



На правах рукописи

Рыжкова Елена Александровна

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

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Воронеж – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор  
**Бобрешова Ольга Владимировна**

Официальные оппоненты:

**Кулапина Елена Григорьевна,**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Саратовский государствен-  
ный университет имени Н. Г. Чернышев-  
ского», профессор кафедры аналитической  
химии и химической экологии

**Суханов Павел Тихонович,**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Воронежский государ-  
ственный университет инженерных техно-  
логий», профессор кафедры физической и  
аналитической химии

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей и не-  
органической химии имени Н.С. Курна-  
кова Российской академии наук

Защита состоится «21» мая 2014 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного сове-  
та Д 212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном универси-  
тете по адресу: 394006 Воронеж, Университетская пл., 1, ВГУ, химический факультет,  
ауд. 439.

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

Автореферат разослан «\_\_» апреля 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Столповская Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5. Использовать программно-аппаратный комплекс (ПАК) для количественного определения компонентов лечебно-профилактических солей.

**Научная новизна.** Выявлено, что участие ионов гидроксония в ионообменных и гетерогенных протолитических реакциях на межфазных границах ионообменная мембрана/ анализируемый раствор приводит к снижению чувствительности ПД-сенсоров к катионам лизина и тиамина в водных растворах. Исследовано влияние ионной формы

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

перфторированных сульфокатионообменных мембран на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к ионам лизина (тиамина) и гидроксония в водных и водно-органических растворах.

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

Установлено, что совместное использование перекрестно чувствительного ПД-сенсора на основе перфторированной мембраны в К-форме и стеклянного электрода в массиве мультисенсорной системы позволяет увеличить точность определения катионов тиамина в водных растворах, содержащих неорганические соли.

#### **Практическая значимость работы.**

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

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

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

#### **Положения, выносимые на защиту.**

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

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

3. Использование мультисенсорной системы с программно-аппаратным комплексом для количественного определения катионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах и в образцах лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия» позволяет снизить ошибки определения компонентов и время анализа.

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

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

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

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы (139 источников). Работа изложена на 112 страницах, содержит 17 рисунков, 18 таблиц. Приложение к диссертации представлено на 20 страницах.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Глава 1. Обзор литературы.** Проведен анализ литературных данных по теме исследования. Уделено внимание преимуществам потенциметрических мультисенсорных систем для анализа полиионных растворов. Проанализировано существующее в настоящее время небольшое количество работ, посвященных потенциметрическому анализу водных и водно-органических растворов лизина и тиамин, а также идентификации восстановленного молока с использованием мультисенсорных систем. Отмечено отсутствие работ по количественному определению аминокислот и витаминов в восстановленном молоке.

**Глава 2. Объекты и методы исследования.** Представлены физико-химические характеристики лизина моногидрохлорида, тиамин хлорида и их водно-органических растворов, а также используемых для организации ПД-сенсоров перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК. Приведены методики подготовки мембран (в том числе мембран, содержащих органические противоионы), методики потенциметрического и кондуктометрического исследования мембран и водно-органических растворов, а также стандартные методики определения лизина и тиамин в водных растворах. Проанализированы результаты потенциметрического и кондуктометрического исследования индивидуальных водных растворов лизина моногидрохлорида и тиамин хлорида, а также растворов восстановленного молока с добавками соответствующих электролитов. Показано, что в исследуемых растворах лизин при pH (5,05-5,67) $\pm$ 0,02 находится в форме однозарядных катионов, а тиамин при pH (3,46-4,39) $\pm$ 0,04 в форме однозарядных и двухзарядных катионов. Выявлен вклад прототропного механизма переноса электричества в растворах ThiaminCl при концентрациях, превышающих  $5,0 \cdot 10^{-3}$  М.

Схема электрохимических ячеек для определения лизина и тиамин в многокомпонентных водных растворах, а также для качественного анализа восстановленного молока представлена на рисунке 1. Массив мультисенсорной системы для исследования водных растворов ThiaminCl+KCl+NaCl включал ПД-сенсор на основе мембраны в К-форме (I), К-СЭ (III), Na-СЭ (IV), стеклянный электрод для измерения pH (VII) и хлоридсеребряный электрод сравнения (VIII). Массив для определения катионов в растворах LysHCl+KCl+NaCl+MgSO<sub>4</sub> включал ПД-сенсор на основе мембраны в К-форме (I), К-СЭ (III), Na-СЭ (IV), Mg(Ca)-СЭ (V) и электрод сравнения (VIII). Массив для каче-

ственного анализа восстановленного молока включал ПД-сенсоры (I) и (II) на основе мембран МФ-4СК в К-форме и Н-форме, Na-СЭ (III), Ca-СЭ (V), NH<sub>4</sub>-СЭ (VI), стеклянный электрод для измерения pH (VII) и электрод сравнения (VIII).

