембранных системах. Оценка реализуется с помощью девятисекционной ячейки из непроводящего материала, в которой каждая из восьми ионообменных мембран одним концом погружена в центральный корпус с исследуемым раствором, а другим концом – в одну из восьми секций с раствором сравнения (рис. 2). Измерения откликов восьми хлоридсеребряных электродов, погруженных в секции с раствором сравнения, и стеклянного электрода осуществляются одновременно относительно хлоридсеребряного электрода, погруженного в корпус с исследуемым раствором, с помощью многоканального потенциометра, при этом каждая из восьми электрохимических цепей замыкается вдоль одной из мембран.

Электрохимические ячейки для оценки качества пищевых продуктов помимо перекрестно чувствительных ПД-сенсоров включали классические ионоселективные электроды (ИСЭ).

Измерения и обработку откликов массива сенсоров при их градуировке и определении концентраций ионов в многокомпонентных растворах осуществляли с помощью аппаратно-программных комплексов (АПК), включающих многоканальные потенциометры (с входными сопротивлениями $\approx 10^{12}$ Ом и входными токами $\approx 4 \cdot 10^{-12}$ А) и разработанные компьютерные программы.

Для решения задач количественного анализа использовали регрессионный анализ по дробным наименьшим квадратам и проекции на латентные структуры. Для распознавания образов пищевых сред применяли метод лепестковых диаграмм и метод главных компонент.

Глава 3. Принципы организации и функционирования сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана. С целью увеличения стабильности и чувствительности потенциометрического сенсора в полиионных растворах предложено изменить его конструкцию таким образом, чтобы снизить взаимовлияние процессов на границах мембраны с раствором сравнения и исследуемым раствором. Электрохимическая цепь для определения отклика ПД-сенсора описывается выражением:



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

$$E = \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{(I)} + \Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{p-p.c.p.} + \Delta\varphi_{\text{diff}} + \Delta\varphi_{\text{иссл.p-p}}^{\text{мембрана}} + \Delta\varphi_{\text{нас.KCl}}^{\text{иссл.p-p}} - \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{(II)}, \quad (2)$$

где $\Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}$ – стандартные потенциалы внутренних электродов сравнения ПД-сенсора и внешнего электрода сравнения; $\Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{p-p.c.p.}$ – потенциал Доннана на границе

внутреннего раствора сравнения ПД-сенсора и мембраны; $\Delta\varphi_{diff}$ – диффузионный потенциал в фазе мембраны; $\Delta\varphi_{иссл.р-р}^{мембрана}$ – потенциал Доннана на границе мембрана / исследуемый раствор; $\Delta\varphi_{нас.КCl}^{иссл.р-р}$ – разность потенциалов на границе исследуемый раствор / насыщенный раствор КСl внешнего электрода сравнения.

В электрохимической ячейке используются хлоридсеребряные электроды с равными стандартными потенциалами ($\Delta\varphi_{Ag/AgCl}$), которые в цепи (1) направлены противоположно и компенсируют друг друга.

Потенциалы жидкостного соединения $\Delta\varphi_{нас.КCl}^{иссл.р-р}$, рассчитанные по уравнению Гендерсона для растворов сравнения HCl, NaCl, KCl, CaCl₂ с концентрацией 1 М и исследуемых растворов тех же электролитов с минимальной концентрацией ($1.0 \cdot 10^{-4}$ М), составляют от -4.6 до -5.1 мВ соответственно.

Нивелирование величины потенциала Доннана на границе мембраны с раствором сравнения ($\Delta\varphi_{мембрана}^{р-р.ср.}$) достигается близостью концентраций раствора сравнения и фиксированных ионообменных групп в мембране. Значение $\Delta\varphi_{мембрана}^{р-р.ср.}$ на границе 1 М раствора 1,1-валентного электролита и ионообменной мембраны с сильнокислотными или сильноосновными группами при обменной емкости 1 ммоль/г составляет 2-10 мВ (учитывая, что при концентрации внешнего раствора 1 М снижается степень диссоциации фиксированных групп и электронейтральный раствор присутствует во всех порах с радиусом $> 1.5-1.8$ нм).

Расстояние между границами ионообменной мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения соответствует длине мембраны. Время диффузии 1 моль электролита через 6 см мембраны с сечением $(1.6-5) \cdot 10^{-2}$ см² составляет $5.6 \cdot 10^6$ ч (с учетом среднего значения интегрального коэффициента проницаемости мембраны $P \approx 10^{-7}$ см²·с⁻¹⁶). Это на порядки превышает время установления квазиравновесия в электромембранной системе (≤ 15 мин). Благодаря этому квазиравновесия, формирующиеся на границах мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения, устойчивы во времени и независимы друг от друга, а ионный состав в объеме мембраны не изменяется. Поэтому $\Delta\varphi_{diff}$ складывается из двух диффузионных потенциалов в фазе мембраны вблизи границ с исследуемым раствором и раствором сравнения. На границе мембрана/ исследуемый раствор выравнивание концентраций противоионов в растворе и мембране ограничивается ее селективностью, то есть потоки ионов через межфазную границу после установления квазиравновесия стремятся к нулю. На границе мембрана/ раствор сравнения диффузионные потоки ионов нивелируются благодаря близости концентраций противоионов в связанных порах вблизи межфазной границы и в объеме мембраны (состав растворов сравнения выбирается в зависимости от ионной формы мембраны: 1.0 М растворы XCl_z для пленок в X^{Z+}-формах, где X^{Z+} - неорганический или органический катион).

^[6] Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах [Текст] / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 395 с.

Таким образом, суммарный вклад скачков потенциала на всех межфазных границах электрохимической цепи (1), кроме потенциала Доннана на границе мембрана / исследуемый раствор, составляет от -3 мВ до 5 мВ. При этом для систем с мембранами обменной емкостью 1-3 ммоль/г и исследуемыми растворами электролитов концентрацией $1.0 \cdot 10^{-4}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ М экспериментальные значения ЭДС цепи (1) варьируются в интервале 20-200 мВ. Таким образом, можно считать, что определяющий вклад в ЭДС цепи (1) вносит потенциал Доннана на границе мембрана / исследуемый раствор.

Рассмотрены теоретические и экспериментальные предпосылки направленного варьирования перекрестной чувствительности ПД-сенсоров путем изменения ионно-молекулярного состава перфторированных сульфосодержащих мембран. Для варьирования характеристик ПД-сенсоров предложено использовать мембраны, градиентно модифицированные по длине образца наночастицами гидратированных неорганических оксидов (в том числе с функционализированной поверхностью). Используемые гибридные материалы содержали допант в части образца, которая в процессе измерения контактирует с исследуемым раствором (рис. 1). Отсутствие допанта в части, контактирующей с раствором сравнения, обеспечивало близость составов раствора внутри мембраны и раствора сравнения для нивелирования потенциала Доннана на границе раствор сравнения / мембрана.

Предложенный подход, снижающий влияние диффузионных и миграционных процессов на отклик потенциометрического сенсора, применен для разработки способа одновременной оценки потенциала Доннана в восьми электромембранных системах. Реализация способа состоит в одновременном измерении ЭДС восьми электрохимических цепей вида (1) для восьми мембран различного состава, погруженных модифицированными частями в один исследуемый раствор (рис. 2). Данный способ использован для экспрессной оценки электродноактивных свойств мембран в исследуемых растворах и одновременного определения органических и неорганических ионов в них.

Глава 4. Перекрестная чувствительность ПД-сенсоров на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран к органическим и неорганическим катионам и анионам в водных растворах⁷.

4.1. Влияние типа перфторированных сульфокатионообменных мембран и способа их получения на чувствительность ПД-сенсоров к органическим катионам, отличающимся размером и гидрофильностью радикала. Исследовали мембраны Nafion и МФ-4СК, полученные экструзией из расплава полимера, а также мембраны МФ-4СК, полученные отливкой из раствора. Характеристики ПД-сенсоров определяли в растворах NovHCl, LidHCl, NovHCl + LidHCl, Phe + HCl, Val + HCl и Met + HCl с концентрациями компонентов от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ М. Интервалы pH растворов NovHCl, LidHCl, NovHCl + LidHCl, Phe + HCl, Val + HCl и Met + HCl составляли 4.31-5.91, 4.79-5.76, 4.05-6.09, 1.62-4.96, 1.73-4.78 и 1.63-3.90 соответственно. В ис-

^[7] При обсуждении результатов принимали во внимание результаты исследования диффузионной проницаемости и проводимости гибридных мембран, полученные в Лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН.

следуемых растворах новокаин и лидокаин находятся в форме однозарядных катионов, а аминокислоты – преимущественно в катионной и частично в цвиттерионной формах.

При использовании пленок МФ-4СК, полученных методом отливки и имеющих больший размер пор, возможность перехода ионов аминокислот в мембрану, видимо, мало зависит от гидрофильности их радикала, поэтому для таких мембран наблюдается соизмеримо высокая чувствительность ПД-сенсоров ко всем исследуемым аминокислотам (рис. 3). Чувствительность ПД-сенсоров на основе экструзионных мембран Nafion к катионам аминокислот резко возрастает при увеличении гидрофильности их радикала в ряду $\text{Phe}^+ < \text{Val}^+ < \text{Met}^+$, при этом чувствительность сенсоров к ионам H_3O^+ резко снижается (рис. 3). Переход ионов аминокислот с гидрофобным радикалом (Phe^+ и Val^+) в мембрану Nafion ограничен меньшим объемом свободного раствора в них, поэтому чувствительность ПД-сенсора к ним снижается, а к ионам H_3O^+ возрастает по сравнению с таковыми для мембраны МФ-4СК. При этом уменьшение объема внутрипорового пространства в мембране Nafion, по сравнению с МФ-4СК, обеспечивает большую концентрацию в них ионов с гидрофильным радикалом (Met^+), что приводит к увеличению чувствительности ПД-сенсоров к ним и снижению их чувствительности к ионам H_3O^+ .

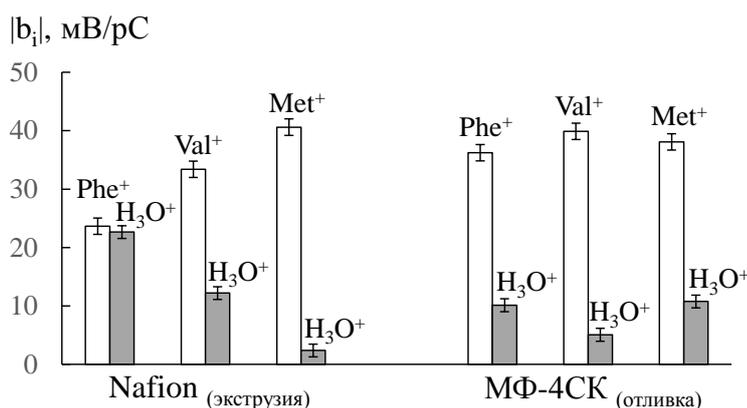


Рисунок 3 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран Nafion(экструзия) и МФ-4СК(отливка) к катионам аминокислот и H_3O^+ в растворах $\text{Phe}+\text{HCl}$, $\text{Val}+\text{HCl}$ и $\text{Met}+\text{HCl}$

В индивидуальных растворах NovHCl и LidHCl чувствительность ПД-сенсоров как к органическим катионам, так и к H_3O^+ возрастает в ряду $\text{Nafion}_{(\text{экструзия})} < \text{МФ-4СК}_{(\text{экструзия})} < \text{МФ-4СК}_{(\text{отливка})}$, при этом чувствительность к LidH^+ возрастает сильнее и существенно превышает чувствительность к NovH^+ в случае мембран МФ-4СК (рис. 4 а, б). В смешанных растворах $\text{NovHCl} + \text{LidHCl}$ чувствительность ПД-сенсоров к NovH^+ и LidH^+ возрастает в аналогичной последовательности, и при использовании МФ-4СК(отливка) чувствительность к LidH^+ в 1.8 раз превышает чувствительность к NovH^+ (рис. 4, б). При этом чувствительность сенсоров на основе экструзионных пленок Nafion и МФ-4СК в растворах $\text{NovHCl} + \text{LidHCl}$ к ионам LidH^+ меньше в 1.8 раза, чем к ионам NovH^+ .

Мембраны, полученные методом отливки, имеют больший размер пор и большее влагосодержание, чем мембраны, полученные экструзией. Поэтому увеличение чувствительности ПД-сенсоров к катионам при использовании пленок МФ-4СК(отливка), по-видимому, связано с переходом большего количества катионов в мембрану при

установлении квазиравновесия на границе с исследуемым раствором. Увеличение в мембране количества объемных катионов NovH^+ (или LidH^+), способных образовывать водородные связи с сульфогруппами мембраны (с формированием $\text{NH}_x^+-\text{SO}_3^-$ -групп), ограничивает взаимодействие протонов с фиксированными группами. Это подтверждается снижением интенсивности полос поглощения в областях $1220-1120$ и $1050-1000 \text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям группы $-\text{SO}_3\text{H}$, на ИК-спектрах образцов, приведенных в равновесие с раствором NovHCl (или LidHCl), по сравнению с исходным. В соответствии с этим большая чувствительность сенсоров к ионам LidH^+ по сравнению с чувствительностью к ионам NovH^+ в их индивидуальных растворах (для мембран $\text{МФ-4СК}_{(\text{экструзия})}$ и $\text{МФ-4СК}_{(\text{отливка})}$) и в смешанных растворах (для мембраны $\text{МФ-4СК}_{(\text{отливка})}$) обусловлена меньшим размером LidH^+ по сравнению с NovH^+ . Это согласуется с данными, полученными при исследовании сорбции катионов NovH^+ и LidH^+ из их индивидуальных растворов мембранами, полученными различными способами. В смешанных растворах чувствительность ПД-сенсоров на основе экструзионных мембран к ионам NovH^+ больше, чем к ионам LidH^+ . По-видимому, из раствора, содержащего оба органических катиона, в экструзионные мембраны, имеющие меньший размер пор и влагосодержание, преимущественно переходят ионы NovH^+ , поскольку их гидрофильные аминогруппы расположены с обоих концов иона, в то время как у LidH^+ один конец гидрофобный.