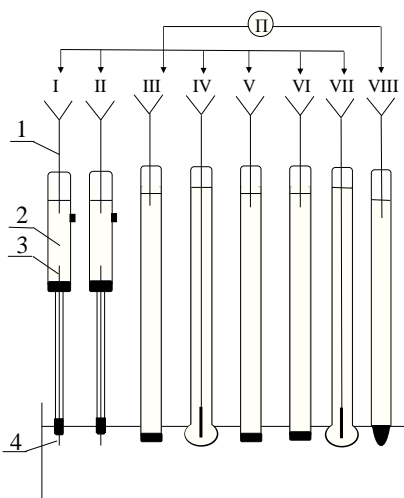
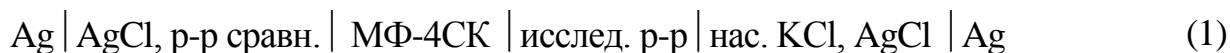


Рисунок 1 – Схема электрохимической ячейки для исследования многокомпонентных растворов: I – ПД-сенсор (1 – Ag/AgCl электрод; 2 – внутренний раствор сравнения (1 М Cl<sup>-</sup>); 3, 4 – концы мембраны, контактирующие с раствором сравнения и исследуемым раствором соответственно) на основе МФ-4СК в К-форме; II – ПД-сенсор на основе МФ-4СК в Н-форме; III – К-СЭ; IV – Na-СЭ; V – Ca-СЭ; VI – NH<sub>4</sub>-СЭ; VII – стеклянный электрод для измерения pH; VIII – хлоридсеребряный электрод сравнения; П – многоканальный потенциометр

Электрохимическая цепь для определения отклика ПД-сенсора описывается уравнением:



$$E = \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(I)} + \Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{p-p.ср.} + \Delta\varphi_{\text{diff}} + \Delta\varphi_{\text{иссл.p-p}}^{\text{мембрана}} + \Delta\varphi_{\text{нас.KCl}}^{\text{иссл.p-p}} - \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(VIII)}, \quad (2)$$

где  $\Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(I),(VIII)}$  – стандартные потенциалы внутренних электродов сравнения ПД-сенсора и внешнего электрода сравнения;  $\Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{p-p.ср.}$  – потенциал Доннана на границе внутреннего раствора сравнения ПД-сенсора и мембраны;  $\Delta\varphi_{\text{diff}}$  – диффузионный потенциал в фазе мембраны;  $\Delta\varphi_{\text{иссл.p-p}}^{\text{мембрана}}$  – потенциал Доннана на границе мембрана/ исследуемый раствор;  $\Delta\varphi_{\text{нас.KCl}}^{\text{иссл.p-p}}$  – разность потенциалов на границе исследуемый раствор/ насыщенный раствор KCl внешнего электрода сравнения.

Вкладом всех слагаемых, кроме  $\Delta\varphi_{\text{иссл.p-p}}^{\text{мембрана}}$ , в ЭДС измерительной цепи (2) можно пренебречь<sup>2</sup>, в результате чего аналитическим сигналом ПД-сенсора является потенциал Доннана на границе мембрана/ исследуемый раствор.

Одновременные измерения откликов сенсоров осуществляли с помощью многоканального потенциометра с высокими входными сопротивлениями ( $\approx 10^{12}$  Ом) и низкими входными токами ( $\approx 4 \cdot 10^{-12}$  А). В работе использовали стеклянные электроды ЭЛИС-112 Na и ЭСК-10601/7, электроды на основе поливинилхлоридных мембран ЭЛИС-121K, ЭЛИТ-041Ca, ЭЛИТ-092(Ca/Mg), ЭЛИС-121NH<sub>4</sub> и хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1.

Рассмотрены математические алгоритмы обработки многомерных откликов перекрестно чувствительных сенсоров. Для градуировки сенсоров в исследуемых растворах использовали многофакторный регрессионный анализ. Функциональная связь между концентрациями ионов лизина, тиамина и гидроксония в исследуемых растворах определила необходимость использования неортогональных схем эксперимента для оценки коэффициентов многомерных градуировочных уравнений.

<sup>2</sup> Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Полуместная К.А. // Электрохимия.-2010.-Т.46, № 11. – С. 1338-1349.

### Глава 3. Чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония в водных растворах, содержащих лизин и тиамин.

Обоснована необходимость исследования чувствительности ПД-сенсоров не только к определяемым органическим ионам, но и к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$ , а также исследования их совместного влияния на отклик сенсоров при разработке мультисенсорных систем для количественного определения лизина и тиамина в водных растворах при  $\text{pH} < 7$ . При контакте катионообменной мембраны с водным раствором  $\text{LysHCl}$  ( $\text{ThiaminCl}$ ) на межфазной границе устанавливается квазиравновесие за счет протекания потенциал определяющих реакций ионного обмена и протолиза с участием органических и неорганических ионов.

Высокая чувствительность ПД-сенсоров к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  в исследуемых растворах обусловлена тем, что при установлении квазиравновесия на границе мембрана/раствор межфазный переход протонов возможен как по водородным связям между ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  и диполями воды, так и по водородным связям между катионами лизина (тиамина) и диполями воды. Кроме того, концентрации ионов лизина (тиамина) и  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворах являются взаимозависимыми за счет протекания протолитических реакций. При этом в растворах  $\text{ThiaminCl}$  в зависимости от  $\text{pH}$  раствора изменяется соотношение концентраций однозарядных ( $\text{Thiamin}^+$ ) и двухзарядных ( $\text{ThiaminH}^{2+}$ ) катионов.

**Чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония в водных растворах, содержащих лизин или тиамин и неорганические электролиты.** Исследована чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран в Н-, К- и  $\text{LysH}_2^{2+}$ -формах к ионам лизина, тиамина и неорганическим ионам в индивидуальных и многокомпонентных растворах, содержащих  $\text{LysHCl}$  и  $\text{ThiaminCl}$ . Для сравнения были получены градуировочные уравнения без учета и с учетом влияния концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсоров в исследуемых растворах.

Выявлено, что использование мембран МФ-4СК в К-форме позволяет нивелировать влияние концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсора в растворах, содержащих  $\text{LysHCl}$  (рисунок 2, а), и обеспечивает чувствительность ПД-сенсора к ионам  $\text{LysH}^+$ , соизмеримую с таковой к ионам  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ . Возможно это достигается за счет снижения концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в фазе мембраны, а также за счет снижения возможностей протолитических взаимодействий на межфазной границе мембрана/раствор, когда потенциал определяющими являются реакции ионного обмена.

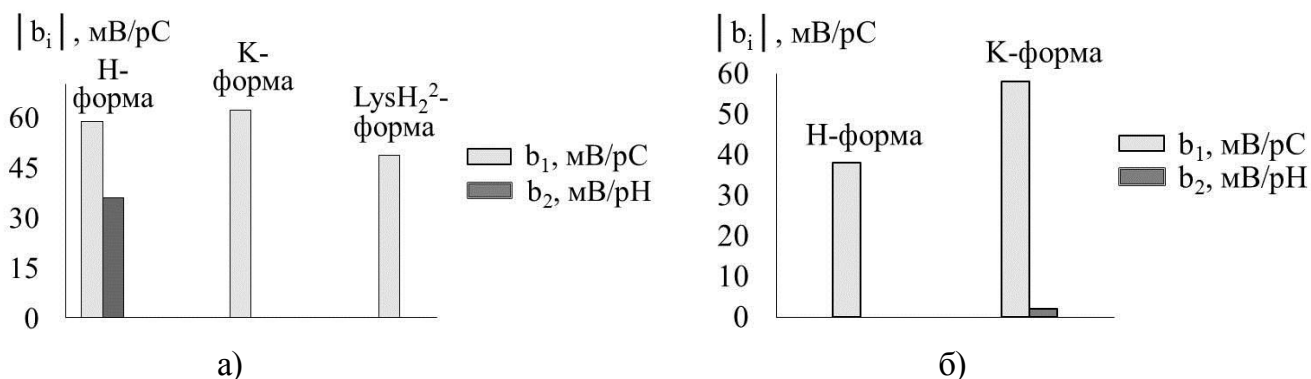


Рисунок 2 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $\text{LysH}^+$ ,  $\text{Thiamin}^{2+}$  ( $b_1$ ) и  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $b_2$ ) в водных растворах  $\text{LysHCl}$  (а) и  $\text{ThiaminCl}$  (б) в интервале концентраций от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М