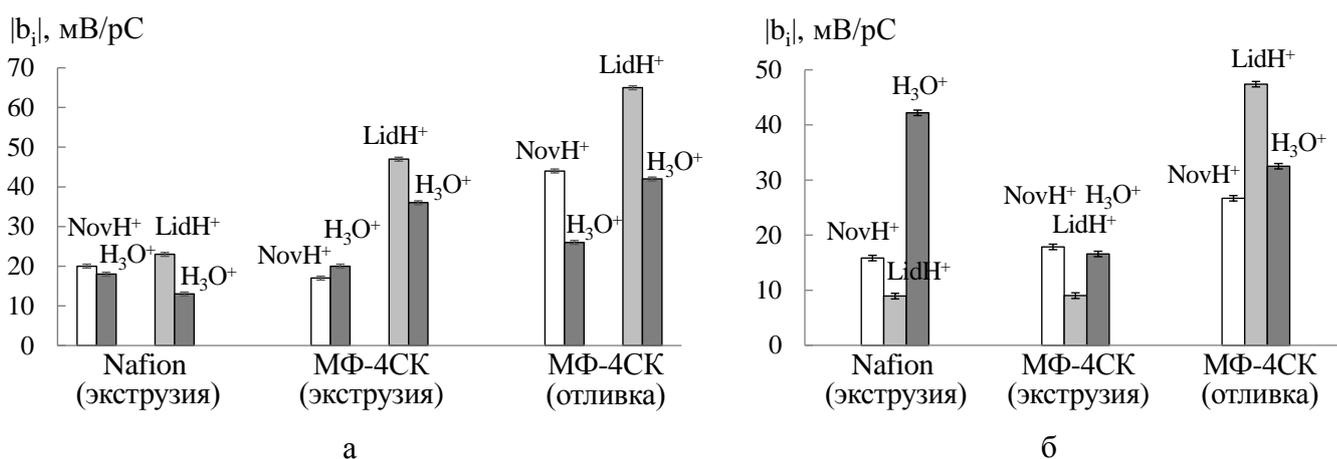


Рисунок 4 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран Nafion и МФ-4СК к катионам NovH^+ , LidH^+ и H_3O^+ в индивидуальных (а) и смешанных (б) растворах

Таким образом, исследование влияния типа мембраны и способа их получения на чувствительность ПД-сенсоров к органическим катионам, отличающимся размером и гидрофильностью радикала, показало, что снижения чувствительности ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ , мешающим определению органических катионов, можно ожидать в том случае, когда будут созданы условия для поступления в фазу мембраны большей концентрации органических катионов, способных образовывать водородные связи с группами мембраны, исключая протоны из ионного обмена. Возможности варьирования чувствительности ПД-сенсоров к определяемым и мешающим ионам, а также увеличения стабильности их отклика в исследуемых растворах путем их химической обработки и модификации мембран наночастицами неорганических оксидов, в том числе с функционализированной поверхностью, рассмотрены в разделах 4.2-4.7.

4.2. Влияние ионно-молекулярного состава перфторированных сульфокатионообменных мембран на чувствительность ПД-сенсоров к ионам витаминов и гидроксония в водных растворах. Исследовали водные растворы, содержащие никотиновую кислоту (витамин РР), пиридоксин гидрохлорид (витамин В6) и тиамин хлорид (витамин В1). Концентрации витаминов в исследуемых растворах варьировались от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ М. Значения рН растворов Niacin, PyridoxinHCl, ThiaminHCl и Niacin+PyridoxinHCl+ThiaminHCl составляли 3.46-4.65, 3.06-4.37, 3.18-4.40 и 3.34-4.26 соответственно. Результаты расчёта ионного состава позволяют полагать, что в этих условиях никотиновая кислота находится в катионной и цвиттерионной формах, пиридоксин – преимущественно в форме однозарядных катионов, тиамин – в форме однозарядных и двухзарядных катионов.

Для определения витаминов Niacin, PyridoxinHCl и ThiaminHCl в водных растворах при $\text{pH} < 7$ были необходимы материалы, обеспечивающие низкое влияние ионов H_3O^+ на чувствительность и стабильность отклика ПД-сенсоров, высокую чувствительность ПД-сенсоров к катионам NiacinH^+ , PyridoxinH^+ , ThiaminH^+ и значимую чувствительность к цвиттерионам Niacin^\pm . Процессы наноструктурирования в перфторированных мембранах, вызванные одновременным присутствием гидрофильных сульфогрупп и гидрофобных перфторированных цепей, обуславливают высокую химическую стабильность таких мембран в течение и после обработки при температуре, не превышающей температуру стеклования мембраны. Это свойство использовано для получения мембран МФ-4СК, содержащих объемные катионы витаминов. Снижение чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран, содержащих ионы PyridoxinH^+ , к ионам H_3O^+ достигалось уменьшением объема «свободного» раствора в порах мембран в связи с присутствием в них органических ионов, а также исключением части протонов из ионного обмена из-за образования водородных связей между $=\text{NH}^+$ -группами пиридоксина и сульфогруппами мембран. Вклад цвиттерионов Niacin^\pm в отклик ПД-сенсоров был обусловлен потенциал определяющей реакцией взаимодействия цвиттерионов (в фазе раствора) и ионов H_3O^+ (в фазе мембраны) на границе мембрана/раствор. Меньшее влияние ионно-молекулярного состава мембран на чувствительность ПД-сенсоров к ионам тиамина, по сравнению с таковым к ионам PyridoxinH^+ и Niacin^+ , видимо, связано с частичной блокировкой пор мембран объемными ионами ThiaminH^+ при установлении квазиравновесия на межфазной границе. Наибольшая чувствительность ПД-сенсора к ионам ThiaminH^+ была получена для мембран с большим влагосодержанием. Образцы мембран МФ-4СК в $\text{H}^+/\text{PyridoxinH}^+$ -форме, МФ-4СК в $\text{K}^+/\text{PyridoxinH}^+$ -форме и МФ-4СК в $\text{K}^+/\text{Niacin}^+$ -форме (обработанная в ЭГ) обеспечивают высокую чувствительность ПД-сенсоров в растворах Niacin+PyridoxinHCl+ThiaminHCl к ионам никотиновой кислоты, пиридоксина и тиамина соответственно, низкую чувствительность к ионам H_3O^+ и отсутствие корреляции между откликами сенсоров, т.е. подходят для одновременного определения трех витаминов в водных растворах.

4.3. Влияние протонакцепторной способности допантов на характеристики ПД-сенсоров в растворах новокаина и лидокаина. Исследовали характеристики ПД-сенсоров на основе исходных мембран (Nafion и МФ-4СК) и гибридных материа-

лов (Nafion+ZrO₂, МФ-4СК+ZrO₂, МФ-4СК+SiO₂(R1), МФ-4СК+SiO₂(R2)) в растворах NovHCl, LidHCl и NovHCl + LidHCl с концентрациями компонентов от 1.0·10⁻⁴ до 1.0·10⁻² М (интервалы рН растворов составляли 4.31-5.91, 4.79-5.76 и 4.05-6.09 соответственно). Исследовали экструзионные мембраны с *in situ* введенными наночастицами гидратированного ZrO₂ с концентрацией равной 2.0, 2.4, 2.8 мас. % для Nafion и 5.0 мас. % для МФ-4СК. Мембраны МФ-4СК с наночастицами SiO₂ с функционализированной поверхностью были получены методом отливки. Концентрация SiO₂ в пленках составляла 3 мас. %, а групп R1 и R2 – 5 и 10 мол. % от количества оксида.

При низких концентрациях ZrO₂ (2.0 и 2.4 мас. %) в экструзионных мембранах, модифицированных методом *in situ*, достигается увеличение в 1.6-2 раза чувствительности ПД-сенсоров к ионам NovH⁺ и LidH⁺ и ее снижение в 1.5-7 раза к ионам H₃O⁺ по сравнению с таковыми для исходного образца, как в индивидуальных, так и в смешанных растворах (рис. 5). При дальнейшем увеличении концентрации оксида чувствительность ПД-сенсоров к ионам NovH⁺ и LidH⁺ снижается до исходных величин, а к ионам H₃O⁺ возрастает до исходных значений в растворах NovHCl + LidHCl и до значений в 3 раза больших по сравнению с исходными в индивидуальных растворах (рис. 5). В аналогичной последовательности пределы обнаружения ионов NovH⁺ и LidH⁺ в присутствии ионов H₃O⁺ с помощью ПД-сенсоров на основе мембран, модифицированных ZrO₂, сначала снижаются в 3-5 раз, а затем возрастают (табл.1).

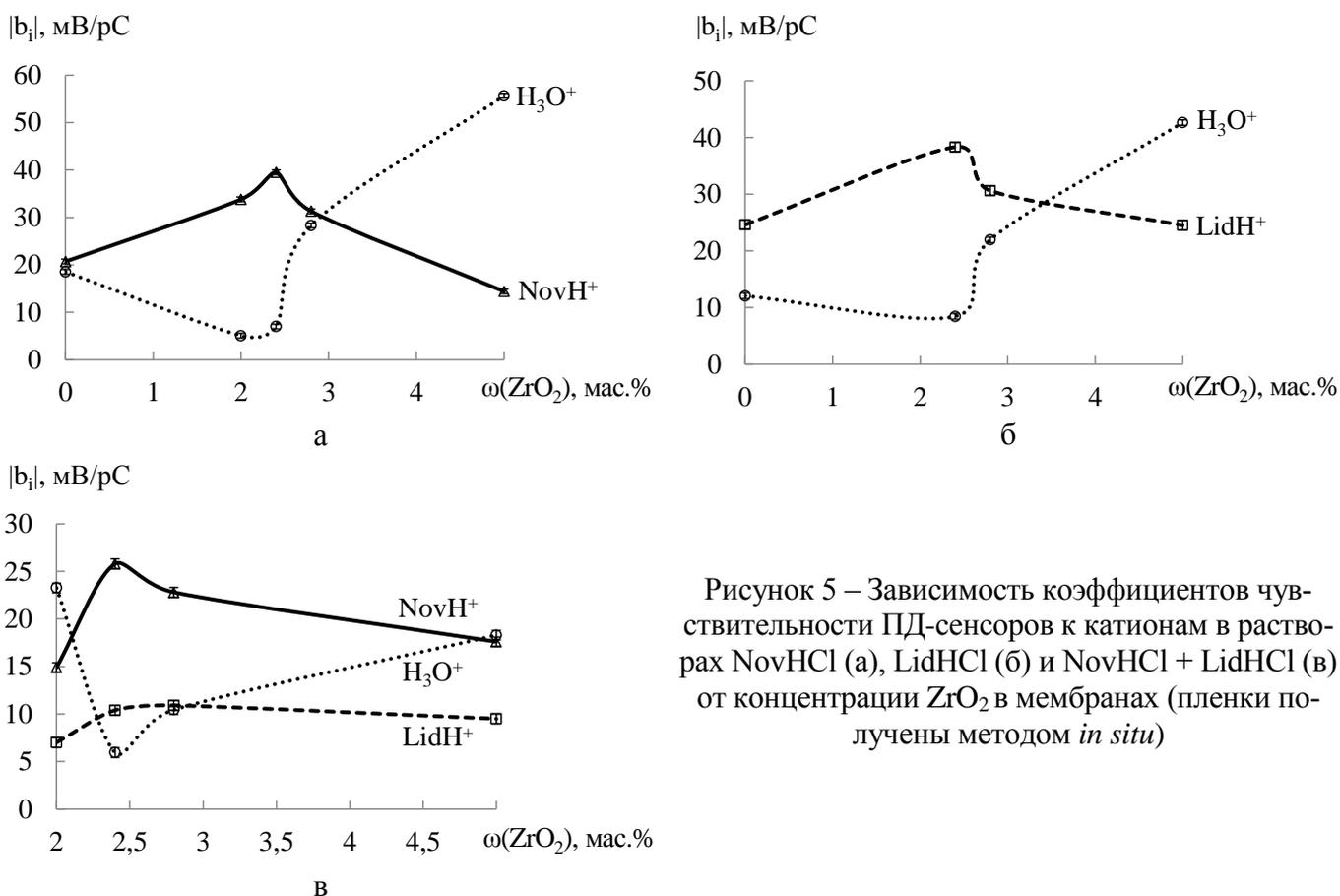


Рисунок 5 – Зависимость коэффициентов чувствительности ПД-сенсоров к катионам в растворах NovHCl (а), LidHCl (б) и NovHCl + LidHCl (в) от концентрации ZrO₂ в мембранах (пленки получены методом *in situ*)

Таблица 1 – Пределы обнаружения ионов NovH^+ и LidH^+ в присутствии ионов H_3O^+ с помощью ПД-сенсоров на основе мембран, модифицированных ZrO_2 (пленки получены методом *in situ*)

$\omega(\text{ZrO}_2)$, мас. %	0	2.0	2.4	2.8	5.0
$c_{\min}(\text{NovH}^+)$, М	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$7.3 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
$c_{\min}(\text{LidH}^+)$, М	$1.1 \cdot 10^{-7}$	-	$3.5 \cdot 10^{-8}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$

Причинами перераспределения чувствительности ПД-сенсоров на основе гибридных мембран к органическим катионам и ионам H_3O^+ является изменение их концентрации в порах при установлении квазиравновесия на границе мембраны с исследуемым раствором. Согласно модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны (Ярославцев А.Б., 2013) введение наночастиц гидратированного ZrO_2 в матрицу мембраны вытесняет часть «свободного» раствора, и объем внутрипорового пространства уменьшается. Кроме того, в кислой среде в результате протекания реакции протонирования ZrO_2 (3) вблизи его поверхности формируется дебаевский слой, противоположно направленный дебаевскому слою сформированному фиксированными сульфогруппами и положительно заряженными противоионами вблизи стенок пор мембраны (рис. 6). Следствием является взаимное электростатическое притяжение частиц допанта и стенок пор, приводящее к снижению объема внутрипорового пространства.

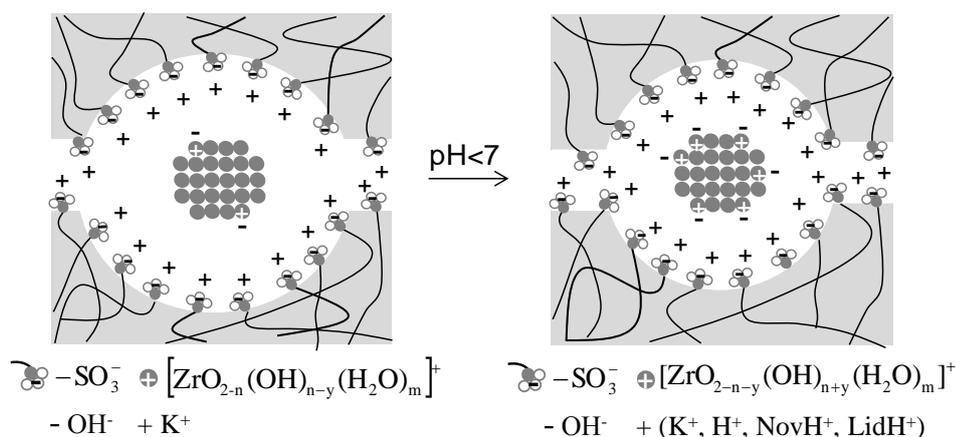
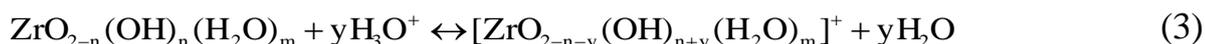


Рисунок 6 – Схема распределения ионов в фазе перфторированных мембран, содержащих наночастицы гидратированного ZrO_2 , при $\text{pH} < 7$

При концентрации ZrO_2 в мембране до 2.8 мас. % возможен переход NovH^+ и LidH^+ в фазу мембраны и их присутствие в порах приводит к понижению объема «свободного раствора» и к уменьшению влияния концентрации H_3O^+ на отклик ПД-сенсора. При концентрации ZrO_2 в пленках более 2.4 мас. % переход объемных органических катионов из раствора в мембрану стерически ограничен. В этом случае чувствительность ПД-сенсоров к NovH^+ и LidH^+ , по-видимому, обеспечивается, в основном, взаимодействием с сульфогруппами на поверхности мембран и поэтому снижается до величин, характерных для исходных образцов. Существенное возрастание чувствительности ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ (рис. 6) и пределов обнаружения катионов NovH^+ и LidH^+ (табл. 1) для таких образцов обусловлено тем, что органические ионы не переходят в объем пор, поэтому потенциал определяющими являются реакции ионного обмена и протолиза с участием ионов H_3O^+ .

Однако для модифицированных экструзионных мембран (рис. 5, в), также как для исходных (рис. 4, б), наблюдается снижение чувствительности ПД-сенсоров к LidH^+ в присутствии NovH^+ . Вероятно, это связано с тем, что при установлении квазиравновесия из раствора в мембрану преимущественно переходят ионы NovH^+ , поскольку их функциональные аминогруппы расположены с обоих концов иона, обеспечивая более прочное связывание за счет хелатного эффекта. В то же время, LidH^+ имеет только одну аминогруппу. Поскольку модификацию проводили методом *in situ*, размер пор в таких мембранах составляет несколько нм и соизмерим с размерами ионов NovH^+ и LidH^+ (длина ионов NovH^+ и LidH^+ составляет ~ 1.78 и 1.40 нм соответственно).

Для увеличения чувствительности ПД-сенсоров к органическим катионам, совместно присутствующим в растворах, исследовали полученные отливкой мембраны МФ-4СК, содержащие наночастицы гидратированного SiO_2 , протоноакцепторные свойства поверхности которого варьировали путем ее модификации аминокислотными углеводородными группами различной концентрации и размера. Присутствие в пленках наночастиц SiO_2 с функционализированной поверхностью приводит к сохранению высокой чувствительности к ионам LidH^+ , NovH^+ , а чувствительность к H_3O^+ сначала снижается в 1.5 раза (при 5 мол. % R1), а затем увеличивается (рис. 7). Для всех образцов чувствительность к LidH^+ выше, чем к NovH^+ в 1.2–1.8 раза. Минимальная чувствительность ПД-сенсоров к H_3O^+ и максимальная чувствительность к ионам NovH^+ и LidH^+ наблюдаются при использовании в качестве материала ПД-сенсора мембраны МФ-4СК + 3 мас. % SiO_2 (5 мол. % R1) (рис. 7). Среди всех образцов, содержащих оксид кремния с протоноакцепторными группами, такая мембрана обладает наибольшим влагосодержанием при невысокой обменной емкости, т.е. наибольшим количеством молекул воды, приходящимся на один несвязанный протон. Объем «свободного» раствора в порах такой мембраны максимален. С ростом размера введенной частицы (при увеличении концентрации модифицирующей группы или ее размера) чувствительность к объемным ионам NovH^+ снижается, ввиду уменьшения размера свободного пространства внутри поры.

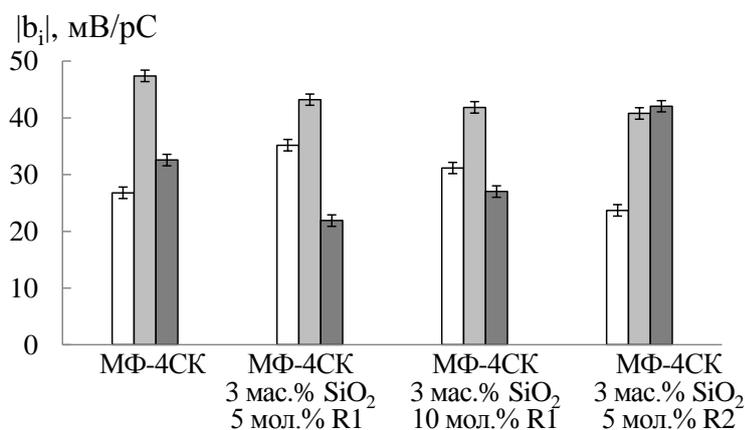
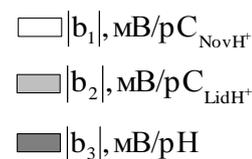


Рисунок 7 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК + SiO_2 (R) к катионам в растворах NovHCl + LidHCl (пленки получены методом отливки)



Следует отметить, что в исследуемых растворах наблюдалось влияние размера (при переходе от R1 к R2) и концентрации привитых групп на стабильность отклика ПД-сенсоров (табл. 2). Наименьшие значения времени установления и дрейфа отклика

ПД-сенсора были получены для МФ-4СК + 3 мас. % SiO₂ (10 мол. % R1), в том числе по сравнению с немодифицированной МФ-4СК_(отливка). Это может быть обусловлено увеличением концентрации аминогрупп, доступных для взаимодействия с протонами, а, следовательно, увеличением количества водородных связей NH_x⁺ – SO₃⁻ и снижением эластичности стенок пор мембраны.

Таблица 2 – Время установления квазиравновесия и дрейф отклика ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК + 3 мас. % SiO₂ (R) в растворе 1.0·10⁻³ М NovHCl + 1.0·10⁻³ М LidHCl

Модификация мембраны	–	5 мол. % R1	10 мол. % R1	5 мол. % R2
Время установления отклика, мин	12	12	5	10
Дрейф отклика, ±2 мВ/ч	3	6	2	6

Таким образом, использование гибридных мембран, полученных методом отливки, на основе МФ-4СК и SiO₂ с аминоксодержащими фрагментами позволило увеличить чувствительность ПД-сенсоров к LidH⁺ в присутствии NovH⁺ и снизить чувствительность к H₃O⁺.

Сравнивая влияние присутствия наночастиц оксида кремния с функционализированной поверхностью и оксида циркония на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к NovH⁺, LidH⁺ и H₃O⁺, можно отметить общие закономерности. В обоих случаях при изменении размера допанта (за счет увеличения его концентрации или увеличения концентрации и размера привитой группы) чувствительность ПД-сенсоров к H₃O⁺ проходит через минимум. Для гибридных мембран, так же как и для немодифицированных, способ получения существенным образом влияет на чувствительность ПД-сенсоров: при использовании мембран, полученных отливкой, ко всем катионам в смешанных растворах NovHCl + LidHCl наблюдается более высокая чувствительность по сравнению с сенсорами на основе мембран, модифицированных *in situ* и содержащих ZrO₂. Это отличие использовано для увеличения точности одновременного определения NovH⁺ и LidH⁺ в водных растворах.

4.4. Влияние протондонорных и протонакцепторных свойств допанта на характеристики ПД-сенсоров в водных растворах глицина, аланина при pH < 7. Для определения аминокислот глицина, аланина при pH < 7 необходимы мембраны с небольшим размером пор, способные сорбировать достаточно большое количество катионов аминокислот и обеспечивающие высокую чувствительность к ним и низкую чувствительность к ионам H₃O⁺. Поскольку размеры исследуемых аминокислот сравнительно невелики (длина ионов глицина и аланина составляет ~ 0.53 и 0.58 нм соответственно), наиболее подходящими для этого являются пленки Nafion, полученные экструзией из расплава, и гибридные мембраны, полученные методом *in situ* на основе аналогичных пленок. Введение в полимер малых концентраций допанта с протонакцепторными свойствами повышает его селективность к катионам при pH < 7, в том числе присутствие в нем наночастиц оксида кремния с поверхностью, модифицированной углеводородными фрагментами, содержащими небольшое количество протонакцепторных аминогрупп, приводит к достаточно высокой ионной подвижности и селективности переноса катионов. Поэтому для варьирования перекрестной чувствительности ПД-сенсоров в кислых растворах глицина и аланина исследовали экструзи-

онные мембраны Nafion, Nafion+SiO₂ и Nafion+SiO₂(R1), модифицированные методом *in situ*. Концентрация оксида в пленках составила 1.1 мас.%, а концентрация групп R1 – 10 и 15 мол.%. Концентрации аминокислот и HCl в растворах варьировались от 1.0·10⁻⁴ до 0.1 М. Интервалы pH растворов Gly + HCl и α-Ala + HCl составляли 1.74-3.91 и 1.72-3.63 соответственно. Согласно результатам расчёта ионного состава, в исследуемых растворах аминокислоты находятся преимущественно в катионной и частично в цвиттерионной формах.

Введение наночастиц SiO₂ и SiO₂(R1) приводит к снижению их чувствительности как к ионам аминокислот, так и к H₃O⁺ в растворах Gly + HCl и α-Ala + HCl по сравнению с таковой для сенсора с немодифицированной мембраной (табл. 3). Чувствительность ПД-сенсоров к H₃O⁺ снижается более резко, чем к ионам глицина и аланина, поэтому ПД-сенсоры на основе Nafion + 1.1 мас.% SiO₂ (10 мол.% R1) имеют высокую чувствительность к ионам аминокислот (40 ± 5 мВ/pGly и 46 ± 4 мВ/pAla), а чувствительность к ионам H₃O⁺ в 7 раз (в растворах Gly + HCl) и 3 раза (в растворах α-Ala + HCl) меньше. Кроме того, для данной мембраны наблюдаются наименьшие значения пределов обнаружения, как для ионов глицина, так и для ионов аланина (табл. 4).