В растворах ThiaminCl незначимая чувствительность ПД-сенсора к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  достигается при использовании мембран в Н-форме (рисунок 2, б), за счет блокировки поверхностных сульфо-групп мембраны ионами  $\text{ThiaminH}^{2+}$ , размер которых соизмерим с размерами пор мембраны. При этом взаимозависимость концентраций ионов  $\text{Thiamin}^+$ ,  $\text{ThiaminH}^{2+}$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворах ThiaminCl и ThiaminCl+KCl+NaCl обуславливает значимую чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран в К-форме к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Увеличение в 1,5 раза чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $\text{Thiamin}^{z+}$  для мембран в К-форме по сравнению с мембранами в Н-форме (рисунок 2, б) обуславливает их выбор для количественного определения тиамин в водных растворах. При учете влияния концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $b_4$ , мВ/рН) на отклик ПД-сенсора на основе мембран в К-форме коэффициент чувствительности сенсора к ионам тиамин ( $b_1$ , мВ/рThiamin) в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl увеличивается в 3,5 раза по сравнению таковым для градуировок, не учитывающих влияния концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик (таблица 1).

Таблица 1 – Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме в водных растворах ThiaminCl+KCl+NaCl

Градуировочное уравнение	$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot \text{pThiamin} + b_2 \cdot \text{pK} + b_3 \cdot \text{pNa}^*$	$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot \text{pThiamin} + b_2 \cdot \text{pK} + b_3 \cdot \text{pNa} + b_4 \cdot \text{pH}^*$
$b_0 \pm \Delta b_0$ , мВ	$38 \pm 5$	$-108 \pm 8$
$b_1 \pm \Delta b_1$ , мВ/рThiamin	$-15 \pm 2$	$-52 \pm 2$
$b_2 \pm \Delta b_2$ , мВ/рК	$-14,9 \pm 1,1$	$-16,5 \pm 0,4$
$b_3 \pm \Delta b_3$ , мВ/рNa	$-12,0 \pm 0,9$	$-9,4 \pm 1,5$
$b_4 \pm \Delta b_4$ , мВ/рН	-	$64 \pm 3$
$(\Delta\varphi_{\text{эксп.}} - \varphi_{\text{расчет.}}) / \Delta\varphi_{\text{эксп.}}$	0,10	0,09

\*  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  и  $b_4$  – коэффициенты чувствительности ПД-сенсора к ионам  $\text{Thiamin}^{z+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  соответственно.

**Чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония, лизина и тиамин в растворах восстановленного молока.** Обнаружено, что наибольшая чувствительность к ионам лизина (29-21 мВ/рС) и тиамин (рисунок 3) в восстановленном молоке, содержащем добавки LysHCl и ThiaminCl, наблюдается для ПД-сенсоров на основе мембран в К-форме при концентрациях сухого молока 0,40-1,30 масс. % и 0,40-3,40 масс. %, соответственно. Предполагаем, что при таких условиях потенциал определяющими являются реакции ионного обмена, и вклад ионов лизина и тиамин в отклик ПД-сенсоров является значимым по сравнению с вкладом других ионов, содержащихся в сухом молоке. При этом вклад ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в отклик ПД-сенсора в восстановленном молоке, содержащем добавки LysHCl, является незначимым. Учет влияния концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсора в восстановленном молоке, содержащем добавки ThiaminCl, приводит к увеличению коэффициентов чувствительности сенсора к ионам  $\text{Thiamin}^{z+}$  при концентрациях сухого молока, превышающих 1,30 масс. % (рисунок 3).