Таблица 3 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран Nafion + SiO₂(R1) к ионам аминокислот и H₃O⁺ в растворах Gly + HCl и α-Ala + HCl (мембраны получены методом *in situ*)

Образец	Gly + HCl		α-Ala + HCl	
	b ₁ ±Δb ₁ , мВ/pGly	b ₂ ±Δb ₂ , мВ/pH	b ₁ ±Δb ₁ , мВ/pAla	b ₂ ±Δb ₂ , мВ/pH
Nafion	-82.4±1.7	55.1±1.5	-84.5±1.5	66.6±1.5
Nafion + 1.1 мас.% SiO ₂	-57.1±1.6	19.7±1.5	-71.4±0.9	45.6±0.9
Nafion + 1.1 мас.% SiO ₂ (10 мол. % R1)	-40±5	5.7±1.5	-50±4	18±4
Nafion + 1.1 мас.% SiO ₂ (15 мол. %R1)	-70±5	43±5	-60±4	38±4

Таблица 4 – Пределы обнаружения ионов аминокислот в присутствии ионов H₃O⁺ с помощью ПД-сенсоров на основе исходной и гибридных мембран (мембраны получены методом *in situ*)

Образец	c _{min} (Gly ⁺), М	c _{min} (Ala ⁺), М
Nafion	8.4·10 ⁻⁵	5.0·10 ⁻⁵
Nafion + 1.1 мас.% SiO ₂	6.4·10 ⁻⁵	7.3·10 ⁻⁵
Nafion + 1.1 мас.% SiO ₂ (10 мол. % R1)	1.3·10 ⁻⁵	8.2·10 ⁻⁶

Высокая чувствительность ПД-сенсоров к ионам глицина и аланина в исследуемом диапазоне pH (табл. 3) может свидетельствовать о том, что на отклик сенсора влияет концентрация не только катионов, но и цвиттерионов аминокислот, способных взаимодействовать как с сульфогруппами мембраны, так и с группами на поверхности гидратированного диоксида кремния (ОН-группами в случае чистого оксида и NH_x⁺-группами в случае оксида с функционализированной поверхностью). Снижение чувствительности ПД-сенсоров к ионам аминокислот и H₃O⁺ для гибридных материалов обусловлено изменением ОЕ, влагосодержания и объема их внутриспорового пространства. Снижение ОЕ приводит к понижению концентрации противоионов в полимере. Снижение объема внутриспорового пространства и влагосодержания затрудняет

межфазный переход ионов, однако если такой переход возможен, то концентрация ионов в мембране оказывается высокой.

Протонодонорные свойства немодифицированного SiO_2 при $\text{pH} < 7$ обуславливают некоторое дополнительное увеличение ОЕ, влагоемкости и объема внутрипорового пространства полимера. Это облегчает переход в мембрану, как катионов, так и цвиттерионов аминокислот, которые, взаимодействуя с ее фиксированными группами (с формированием $\text{NH}_3^+\text{-SO}_3\text{H}$ -групп) и гидроксильными группами гидратированного SiO_2 (с формированием $\text{NH}_3^+\text{-OH}$ -групп), снижают доступность кислотных групп для протонов, и их концентрация в полимере снижается. Поэтому чувствительность ПД-сенсоров на основе Nafion + SiO_2 к ионам H_3O^+ снижается сильнее, чем к аминокислотам по сравнению с пленкой Nafion (табл. 3).

При введении в мембрану SiO_2 с функционализированной поверхностью ОЕ, влагосодержание и объем внутрипорового пространства снижаются. Противоположное влияние данных факторов на концентрацию катионов в полимере приводит к большей чувствительности ПД-сенсоров к ионам аминокислот и H_3O^+ в случае 15 мол.% R1 по сравнению с 10 мол.% R1. Снижение в 4-10 раз чувствительности ПД-сенсоров на основе пленок Nafion + SiO_2 (10 мол. % R1) к ионам H_3O^+ и в 6 раз пределов обнаружения ионов аминокислот обусловлено исключением дополнительного количества протонов из процесса ионного обмена из-за образования водородных связей между фиксированными группами мембраны, ионами аминокислот и модифицирующими группами R1.

Таким образом, пленки Nafion + 1.1 мас.% SiO_2 и Nafion + 1.1 мас.% SiO_2 (10 мол. % R1) были выбраны для определения глицина и аланина при $\text{pH} < 7$.

4.5. Влияние гидрофобизации поверхности допанта в мембранах на характеристики ПД-сенсоров в растворах аминокислот, отличающихся гидрофильностью радикала. Изучено влияние гидрофобизации поверхности наночастиц оксида кремния в мембранах на чувствительность ПД-сенсоров к катионам аминокислот (Phe, Val и Met), отличающимся гидрофильностью радикала, а также на стабильность характеристик сенсоров в их растворах. Исследовали образцы, содержащие 3 мас. % SiO_2 , с различным количеством модифицирующих групп на поверхности (концентрация Д – 5, 10 и 15 мольн. %, ПФД – 5 и 15 мольн. % от содержания SiO_2). Характеристики сенсоров определяли в эквимольных солянокислых растворах с концентрациями HCl и аминокислот от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ М. Интервалы pH растворов Phe+HCl, Val+HCl и Met+HCl составляли 1.62-4.96, 1.73-4.78 и 1.63-3.90 соответственно. Согласно результатам расчёта ионного состава, в исследуемых растворах аминокислоты находятся преимущественно в катионной и частично в цвиттерионной формах.

Согласно данным, представленным на рис. 8-10, влияние модификации мембран оксидом кремния и оксидом кремния с гидрофобизированной поверхностью на чувствительность ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ и аминокислот зависит от гидрофильности их радикала.

В растворах Phe+HCl наблюдалось немонотонное изменение чувствительности ПД-сенсоров к ионам Phe^+ и H_3O^+ при увеличении гидрофобности допанта (рис. 8).

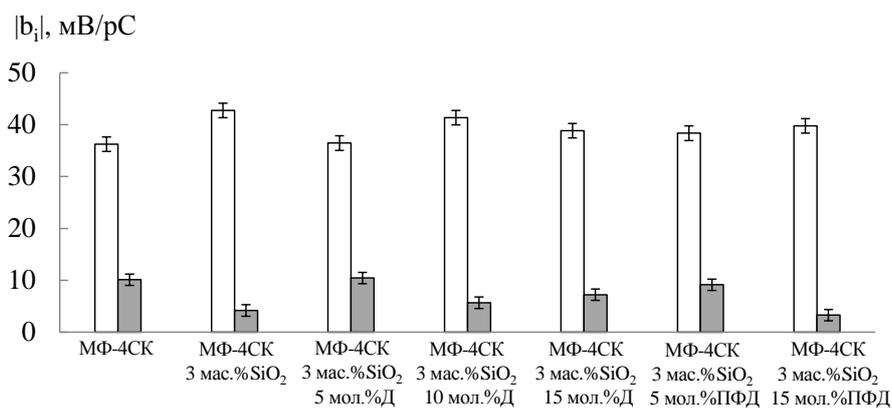


Рисунок 8 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК с оксидом кремния, в том числе с гидрофобной поверхностью, к ионам Phe⁺ и H₃O⁺ в растворах

□ |b₁|, мВ/рА ■ |b₂|, мВ/рН

Наибольшая чувствительность сенсоров к ионам Phe⁺ и при этом наименьшая к ионам H₃O⁺ достигалась для двух образцов: МФ-4СК+3 мас. % SiO₂ и МФ-4СК+3 мас.% SiO₂(15 мол.% ПФД), т.е. для образцов с гидрофильным допантом и наибольшей концентрацией гидрофобного допанта. Видимо, это связано с противоположным действием двух факторов, влияющих на концентрацию органических катионов в мембране: изменением размера пор, обеспечивающих входение катионов, и объема «свободного» раствора в них. Присутствие в материалах объемного гидрофобного допанта вытесняет «свободный» раствор из пор и обеспечивает высокую концентрацию сорбируемых ионов в фазе мембраны. Поскольку диффузионная проницаемость пленок, содержащих гидрофобный допант снижается, а проводимость мембраны МФ-4СК+3 мас.% SiO₂(15 мол.% ПФД) выше, чем немодифицированной МФ-4СК), предполагаем, что размер пор и каналов в них сопоставим или даже превосходит МФ-4СК. Можно предположить, что чувствительность ПД-сенсоров к ионам Phe⁺, имеющим гидрофобный радикал, в большей степени зависит от размера пор мембраны, чем от содержания в них «свободного» раствора. Это согласуется с резким увеличением чувствительности ПД-сенсоров к ионам Phe⁺ и одновременном ее снижении к ионам H₃O⁺ для исходной мембраны МФ-4СК по сравнению с Nafion (рис. 3).

В растворах Val+HCl наблюдалось увеличение чувствительности ПД-сенсоров как к ионам Val⁺, так и к H₃O⁺ при введении в мембрану SiO₂ и модификации его поверхности 5-10 мол.% додецила по сравнению с немодифицированной мембраной МФ-4СК (рис. 9).

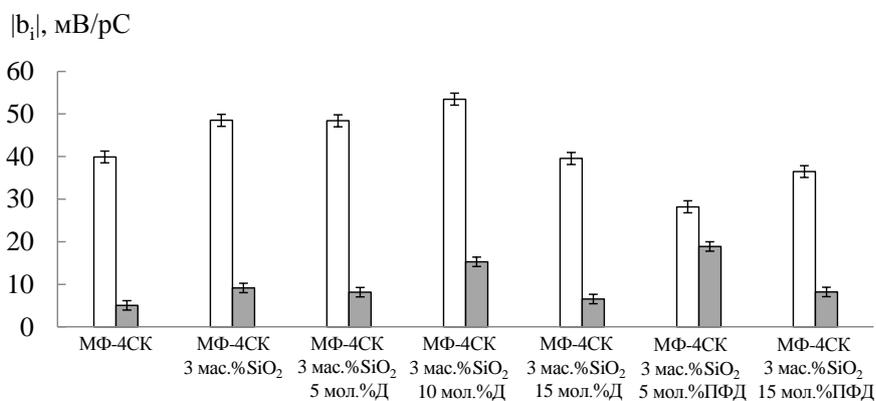


Рисунок 9 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК с оксидом кремния, в том числе с гидрофобной поверхностью, к ионам Val⁺ и H₃O⁺ в растворах

□ |b₁|, мВ/рА ■ |b₂|, мВ/рН

При увеличении концентрации додецила на поверхности SiO_2 и переходе к более гидрофобному 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецилу наблюдалось снижение чувствительности ПД-сенсора к ионам Val^+ . Видимо, для ионов Val^+ с менее выраженной гидрофобностью радикала, чем у Phe^+ , снижение объема «свободного» раствора при высоких концентрациях и размерах гидрофобных групп допанта затрудняет их переход в мембрану при установлении квазиравновесия. Наибольшее значение отношения чувствительности ПД-сенсора к ионам Val^+ и H_3O^+ достигалось для немодифицированной мембраны МФ-4СК и мембраны МФ-4СК+3 мас.% SiO_2 (5 мол.% Д).

Чувствительность ПД-сенсоров к ионам Met^+ , имеющим гидрофильный радикал, и к H_3O^+ мало отличается для исходной мембраны и содержащей SiO_2 (рис. 10).

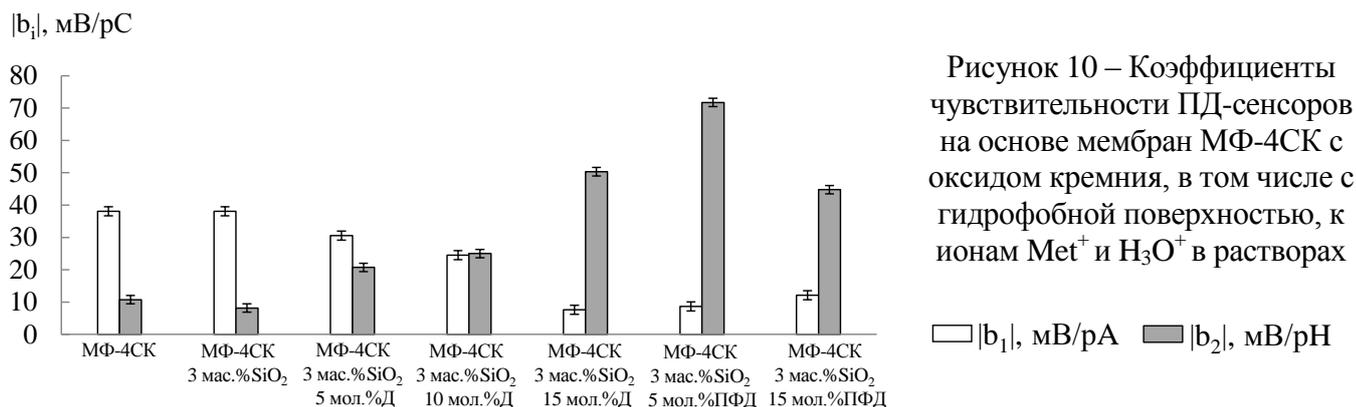


Рисунок 10 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК с оксидом кремния, в том числе с гидрофобной поверхностью, к ионам Met^+ и H_3O^+ в растворах

□ $|b_1|$, мВ/рА ■ $|b_2|$, мВ/рН

Присутствие гидрофобного допанта и увеличение степени его гидрофобности приводит к снижению чувствительности ПД-сенсоров к ионам Met^+ и ее увеличению к ионам H_3O^+ (рис. 10). Следует отметить, что минимальная чувствительность сенсоров к ионам аминокислоты и максимальная к ионам H_3O^+ в растворах $\text{Met}+\text{HCl}$ наблюдалась для тех же образцов (мембраны, содержащие оксид кремния с группами 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецила на поверхности), для которых снижалась чувствительность сенсора к ионам Val^+ (рис. 9, 10).

Оценка пределов обнаружения ионов фенилаланина и валина с помощью ПД-сенсоров на основе исходных и гибридных мембран не выявила монотонной зависимости их от гидрофобности допанта (табл. 5). Однако наименьшие значения c_{\min} для ионов фенилаланина и валина достигались для тех же образцов, для которых достигалась наибольшая чувствительность ПД-сенсора к соответствующим аминокислотам, по сравнению с таковой к ионам H_3O^+ (МФ-4СК+3 мас. % SiO_2 (15 мол.% ПФД) и МФ-4СК+3 мас. % SiO_2 (5 мол.% Д) соответственно).

Таблица 5 – Пределы обнаружения ионов аминокислот в присутствии ионов H_3O^+ с помощью ПД-сенсоров на основе исходной и гибридных мембран (мембраны получены методом *in situ*)

Образец	$c_{\min}(\text{Phe}^+)$, М	$c_{\min}(\text{Val}^+)$, М
МФ-4СК	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
МФ-4СК+3 мас. % SiO_2	$7.3 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$
МФ-4СК+3 мас. % SiO_2 (5 мол.% Д)	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-7}$
МФ-4СК+3 мас. % SiO_2 (15 мол.% Д)	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
МФ-4СК+3 мас. % SiO_2 (5 мол.% ПФД)	$9.5 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$
МФ-4СК+3 мас. % SiO_2 (15 мол.% ПФД)	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$

Для оценки влияния модификации мембран МФ-4СК на стабильность отклика ПД-сенсоров сравнивали величины времени установления и дрейфа отклика, а также его относительного стандартного отклонения для исходных и модифицированных образцов (табл. 6). Стабильность отклика сенсоров изменяется немонотонно с увеличением гидрофобности поверхности оксида. При этом для всех гибридных материалов наблюдалось улучшение данных характеристик по сравнению с исходной мембраной.

Таблица 6 – Время установления, дрейф и относительное стандартное отклонение отклика ПД-сенсоров на основе исходной и гибридных мембран в растворе $1.0 \cdot 10^{-3}$ M Val + $1.0 \cdot 10^{-3}$ M HCl

Образец	Время установления отклика, мин	Дрейф отклика, мВ/ч	s_r , %
МФ-4СК	10.5	6.5	3
МФ-4СК+3 мас. % SiO ₂	7.1	0.7	1.5
МФ-4СК+3 мас. % SiO ₂ (5 мол.% Д)	10.5	1.5	0.5
МФ-4СК+3 мас. % SiO ₂ (10 мол.% Д)	7.1	5.0	0.5
МФ-4СК+3 мас. % SiO ₂ (15 мол.% Д)	8.8	8.2	2.1
МФ-4СК+3 мас. % SiO ₂ (5 мол.% ПФД)	0.5	3.8	1.0
МФ-4СК+3 мас. % SiO ₂ (15 мол.% ПФД)	0.5	2	1.0

4.6. Влияние протонодонорных свойств допантов на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к анионам и катионам в щелочных растворах серосодержащих веществ. Исследовали щелочные растворы различного состава: K⁺, Taurin⁻, Taurin[±], OH⁻ (pH 6.92-9.87) и K⁺, NH₄⁺, CH₃COCO⁻, HS⁻, OH⁻ (pH 8.22-10.50). Для приготовления растворов в первом случае использовали 2-аминоэтансульфоновую кислоту (таурин) и КОН, во втором – 2-амино-3-меркаптопропановую кислоту и КОН. Концентрацию исходных реагентов варьировали от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ M.

Для ПД-сенсоров на основе немодифицированных мембран наблюдалась низкая чувствительность к ионам таурина (Taurin⁻, Taurin[±]) (рис. 11 а) и незначимая к анионам CH₃COCO⁻, HS⁻ (рис. 12 а). В порах немодифицированной катионообменной мембраны анионы присутствуют в составе «свободного» раствора, близкого по составу внешнему раствору, поэтому их концентрация незначительно влияет на отклик ПД-сенсора. Значимая чувствительность ПД-сенсоров к ионам таурина вероятно свидетельствует о влиянии на их отклик концентрации цвистеррионов, имеющих одновременно и отрицательно и положительно заряженные группы.

С целью выявления чувствительности ПД-сенсоров к органическим и серосодержащим анионам исследовали мембраны Nafion и МФ-4СК с наночастицами допантов с кислотными свойствами: Nafion + 2.8 мас.% ZrO₂, *in situ* (3 цикла); Nafion + 0.6 мас.% SiO₂, *in situ* (3 цикла); Nafion + 0.6 мас.% SiO₂+1.5 мас.% K_xH_(3-x)PW₁₂O₄₀, *in situ* (3 цикла); МФ-4СК + 3 мас.% C_sH_(3-x)PW₁₂O₄₀, отливка; МФ-4СК + 3 мас.% ZrO₂-HSO₃, отливка; МФ-4СК+3 мас.% SiO₂-(CH₂)₃-SO₃H, отливка.

Во всех случаях присутствие в мембранах допантов с кислотными свойствами обеспечивало увеличение чувствительности ПД-сенсоров к анионам по сравнению с исходными мембранами (рис. 11, 12). Предполагаем, что появление чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран с кислотными допантами к анионам связано с отли-

чем их концентрации в порах и во внешнем растворе, обусловленного изменением размера пор и объема внутрипорового пространства при модификации.

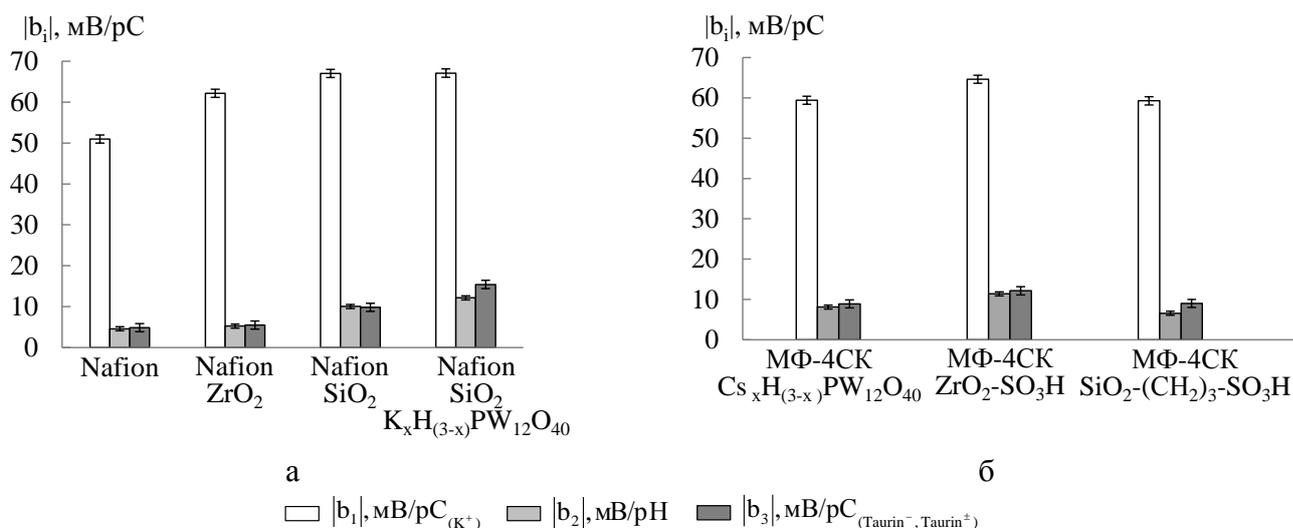


Рисунок 11 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран Nafion (а) и МΦ-4СК (б) к анионам и катионам в растворах Taurin + KOH (мембраны Nafion модифицированы методом *in situ*, а МΦ-4СК – отливкой)

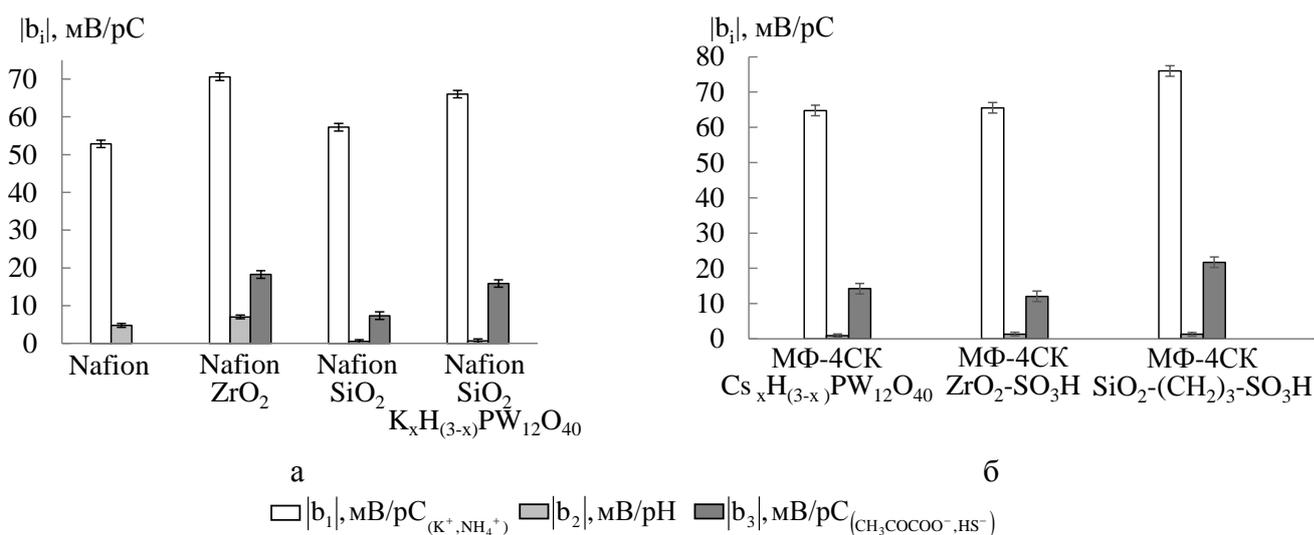
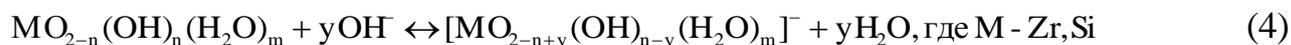


Рисунок 12 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран Nafion (а) и МΦ-4СК (б) к катионам (K^+ , NH_4^+) и анионам ($CH_3COCO O^-$, HS^-) в щелочных растворах (мембраны Nafion модифицированы методом *in situ*, а МΦ-4СК – отливкой)

При введении допантов в мембрану часть «свободного» раствора из пор вытесняется. Депротонирование оксида (4), кислой соли ФВК или SO_3H -групп на поверхности оксида приводит к формированию вблизи поверхности допанта дебаевского слоя, заряженного также как дебаевский слой, сформированный фиксированными группами и заряженными положительно противоионами вблизи стенок пор мембраны. Результатом является электростатическое отталкивание стенок пор и частиц допанта, приводящее к некоторому расширению каналов и пор (рис. 13).



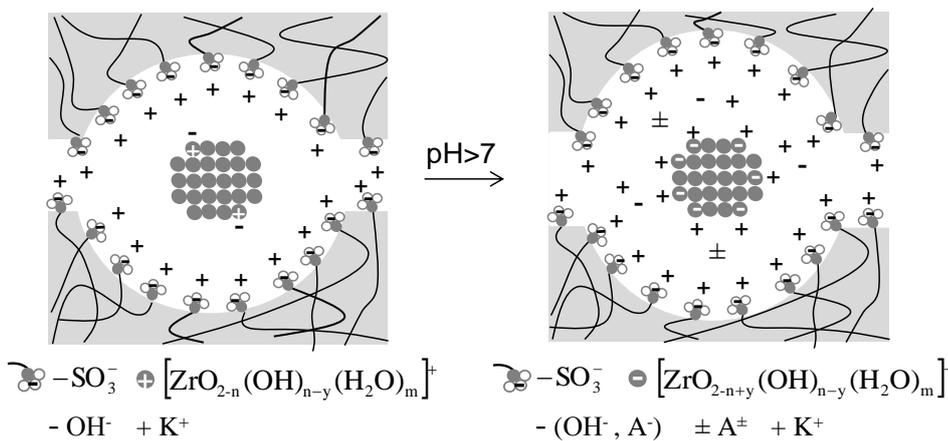


Рисунок 13 – Схема распределения ионов в фазе перфторированных мембран, содержащих наночастицы гидратированного оксида (на примере ZrO_2), при $\text{pH} > 7$

Это подтверждается тем, что наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к анионам CH_3COCO^- , HS^- достигается для мембран с наибольшей объемной долей допанта (Nafion + 2.8 мас.% ZrO_2 , Nafion + 0.6 мас.% SiO_2 + 1.5 мас.% $\text{K}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и МФ-4СК + 3 мас.% SiO_2 - $(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{H}$) (рис. 12). При этом чувствительность ПД-сенсоров к ионам таурина (Taurin^- , Taurin^\pm) возрастает с увеличением кислотных свойств допанта (рис. 11). Вероятно, это обусловлено взаимодействием цвиттерионов Taurin^\pm с протонодонорными группами на поверхности оксидов. Наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к ионам таурина (Taurin^- , Taurin^\pm) достигается при использовании мембраны Nafion + 0.6 мас.% SiO_2 + 1.5 мас.% $\text{K}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и мембраны МФ-4СК + 3 мас.% ZrO_2 - HSO_3 , сочетающей некоторое снижение влагоемкости и увеличение диффузионной проницаемости, т.е. концентрация в ней анионов и цвиттерионов наибольшая из исследуемых образцов.