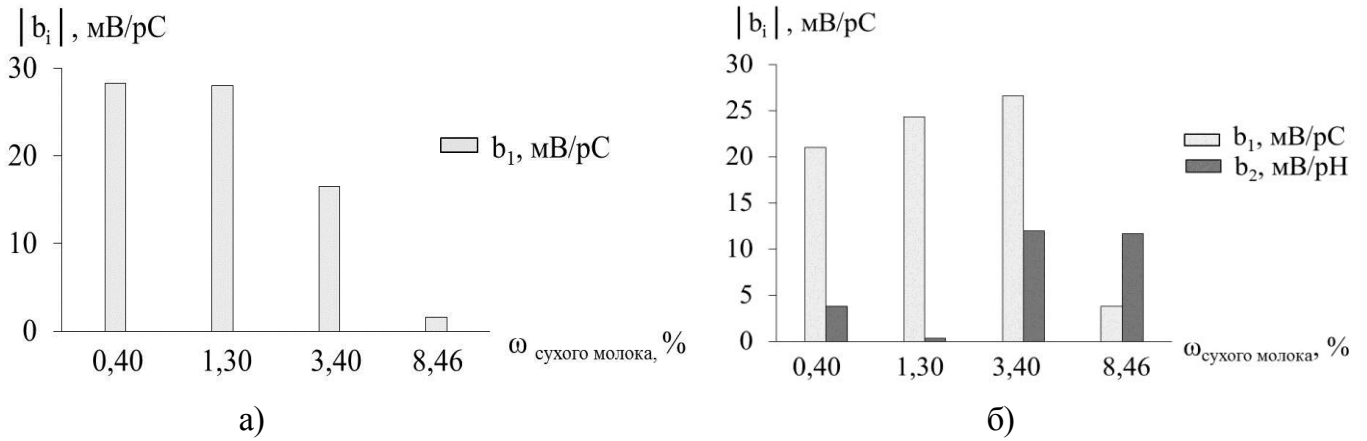


Рисунок 3 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К- форме в восстановленном молоке, содержащем добавки ThiaminCl: а) градуировочные уравнения без учета влияния концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик сенсора; б) градуировочные уравнения с учетом влияния концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик сенсора

**Глава 4. Мультисенсорная система для количественного определения тиамина в водных растворах, содержащих неорганические электролиты, с учетом влияния ионов гидроксония на отклик ПД-сенсора.**

Массив мультисенсорной системы для совместного количественного определения катионов в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl включал перекрестно-чувствительный ПД-сенсор на основе МФ-4СК в К-форме, К-СЭ, Na-СЭ, стеклянный электрод для измерения рН и хлоридсеребряный электрод сравнения. Для градуировки ПД-сенсора и ИСЭ рассматривали уравнения без учета и с учетом взаимовлияния ионов Thiamin<sup>z+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на отклик сенсора. Для определения ионов Thiamin<sup>z+</sup>, K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> были выбраны градуировочные уравнения (3), расчет величин откликов по которым приводит к наименьшей относительной погрешности определения отклика сенсоров и наибольшим значениям коэффициентов чувствительности к ионам Thiamin<sup>z+</sup>, K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> по сравнению с таковым к ионам H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>:

$$\begin{cases} \Delta\varphi_D = -312 - 20p\text{Thiamin} + 23p\text{K} - 10p\text{Na} + \\ + 19p\text{Thiamin} \cdot p\text{K} + 6,5p\text{Thiamin} \cdot p\text{Na} + 3,5p\text{K} \cdot p\text{Na} - 19p\text{K} \cdot p\text{H} - 3p\text{Na} \cdot p\text{H}, \\ E_{\text{К-СЭ}} = -435 + 19p\text{Thiamin} + 15p\text{K} + 27p\text{H}, \\ E_{\text{Na-СЭ}} = -61 + 10p\text{Thiamin} + 21p\text{K} + 19p\text{Na} - \\ - 4p\text{Thiamin} \cdot p\text{K} - 3,6p\text{Thiamin} \cdot p\text{Na} - 8p\text{K} \cdot p\text{Na} \end{cases} \quad (3)$$

В таблице 2 представлены фактические и определенные с помощью системы уравнений (3) значения концентраций катионов Thiamin<sup>z+</sup>, K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> для некоторых исследуемых растворов, а также относительные стандартные отклонения результатов определения.