Для оценки влияния концентрации допантов с кислотными свойствами на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к анионам и катионам при $\text{pH} > 7$ исследовали мембраны Nafion и МФ-4СК с различным содержанием ZrO_2 и SiO_2 (рис. 14).

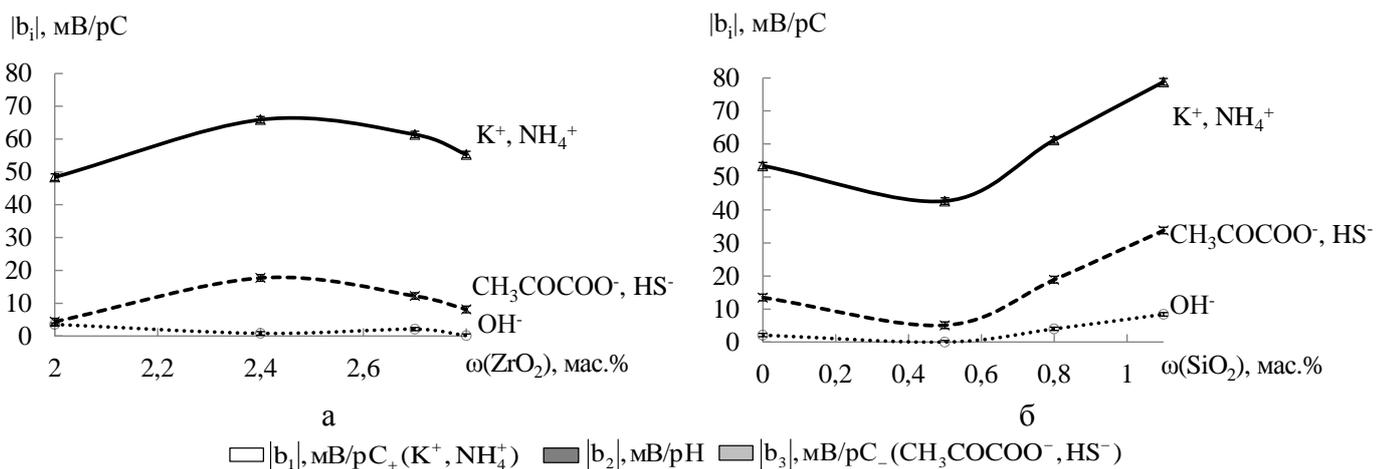


Рисунок 14 – Зависимость коэффициентов чувствительности ПД-сенсоров к анионам и катионам в щелочных растворах от концентрации допанта в мембранах Nafion + ZrO_2 (а) и МФ-4СК + SiO_2 (б) (пленки получены методом *in situ*)

Показано, что наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к анионам CH_3COCO^- , HS^- в щелочных растворах достигается для пленок Nafion + 2.4 мас. % ZrO_2 (рис. 14 а) и МФ-4СК + 1.1 мас. % SiO_2 (рис. 14 б). При данной концентрации ок-

сидов их объемная доля в мембране одинакова (~1 об. %). Это позволило предположить, что максимальная чувствительность ПД-сенсоров к анионам достигается при минимальном объеме внутри поры, достаточном для их прохождения.

Чувствительность ПД-сенсоров на основе гибридных мембран к ионам таурина (Taurin^- , Taurin^+) и анионам CH_3COCO^- , HS^- ниже, чем к катионам, однако является достаточной, чтобы использовать такие материалы для их одновременного определения.

4.7. Влияние протоноакцепторных свойств допантов на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к анионам и катионам в растворах глицина, аланина и лейцина при $\text{pH} > 7$. На основании результатов, представленных в разделе 4.6, полагаем, что использование гибридных материалов, скорость переноса анионов через которые выше, а влагосодержание ниже, чем для немодифицированных мембран Nafion и МФ-4СК, позволит добиться более высокой чувствительности ПД-сенсоров к анионам. К такому эффекту приводит увеличение концентрации и размера привитых к SiO_2 протоноакцепторных групп при модификации мембран МФ-4СК методом отливки. Поэтому для исследования перекрестной чувствительности ПД-сенсоров в щелочных растворах глицина, аланина и лейцина выбраны исходные (Nafion и МФ-4СК) и гибридные ($\text{Nafion}+\text{ZrO}_2$, $\text{МФ-4СК}+\text{ZrO}_2$, $\text{МФ-4СК}+\text{SiO}_2$, $\text{МФ-4СК}+\text{SiO}_2(\text{R1})$, $\text{МФ-4СК}+\text{SiO}_2(\text{R2})$) материалы. Мембраны $\text{Nafion}+\text{ZrO}_2$ и $\text{МФ-4СК}+\text{ZrO}_2$ были получены методом экструзии с последующим *in situ* введением оксида с концентрацией равной 2.0, 2.4, 2.8 мас. % для Nafion и 5.0 мас. % для МФ-4СК. Мембраны $\text{МФ-4СК}+\text{SiO}_2(\text{R1})$, полученные методом отливки, содержали 3 мас. % SiO_2 с концентрациями групп R1 и R2 5 и 10 мол. % от количества оксида. Концентрации аминокислот и КОН в растворах варьировались от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ М. Интервалы pH растворов Gly + КОН, β -Ala + КОН и Leu + КОН составляли 7.91-10.99, 7.90-11.14, 7.96-11.06 соответственно. Согласно результатам расчёта ионного состава, в исследуемых растворах аминокислоты находятся преимущественно в анионной и частично в цвиттерионной формах.

Для определения ионов аминокислот и катионов K^+ в щелочных растворах необходимы пары сенсоров с достаточно высокой чувствительностью, как к ионам аминокислоты, так и к K^+ , а также с наименьшей корреляцией между откликами сенсоров в исследуемых растворах. Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран МФ-4СК и Nafion, для которых получена наибольшая чувствительность к ионам аминокислот при $\text{pH} > 7$, представлены на рис. 15.

Предполагаем, что причиной появления чувствительности ПД-сенсоров к аминокислотам в щелочных растворах при использовании пленок с ZrO_2 (*in situ*) и $\text{SiO}_2(\text{R1})$ (отливка) является повышение концентрации анионов и цвиттерионов аминокислот в порах при меньшем объеме «свободного» раствора по сравнению с исходным образцом. В случае мембран $\text{Nafion} + \text{ZrO}_2$ (*in situ*) повышение концентрации анионов и цвиттерионов аминокислот в порах обусловлено электростатическим отталкиванием их стенок и депротонированного ZrO_2 . Для мембран $\text{МФ-4СК}+\text{SiO}_2(\text{R})$ (отливка) увеличение размера пор и соединяющих их каналов наряду с существенным понижением свободного объема внутри пор пропорционально концентрации и разме-

ру модифицирующих групп (о чем косвенно свидетельствует изменение проводимости и диффузионной проницаемости мембран). Наименьшая чувствительность ПД-сенсоров к катионам K^+ и наибольшая к анионам и цвиттерионам аминокислот достигается при модификации мембран наночастицами диоксида кремния, содержащими 10 мол.% R1 и 5 мол.% R2. При таком содержании модифицирующих групп R1 и R2 наблюдается увеличение скорости переноса анионов наряду со снижением влагосодержания по сравнению с пленкой, содержащей чистый SiO_2 , т.е. концентрация анионов и цвиттерионов аминокислот в этих мембранах максимальна.

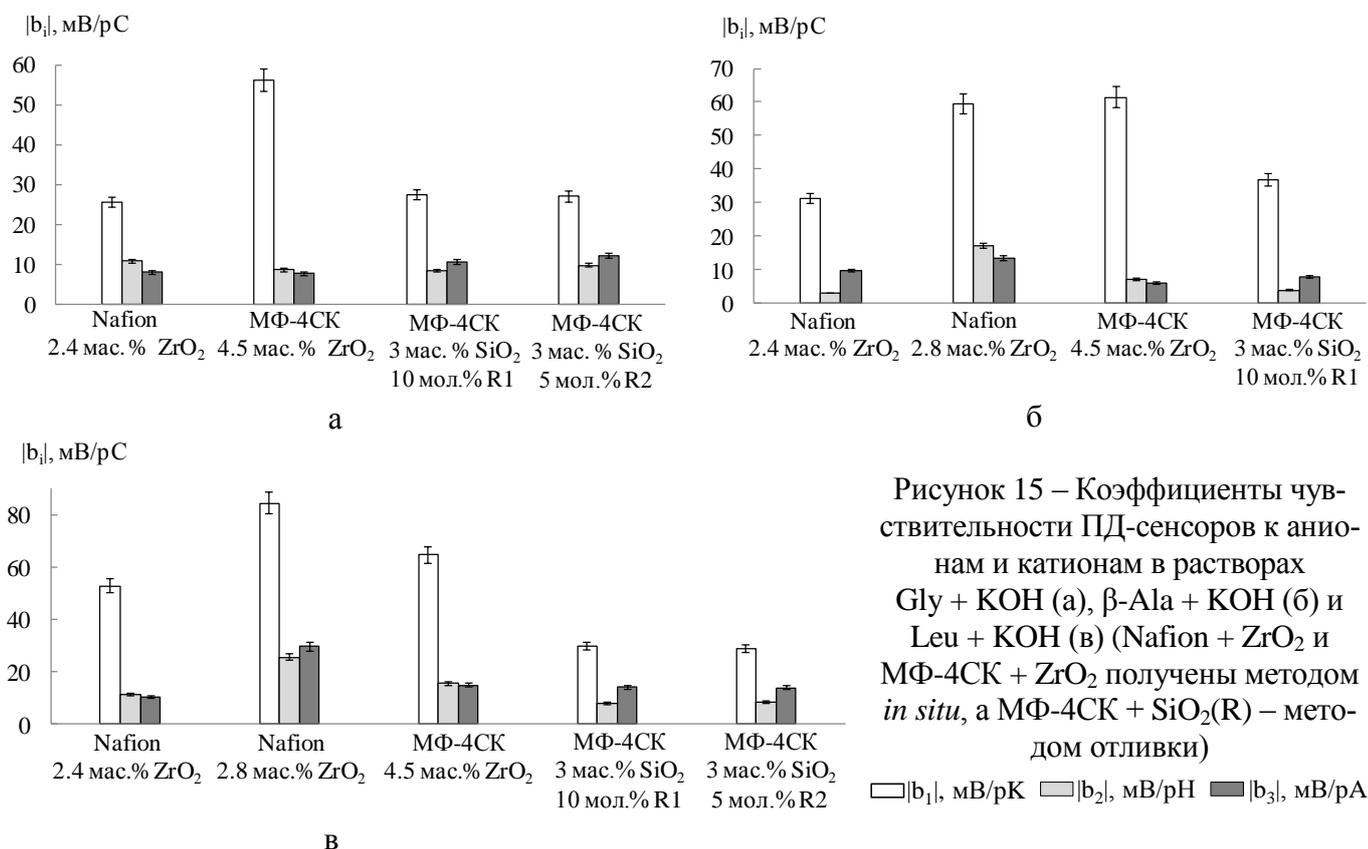


Рисунок 15 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров к анионам и катионам в растворах Gly + KOH (а), β -Ala + KOH (б) и Leu + KOH (в) (Nafion + ZrO_2 и МФ-4СК + ZrO_2 получены методом *in situ*, а МФ-4СК + SiO_2 (R) – методом отливки)

Таким образом, увеличение размера пор мембран и соединяющих их каналов наряду с существенным понижением объема «свободного» раствора внутри пор обеспечивает высокую чувствительность ПД-сенсоров одновременно к анионам и катионам в щелочных растворах аминокислот, что может быть использовано для их одновременного определения.

Глава 5. Массивы перекрестно чувствительных ПД-сенсоров для определения органических и неорганических катионов и анионов в водных растворах. Разработанные системы для количественного определения органических и неорганических ионов в растворах различного состава включали от 1 до 3 перекрестно чувствительных ПД-сенсоров, стеклянный электрод для контроля pH, электрод сравнения и АПК для регистрации и обработки данных от массива сенсоров. Для определения компонентов при $pH < 7$ выбраны ПД-сенсоры с высокой чувствительностью к определяемым катионам и низкой чувствительностью к ионам H_3O^+ , для определения компонентов при $pH > 7$ – с высокой чувствительностью, как катионам, так и к анионам.