Таблица 2 – Определение концентраций компонентов для некоторых исследуемых растворов ThiaminCl+KCl+NaCl

№	Введено, М			Найдено, М			
	Thiamin <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Thiamin <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	s <sub>r</sub>
1	1,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>	(1,03±0,04)·10 <sup>-3</sup>	(0,94±0,04)·10 <sup>-4</sup>	(1,05±0,04)·10 <sup>-4</sup>	0,05
2	1,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	(1,05±0,04)·10 <sup>-3</sup>	(1,02±0,04)·10 <sup>-4</sup>	(0,97±0,04)·10 <sup>-2</sup>	0,05
3	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	(0,96±0,03)·10 <sup>-2</sup>	(1,03±0,04)·10 <sup>-3</sup>	(0,99±0,03)·10 <sup>-2</sup>	0,04
4	1,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-3</sup>	(0,95±0,05)·10 <sup>-3</sup>	(1,04±0,06)·10 <sup>-3</sup>	(1,06±0,06)·10 <sup>-3</sup>	0,07
5	1,0·10 <sup>-4</sup>	1,0·10 <sup>-4</sup>	1,0·10 <sup>-3</sup>	(1,06±0,04)·10 <sup>-4</sup>	(0,98±0,04)·10 <sup>-4</sup>	(1,07±0,05)·10 <sup>-3</sup>	0,05

Получены следующие основные метрологические характеристики мультисенсорной системы для определения катионов в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl. Относительная погрешность определения катионов Thiamin<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl, с учетом влияния ионов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на отклики ПД-сенсора, К-СЭ и Na-СЭ составила 7 %, относительное стандартное отклонение результатов определения (s<sub>r</sub>) не превышало 0,07, предел обнаружения составил 2,5·10<sup>-5</sup> М, предел определения составил 5,8·10<sup>-5</sup> М, время анализа не превышало 7 минут.

**Глава 5. Определение ионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах и лечебно-профилактических солях с использованием программно-аппаратного комплекса.** Необходимость проведения одновременных измерений откликов перекрестно чувствительных сенсоров, как при их градуировке, так и при определении ионов связана с:

- протеканием ионно-обменных процессов на границах мембран сенсоров (перфторированных, поливинилхлоридных и стеклянных) с исследуемыми полиионными растворами при установлении квазиравновесия;
- ионно-молекулярными взаимодействиями компонентов в полиионных растворах;
- возможностью контроля ошибок на всех стадиях измерения.

Поэтому одновременное измерение откликов массива сенсоров в полиионных растворах направлено на снижение накопления ошибок в процессе эксперимента. При этом компьютеризация анализа позволяет снизить время и трудоемкость анализа.

Массив мультисенсорной системы для определения ионов LysH<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в водных растворах включал ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ и хлоридсеребряный электрод сравнения.

Для оценки взаимовлияния откликов массива сенсоров (ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ) на стабильность откликов отдельных сенсоров сравнивали время установления квазиравновесия и дрейф откликов сенсоров в условиях, когда в исследуемый раствор погружен только один сенсор и когда в раствор погружен массив сенсоров (таблица 3).

Таблица 3 – Усредненные значения дрейфа и времени установления откликов сенсоров в растворах  $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$ , измеренные с помощью ПАК

Сенсоры	Дрейф отклика сенсоров, $\pm 2$ мВ/час		Время установления отклика сенсоров, мин	
	Индивидуальное погружение сенсоров	Совместное погружение всех сенсоров	Индивидуальное погружение сенсоров	Совместное погружение всех сенсоров
ПД-сенсор	7	5	10	5
К-СЭ	7	7	6	5
Na-СЭ	6	5	8	4
Mg(Ca)-СЭ	10	8	10	6

Показано, что совместное погружение сенсоров в раствор  $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$  при измерении не снижает характеристик стабильности откликов соответствующих сенсоров (таблица 3). При выполнении одновременных измерений квазиравновесие в исследуемых системах устанавливается в течение первых 4-6 минут. Дрейф откликов сенсоров после установления квазиравновесия не превышал  $8 \pm 2$  мВ/час (таблица 3).