В массивах ПД-сенсоров использовали мембраны, обеспечивающие высокую стабильность их отклика в исследуемых растворах и отсутствие корреляции между откликами.

Алгоритм выбора перекрестно чувствительных ПД-сенсоров для одновременного количественного определения компонентов полиионных растворов продемонстрирован далее на одном из примеров. На основании исследования перекрестной чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран, отличающихся по составу, способу получения и модификации (раздел 4.3), выявлено, что наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к NovH^+ и LidH^+ по сравнению с таковой к H_3O^+ достигается для мембран МФ-4СК + 3 мас. % SiO_2 (5 мол. % R1) (отливка), МФ-4СК + 3 мас. % SiO_2 (10 мол. % R1) (отливка), Nafion + 2.4 мас. % ZrO_2 (экструзия, *in situ*), Nafion + 2.8 мас. % ZrO_2 (экструзия, *in situ*). Для всех выбранных образцов наблюдалась высокая стабильность их отклика. Корреляцию между откликами ПД-сенсоров на основе данных образцов оценивали попарно по r -критерию Пирсона: при использовании пары гибридных мембран, отличающихся методом получения, корреляция между откликами ПД-сенсоров отсутствовала. Для выбора пары мембран, обеспечивающей наилучшие аналитические характеристики определения ионов NovH^+ и LidH^+ , совместно присутствующих в растворах, использовали метод «введено-найдено».

В таблице 7 представлены результаты определения NovH^+ и LidH^+ в водных растворах NovHCl + LidHCl с помощью пар ПД-сенсоров на основе мембран различной модификации. Правильность результатов характеризовали относительной погрешностью концентрации, а воспроизводимость – относительным стандартным отклонением (s_r) определения среднего значения концентрации.

Таблица 7 – Результаты определения NovH^+ и LidH^+ в растворах NovHCl + LidHCl с использованием пар ПД-сенсоров на основе гибридных мембран ($n \geq 5$, $p = 0.95$)

С _{введено} , М		С _{найдено} , М	
NovHCl	LidHCl	NovH ⁺	LidH ⁺
а) ПД-сенсоры на основе Nafion + 2.4 мас. % ZrO_2 и Nafion + 2.8 мас. % ZrO_2			
$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$(1.03 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$	$(9.53 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$
$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(8.35 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(9.19 \pm 0.17) \cdot 10^{-4}$
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$(9.90 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$	$(9.80 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$
$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$(1.00 \pm 0.15) \cdot 10^{-2}$	$(1.01 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$
б) ПД-сенсоры на основе МФ-4СК + 3 мас. % SiO_2 (5 мол. % R1) и МФ-4СК + 3 мас. % SiO_2 (10 мол. % R1)			
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$(1.07 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(1.02 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$
$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$(9.64 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	$(9.91 \pm 0.06) \cdot 10^{-5}$
$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(1.01 \pm 0.12) \cdot 10^{-2}$	$(1.04 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$
$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(9.96 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$	$(1.02 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$
в) ПД-сенсоры на основе Nafion + 2.4 мас. % ZrO_2 и МФ-4СК + 3 мас. % SiO_2 (10 мол. % R1)			
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$(1.01 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	$(1.05 \pm 0.10) \cdot 10^{-2}$
$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(1.01 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$	$(9.39 \pm 0.12) \cdot 10^{-4}$
$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$(1.11 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	$(9.53 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$(1.10 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(9.38 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$

Сравнение характеристик одновременного определения NovH^+ и LidH^+ в водных растворах для рассматриваемых пар ПД-сенсоров представлены в таблице 8. Наибольшая точность одновременного определения NovH^+ и LidH^+ достигнута при использовании пары мембран Nafion + 2.4 мас. % ZrO_2 и МФ-4СК + 3 мас. % SiO_2 (10 мольн. % R1).

Таблица 8 – Сравнение результатов одновременного определения ионов NovH^+ и LidH^+ в водных растворах с помощью пар ПД-сенсоров на основе гибридных мембран ($n \geq 5$, $p=0.95$)

№	Мембраны ПД-сенсоров	Определяемые ионы	Отн. погр., %	s_r , %
1	Nafion + 2.4 мас. % ZrO_2	NovH^+	0.5-16	3-14
	Nafion + 2.8 мас. % ZrO_2	LidH^+	1.4-8	10-15
2	МФ-4СК + 3 мас. % SiO_2 (5 мол. % R1)	NovH^+	0.4-13	4-13
	МФ-4СК + 3 мас. % SiO_2 (10 мол. % R1)	LidH^+	0.9-10	2-16
3	Nafion + 2.4 мас. % ZrO_2	NovH^+	0.5-11	4-11
	МФ-4СК + 3 мас. % SiO_2 (10 мол. % R1)	LidH^+	0.8-6	7-12

Составы мембран, способы их получения и модификации, оптимизированные для решения конкретных аналитических задач, а также характеристики определения аминокислот, витаминов, лекарственных веществ и неорганических ионов в водных растворах различного состава в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ М с помощью перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на их основе представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Определение аминокислот, витаминов, лекарственных веществ и неорганических ионов в водных растворах различного состава в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ М с помощью перекрестно чувствительных ПД-сенсоров ($n \geq 5$, $p=0.95$)

№	Мембраны ПД-сенсоров	Определяемые ионы	pH	Отн. погр., %	s_r , %
1	МФ-4СК в H^+ /Pyridoxin H^+ -форме МФ-4СК в K^+ /Pyridoxin H^+ -форме МФ-4СК в K^+ /Niacin $^+$ -форме (обработанная в ЭГ)	Niacin $^+$, Niacin $^{\pm}$	3.34-4.26	2-10	2
		Pyridoxin H^+		3-10	4
		Thiamin H^+		2-11	2
2	Nafion+1.1 мас.% SiO_2 , отливка	Gly $^+$, Gly $^{\pm}$	1.74-3.91	0.5-7	6-18
3	Nafion+1.1 мас. % SiO_2 (10 мол. % R1), отливка	α -Ala $^+$, α -Ala $^{\pm}$	1.72-3.63	4-12	8-16
4	МФ-4СК+3 мас.% SiO_2 (15 мол.% ПФД), отливка	Phe $^+$, Phe $^{\pm}$	1.62-4.96	0.2-7	1.4-14
5	МФ-4СК+3 мас.% SiO_2 (5мол. % Д), отливка	Val $^+$, Val $^{\pm}$	1.73-4.78	0.6-9	4-8
6	Nafion+2.0 мас. % ZrO_2 , экструзия, <i>in situ</i> Nafion+2.8 мас. % ZrO_2 , экструзия, <i>in situ</i>	NovH^+	4.26-5.40	0.6-14	2-15
		K^+		1.4-10	5-14
7	Nafion+2.4 мас. % ZrO_2 , экструзия, <i>in situ</i> Nafion +2.8 мас. % ZrO_2 , экструзия, <i>in situ</i>	LidH^+	5.27-6.18	3-14	0.8-13
		K^+		3-6	7-14
8	Nafion+2.4 мас. % ZrO_2 , экструзия, <i>in situ</i> МФ-4СК+3 мас. % SiO_2 (10 мол. % R1), отливка	NovH^+	4.05-6.09	0.5-11	4-11
		LidH^+		0.8-6	7-12

№	Мембраны ПД-сенсоров	Определяемые ионы	pH	Отн. погр., %	S _r , %
9	Nafion+ 2.4 % ZrO ₂ , экструзия, <i>in situ</i> МФ-4СК+3 мас. % SiO ₂ (5 мол. % R2), отливка	K ⁺	7.91-10.99	2-6	3-14
		Gly ⁻ , Gly [±]		0.7-7	2-14
10	Nafion+ 2.4 % ZrO ₂ , экструзия, <i>in situ</i> Nafion+ 2.8 % ZrO ₂ , экструзия, <i>in situ</i>	K ⁺	7.90-11.14	0.7-8	4-10
		β-Ala ⁻ , β-Ala [±]		3-8	13-15
11	МФ-4СК+4.5 % ZrO ₂ , экструзия, <i>in situ</i> МФ-4СК+3 мас. % SiO ₂ (10 мол. % R1), отливка	K ⁺	7.96-11.06	1.0-7	2-19
		Leu ⁻ , Leu [±]		1.0-7	6-14
12	Nafion+2.8 мас.% ZrO ₂ , экструзия, <i>in situ</i> МФ-4СК + 3 мас.% ZrO ₂ (SO ₃ H), отливка	K ⁺ , NH ₄ ⁺	8.22-10.50	1.1-7	3-9
		CH ₃ COCOO ⁻ , HS ⁻		2-15	5-14
13	Nafion+0.6 мас. % SiO ₂ + 1.5 мас. % K _x H _(3-x) PW ₁₂ O ₄₀ , экструзия, <i>in situ</i> Nafion+0.6 мас. % SiO ₂ , экструзия, <i>in situ</i>	K ⁺	6.92-9.87	0.05-16	1.8-6
		Taurin ⁻ , Taurin [±]		5-17	8-17

Разработанные системы позволяют выполнять определение аминокислот в различных ионных формах в широком диапазоне pH (от 1.6 до 11); одновременное определение органических катионов и катионов щелочных металлов; одновременное определение органических катионов, близких по химическим свойствам; одновременное определение катионов и анионов в щелочных растворах с достаточно низкой для потенциометрии относительной погрешностью (менее 17%). Время анализа определяется максимальным временем отклика ПД-сенсоров и не превышает 12 мин.

В работе представлено сравнение характеристик разработанных ПД-сенсоров и описанных в литературе потенциометрических сенсоров для определения соответствующих аналитов.

Назначением разработанных систем с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами является определение аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в технологических растворах (при их получении, разделении и очистке), фармацевтических формах и хозяйственно-бытовых стоках. Разработанные системы апробированы в фармацевтических средах и стоках медучреждений.

Глава 6. Мультисенсорные системы с ПД-сенсорами для оценки качества пищевых продуктов. Разработаны мультисенсорные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами и ионоселективными электродами для оценки качества пива в условиях розлива и хранения и распознавания образов восстановленного молока с долей сухого от 0.40 до 8.46 мас.%. Для оптимизации массивов сенсоров использован метод главных компонент. Распознавание образов продуктов состоит в отнесении откликов массива сенсоров в анализируемой пробе к одному из доверительных интервалов значений откликов, определенных в пробах известного состава. Аппаратно-программные комплексы для оценки качества пищевых продуктов включали программы для ЭВМ и программируемый многоканальный высокоомный потенциометр. Методические приемы исследования и сделанные на основе полученных результатов

выводы могут быть расширены на обширный круг объектов анализа пищевой промышленности, качество которых определяется их ионно-молекулярным составом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Развиты теоретические и экспериментальные основы функционирования перекрестно чувствительных сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана, на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран, предназначенных для одновременного количественного определения органических и неорганических катионов и анионов в водных растворах. Осуществлено комплексное исследование аналитических характеристик ПД-сенсоров на основе мембран различного типа (Nafion, МФ-4СК) и гибридных материалов на их основе, полученных различным способом (экструзией с последующим *in situ* введением допанта и отливкой) и содержащих наночастицы неорганических оксидов с различными свойствами поверхности (гидрофильными/ гидрофобными, протонодонорными/ протоноакцепторными). Предложены способы направленного варьирования характеристик ПД-сенсоров в зависимости от знака заряда, размера, природы функциональных групп и гидрофильности радикала определяемых органических ионов и рН раствора. Разработаны массивы перекрестно чувствительных ПД-сенсоров для решения ряда аналитических задач по определению аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных средах различного состава и контролю качества пищевых продуктов.

На основе результатов работы сделаны следующие основные **выводы**:

1. Разработаны новые потенциометрические сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана, являющиеся перекрестно чувствительными к органическим и неорганическим ионам в водных растворах. Теоретически и экспериментально обоснован подход, позволяющий снизить взаимовлияние процессов на границах мембраны потенциометрического сенсора с раствором сравнения и исследуемым раствором и увеличить, таким образом, стабильность и чувствительность его отклика в полиионных растворах.

2. На основании комплексного исследования закономерностей функционирования ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран, установлено, что на аналитические характеристики определения катионов и анионов аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в полиионных растворах существенное влияние оказывают концентрация органических ионов в порах мембран и их взаимодействие с фиксированными группами мембраны и поверхностными группами допанта. Показано, что ПД-сенсоры на основе гибридных мембран в течение длительного времени сохраняют стабильность характеристик.

3. Осуществлено направленное варьирование чувствительности ПД-сенсоров за счет изменения свойств перфторированных сульфокатионообменных мембран, полученных различным способом и модифицированных неорганическими оксидами с различными свойствами поверхности, в зависимости от знака заряда, размера, природы функциональных групп и гидрофильности радикала определяемых органических ионов и рН раствора.

4. Показано, что взаимодействие объемных органических катионов и цвиттерионов аминокислот и лекарственных веществ с сульфо-группами мембраны и аминосодержащими группами допанта исключает часть протонов из ионного обмена и в 4-10 раз повышает чувствительность ПД-сенсоров к определяемым ионам, по сравнению с чувствительностью к мешающим ионам гидроксония, а также в 3-6 раз снижает пределы обнаружения органических ионов. Для определения сравнительно небольших по размеру катионов и цвиттерионов аминокислот глицина и аланина предложено использовать материалы на основе мембран Nafion, в которые методом *in situ* введен SiO_2 с поверхностью, модифицированной протоноакцепторными группами 3-аминопропил, а для определения более объемных катионов новокина и лидокаина – полученные отливкой мембраны МФ-4СК, содержащие SiO_2 с группами 3-аминопропил на поверхности, и экструзионные мембраны с менее объемным ZrO_2 .