Для многомерной градуировки ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ в полиионных растворах была разработана компьютерная программа. В основе программы лежит алгоритм оценки коэффициентов регрессионных уравнений, а также оценки значимости коэффициентов и адекватности уравнений (с использованием метода наименьших квадратов). Выявлено, что учет взаимного влияния ионов  $\text{LysH}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на отклик позволяет снизить ошибки ПД-сенсора (в 2,1 раза) и Na-СЭ (в 1,2 раза), а ошибки К-СЭ и Mg(Ca)-СЭ не изменяются. Поэтому для совместного определения ионов  $\text{LysH}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в водных растворах была выбрана следующая система градуировочных уравнений:

$$\begin{cases} \Delta\varphi_D = -271 + 29p\text{LysH} + 46p\text{K} + 30p\text{Na} + 31p\text{Mg} - 1p\text{K} \cdot p\text{Na} - 6p\text{LysH} \cdot p\text{K} - 5p\text{LysH} \cdot p\text{Na}, \\ E_{\text{K-СЭ}} = 551 - 45p\text{K} - 10p\text{Na}, \\ E_{\text{Na-СЭ}} = -46 + 4p\text{Lys} + 14p\text{K} + 40p\text{Na} - 9p\text{K} \cdot p\text{Na}, \\ E_{\text{Mg(Ca)-СЭ}} = 288 - 7p\text{K} - 10p\text{Mg}. \end{cases} \quad (4)$$

В разработанной компьютерной программе, помимо градуировки массива сенсоров предусмотрено решение обратной задачи: определение концентрации ионов в исследуемом многокомпонентном растворе по найденным градуировкам и измеренным откликам сенсоров.

Проведено сравнение метрологических характеристик мультисенсорной системы для количественного определения ионов  $\text{LysH}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в растворах лечебно-профилактической соли с использованием ПАК (одновременные измерения откликов

сенсоров) и с использованием стандартного высокоомного вольтметра (последовательные измерения откликов сенсоров). Обнаружено, что использование ПАК позволяет снизить относительную погрешность и относительное стандартное отклонение результатов определения ионов  $\text{LysH}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в образцах лечебно-профилактической соли в 2 и 1,8 раз соответственно по сравнению с таковыми при последовательных измерениях откликов массива сенсоров.

Кроме того, проведено сравнение характеристик мультисенсорной системы с ПАК и стандартных методик для определения концентрации компонентов в образцах лечебно-профилактической соли. Помимо увеличения правильности и воспроизводимости анализа в области концентраций растворов  $\leq 1,0 \cdot 10^{-3}$  М, преимуществами потенциометрических мультисенсорных систем с ПАК перед стандартными методиками являются возможность одновременного определения всех компонентов продукта, снижение времени и трудоемкости анализа.

### **Глава 6. Анализ растворов восстановленного молока с использованием ПД-сенсоров.**

*Мультисенсорная система для распознавания образов восстановленного молока с различным содержанием сухого.* Для распознавания образов восстановленного молока разработана мультисенсорная система, массив которой включает два ПД-сенсора на основе мембран МФ-4СК в К- и Н- формах, Na-CЭ,  $\text{NH}_4$ -СЭ, Ca-CЭ, стеклянный электрод для измерения рН и хлоридсеребряный электрод сравнения. Исследованы хронопотенциометрические зависимости откликов ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в Н- и К-формах в растворах восстановленного молока. Квазиравновесие в исследуемых системах устанавливается в течение 10-15 минут, дрейф откликов ПД-сенсоров после установления квазиравновесия не превышает 10 мВ/час. Стабильность во времени откликов ПД-сенсоров свидетельствует о том, что отравления перфторированных мембран в растворах восстановленного молока не происходят.

ПД-сенсоры в многокомпонентных растворах являются перекрестно чувствительными к органическим и неорганическим ионам, способным участвовать в реакциях ионного обмена и протолиза на границе мембрана/ исследуемый раствор. Кроме того, селективность Na-CЭ,  $\text{NH}_4$ -СЭ и Ca-CЭ снижается в исследуемых многокомпонентных растворах. Поэтому изменение концентрации ионных компонентов в водных растворах сухого молока может влиять на отклики нескольких сенсоров в мультисенсорной системе. В связи с этим для учета эффектов мультипликативности откликов сенсоров помимо изменения индивидуальных откликов сенсоров мы исследовали изменение произведений откликов каждой пары сенсоров. Рассчитанные коридоры значений, которым принадлежат значения откликов мультисенсорной системы в растворах восстановленного молока с содержанием сухого от 0,40 до 8,46 масс. %, представлены в виде лепестковой диаграммы (рисунок 4).