5. Установлены особенности влияния модификации полученных отливкой мембран МФ-4СК наночастицами оксида кремния с гидрофобной поверхностью, содержащей различное количество додецила и 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецила, на характеристики ПД-сенсоров к ионам аминокислот, отличающимся гидрофильностью радикала. Гидрофобизация поверхности допанта позволила снизить пределы обнаружения и относительную погрешность определения ионов аминокислот с гидрофобным радикалом по сравнению с исходными мембранами в 2-5 раз за счет увеличения стабильности отклика ПД-сенсора и его чувствительности к катионам аминокислот по сравнению с таковой к ионам H_3O^+ .

6. Достигнута высокая чувствительность ПД-сенсоров одновременно к анионам и катионам в растворах при $\text{pH} > 7$ за счет увеличения концентрации анионов в порах катионообменных гибридных материалов, сочетающих некоторое снижение селективности и низкое влагосодержание. Дополнительное увеличение чувствительности ПД-сенсоров к анионам и цвиттерионам аминокислот достигается за счет взаимодействия их функциональных групп с протонодонорными и протоноакцепторными группами на поверхности допантов, вводимых в поры мембран.

7. Разработаны массивы перекрестно чувствительных ПД-сенсоров для определения совместно присутствующих в водных растворах органических и неорганических ионов в диапазоне концентраций от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-1}$ М. Решены следующие аналитические задачи: определение аминокислот в различных ионных формах в широком диапазоне pH (от 1.6 до 11); совместное определение органических катионов с катионами щелочных металлов при $\text{pH} < 7$; совместное определение органических катионов, близких по химическим свойствам; совместное определение анионов и катионов в водных растворах при $\text{pH} > 7$. Использование мембран различной модификации устранило корреляцию между откликами ПД-сенсоров и увеличило точность одновременного определения органических и неорганических ионов в водных растворах. Разработанные системы апробированы в фармацевтических средах и хозяйственно-бытовых стоках.

8. Показана эффективность использования перекрестно чувствительных ПД-сенсоров в составе мультисенсорных систем для оценки качества пищевых продуктов. Разработанный подход может быть расширен на обширный круг объектов анализа

пищевой промышленности, качество которых определяется их ионно-молекулярным составом.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с расширением круга аналитов и анализируемых сред путем исследования новых гибридных ионообменных мембран с варьируемыми свойствами; разработкой математических моделей, позволяющих прогнозировать изменение свойств мембран и характеристик ПД-сенсоров на их основе в результате их модификации; созданием автоматизированных систем для количественного и качественного экспресс-анализа пищевых, фармацевтических продуктов, технологических растворов и сточных вод.

Наиболее значимые публикации по теме диссертации:

1. Определение глицина, аланина и лейцина при различных рН раствора с помощью ПД-сенсоров на основе гибридных мембран [Текст] / А.В. Паршина, Т.С. Титова, Е.Ю. Сафронова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2016. – Т. 71. – № 3. С. 272-281.
2. Влияние протонакцепторной способности допантов на характеристики ПД-сенсоров на основе гибридных перфторированных мембран в смешанных водных растворах лидокаина и новокаина [Текст] / А.В. Паршина, Т.С. Денисова, Е.Ю. Сафронова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т.10. – №.9-10. – С. 62-68.
3. Parshina A.V. PD sensors based on perfluorinated membranes for simultaneous determination of vitamins B1, B6, and PP in aqueous solutions [Text] / A.V. Parshina, O.V. Bobreshova // Petroleum Chemistry. – 2014. – V.4. – N.3. – P. 219-225.
4. ПД-сенсоры на основе мембран МФ-4СК и оксида кремния с гидрофобной поверхностью для определения катионов фенилаланина, валина и метионина [Текст] / А.В. Паршина, Е.Ю. Сафронова, Т.С. Титова [и др.] // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86. – В.6. – С. 1035-1045.
5. Бобрешова О.В. ПД-сенсоры на основе модифицированных ZrO_2 перфторированных мембран для определения новокаина и лидокаина в полиионных растворах [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Е.Ю. Сафронова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70. – № 5. – С. 543–549.
6. Бобрешова О.В. Потенциметрические перекрестно чувствительные ПД-сенсоры для совместного определения никотиновой кислоты и пиридоксина гидрохлорида в водных растворах [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Ю.В. Пожидаева // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – №4. – С. 348-354.
7. Потенциметрические мультисенсорные системы для определения новокаина и лидокаина в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, К.А. Полуместная [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67. – № 12. – С. 1072-1078.
8. Бобрешова О.В. Потенциметрическая мультисенсорная система для определения лизина в водных растворах с хлоридами калия и натрия [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Е.А. Рыжкова // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65. – № 8. – С. 885-891.
9. Бобрешова О.В. Потенциметрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК [Текст] /

О.В. Бобрешова, М.В. Агупова, А.В. Паршина // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 6. – С. 660-665.

10. Perfluorinated sulfocation-exchange membranes modified with zirconia for sensors sensible for organic anions in multiionic aqueous solutions [Text] / O.V. Bobreshova, A.V. Parshina, K.A. Polumestnaya [et al.] // Mendeleev Communications. – 2012. – Vol. 22. – № 2. – P. 83-84.

11. Паршина А.В. Влияние ионов гидроксония на распределение чувствительности потенциометрических ПД-сенсоров по ионам в водно-органических растворах [Текст] / А.В. Паршина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 477-484.

12. Разработка способа определения катионов лизина и тиамина в восстановленном молоке с использованием ПД-сенсоров [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Е.А. Рыжкова, Т.С. Титова // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – № 4. – С. 430-438.

13. Бобрешова О.В. Потенциометрический селективный сенсор для определения лизина в водных растворах [Текст] / О.В. Бобрешова, М.В. Агупова, А.В. Паршина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 9. – С. 19-23.

14. Бобрешова О.В. Потенциометрическая мультисенсорная система для совместного определения ионов лизина, натрия, калия и магния в водных растворах [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Е.А. Рыжкова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77. – №10. – С.22-25.

15. ПД-сенсор для определения новокаина, лидокаина в водных растворах и лекарственных формах [Текст] / О.В. Бобрешова, К.А. Полуместная, А.В. Паршина [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 4. – С. 22-25.

16. Гибридные перфторированные сульфосодержащие мембраны с наночастицами оксида циркония (IV) – электродноактивный материал потенциометрических сенсоров [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, К.Ю. Янкина [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. – № 11–12. – С. 58-64.

17. Совместное потенциометрическое определение катионов и анионов в мультиионных растворах с использованием ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и Nafion, наномодифицированных оксидами циркония и кремния [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, К.Ю. Янкина [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т.9. – №.11-12. – С. 22-27.

18. Межфазная разность потенциалов в электромембранных системах с анионообменными мембранами МА-41 и щелочными растворами глицина [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, К.А. Полуместная [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т.43. – № 11. – С. 1395-1399.

19. Определение ионного состава перфторированных сульфокатионитовых мембран на основе оценки доннановского потенциала [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Е.А. Рыжкова // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 11. – С. 1333-1339.

20. Определение аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах с использованием новых потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина,

М.В. Агупова, К.А. Полуместная // Электрохимия. – 2010. – Т. 46 – № 11. – С. 1338-1349.

21. A new type of potentiometric sensors based on perfluorinated, sulfonated cation-exchange membranes for quantitative analysis of multicomponent aqueous solutions [Text] / O.V. Bobreshova, A.V. Parshina, K.A. Polumestnaya, S.V. Timofeev // Petroleum Chemistry. – 2011. – V. 51. – N.7. – P. 496-505.

22. Sensors based on zirconia-modified perfluorinated sulfonic acid membranes sensitive to organic anions in multiionic aqueous solutions [Text] / O.V. Bobreshova, A.V. Parshina, K. A. Polumestnaya [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2012. – V. 52 – N.7. – P. 499-504.

23. Potentiometric determination of glycine, alanine, and leucine anions and potassium cations in alkaline solutions using zirconia-modified Nafion and MF-4SC membranes [Text] / O. V. Bobreshova, A.V. Parshina, E. Yu. Safronova [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2015. – V. 55. – N.5. – P.367-372.

24. Characteristics of PD-sensors based on hybrid perfluorinated membranes in aqueous solutions of inorganic electrolytes and lysine [Text] / A.V. Parshina, E.A. Ryzhkova, E. Yu. Safronova [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2015. – V. 55. – N.10. – P.816-821.

25. Влияние ионно-молекулярного состава перфторполимеров и природы аминокислот на величину потенциала Доннана на межфазной границе полимер/раствор [Текст] / А.В. Паршина, О.В. Бобрешова, К.А. Полуместная [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т.14. – № 1. – С. 70-76.

26. Паршина А.В. Возможности метода доннановского потенциала для анализа ЭМС с растворами KCl, NaCl и глицина [Текст] / А.В. Паршина, О. В. Бобрешова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7. – №4. – С. 668-675.

27. Бобрешова О. В. Перфторированные мембраны в ПД-сенсорах для определения компонентов фармацевтических форм [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т.13. – №6. – С. 823-832.

28. Бобрешова О.В. Использование программно-аппаратного комплекса для определения ионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах [Текст] / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Е.А. Рыжкова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, №1. – С. 86-95.

29. Паршина А.В. Влияние способа получения мембран МФ-4СК на чувствительность ПД-сенсоров к катионам новокаина, лидокаина и гидроксония [Текст] / А.В. Паршина, Т.С. Денисова, О.В. Бобрешова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т.15, №6. – С. 794-801.

30. Мультисенсорные системы с ПД-сенсорами для анализа непастеризованного пива [Текст] / А.В. Паршина, О.В. Бобрешова, К.Ю. Янкина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, № 6. С. 842-849.

31. Пат. 2364859 Российская Федерация. Способ определения доннановского потенциала [Текст] / Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Агупова М.В., Паршина А.В.; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т. – № 2008115703; заявл. 21.04.2008; опубл. 20.08.09, Бюл. №23. – 9 с.

32. Пат. 2376591 Российская Федерация. Потенциометрический сенсор для определения лизина в водном растворе [Текст] / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В.,

Тимофеев С.В.; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т. – № 2008130748/28; заявл. 24.07.08; опубл. 20.12.2009, Бюл. №35. – 7 с.

33. Пат. 87260 Российская Федерация. Потенциометрический измерительный комплекс для определения органических электролитов в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия [Текст] / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Тимофеев С.В., Полуместная К.А.; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т. – № 2009115481; заявл. 23.04.09; опубл. 27.09.2009, Бюл. № 27. – 2 с.

34. Пат. 107590 Российская Федерация. Потенциометрический мультисенсорный измерительный комплекс для анализа лечебно-профилактических пищевых солевых смесей [Текст] / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А., Тимофеев С.В.; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т. – № 2011106419; заявл. 21.02.2011; опубл. 20.08.11, Бюл. №23. – 2 с.

35. Пат. 109862 Российская Федерация. Потенциометрический мультисенсорный измерительный комплекс для совместного определения органических электролитов в водных растворах [Текст] / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Пожидаева Ю.В., Тимофеев С.В.; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т. – № 2011107416; заявл. 25.02.11; опубл. 27.10.2011, Бюл. №30. – 2 с.

36. Пат. 2463600 Российская Федерация. Способ определения новокаина, лидокаина в моче [Текст] / Бобрешова О.В., Полуместная К.А., Паршина А.В., Тимофеев С.В., Янкина К.Ю., Попова Т.Н., Семинихина А.В., Попов В.И.; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т. – № 2011117739/15; заявл. 03.05.2011; опубл. 10.10.2012, Бюл. № 28. – 6 с.

37. Пат. 134655 Российская Федерация. Потенциометрический перекрестно чувствительный к катионам и анионам ПД-сенсор на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран [Текст] / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Янкина К.Ю., Титова Т.С., Ярославцев А.Б.; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. ун-т. – № 2013112405; заявл. 19.03.13; опубл. 16.04.2013, Бюл. № 19. – 2 с.

38. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2013660973. Программа для автоматизации хронопотенциометрических измерений откликов мультисенсорной системы [Текст] / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Разуваев Ю.Ю.; правообладатель Воронеж. гос. ун-т. – заявка № 2013618880; заявл. 03.10.2013; дата регистрации 25.11.2013. – 1 с.

39. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2015663606. Программа для многомерной градуировки откликов массива перекрестно чувствительных сенсоров в полиионных растворах при неортогональных схемах эксперимента [Текст] / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Усков Г.К., Степкин В.А.; правообладатель Воронеж. гос. ун-т. – заявка № 2015619450; заявл. 07.10.2015; дата регистрации 25.12.2015 – 2 с.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф., член.-корр. РАН Ярославцеву А.Б. и к.х.н. Сафроновой Е.Ю. за предоставление образцов гибридных мембран и помощь в обсуждении результатов с ними связанных.