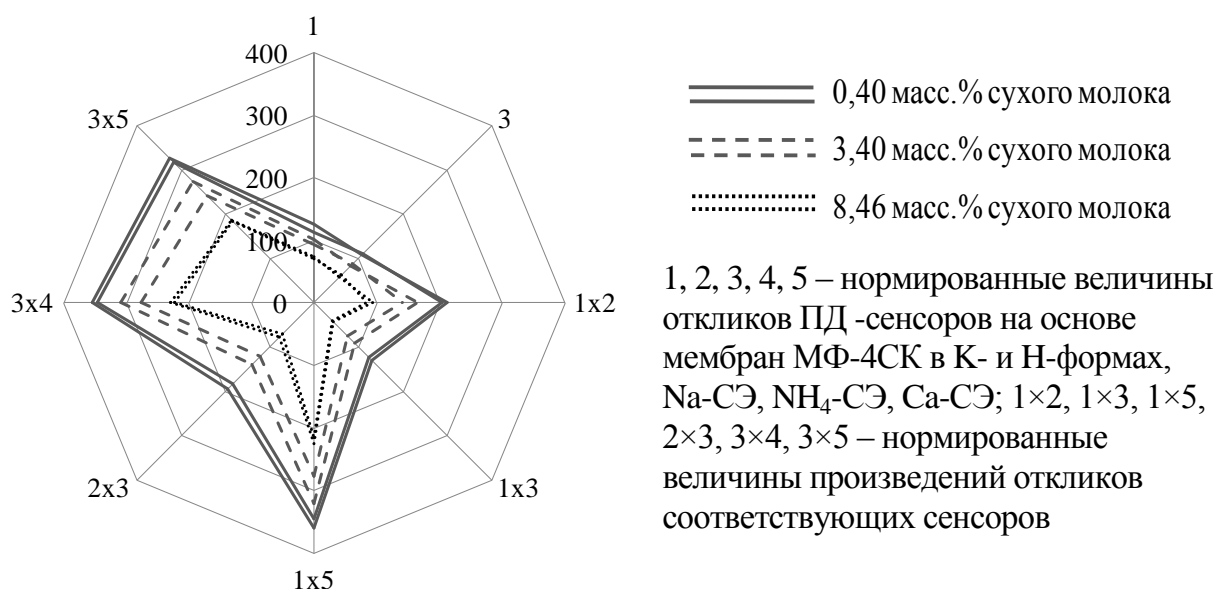


Рисунок 4– Лепестковая диаграмма откликов мультисенсорной системы в растворах восстановленного молока с содержанием сухого от 0,40 до 8,46 масс. %

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

**Определение лизина в восстановленном молоке методом добавок.** С целью оценки возможности количественного определения лизина в восстановленном молоке исследовали метрологические характеристики ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме в растворах восстановленного молока с добавками LysHCl от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М. Использование мембран МФ-4СК в К-форме позволило нивелировать влияние концентрации ионов  $H_3O^+$  на отклик ПД-сенсора в соответствующих растворах. В таблице 4 представлены основные характеристики ПД-сенсора для определения LysH<sup>+</sup> в восстановленном молоке методом добавок.

Таблица 4 – Характеристики ПД-сенсора для определения LysH<sup>+</sup> в восстановленном молоке методом добавок

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

**Определение тиамина методом добавок в восстановленном молоке с учетом влияния ионов гидроксония на отклик ПД-сенсора.** Необходимость учета влияния концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсора в растворах восстановленного молока, содержащих ThiaminCl, обусловила включение стеклянного электрода для измерения pH в электрохимическую ячейку для градуировки ПД-сенсора. Градуировочные уравнения ПД-сенсора в растворах восстановленного молока с добавками ThiaminCl учитывают влияние концентрации ионов  $\text{Thiamin}^{z+}$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик сенсора. Градуировочные уравнения ПД-сенсора в растворах восстановленного молока с добавками  $1,0 \cdot 10^{-4}$ - $1,0 \cdot 10^{-2}$  М ThiaminCl при концентрациях сухого молока 0,40 масс. %, 1,30 масс. % и 3,40 масс. % описываются выражениями (5), (6) и (7), соответственно.

$$\Delta\varphi_D = 18 - 21 \cdot p\text{Thiamin} - 4 \cdot \text{pH}, \quad (5)$$

$$\Delta\varphi_D = 16 - 24 \cdot p\text{Thiamin} - 0,3 \cdot \text{pH}, \quad (6)$$

$$\Delta\varphi_D = -33 - 27 \cdot p\text{Thiamin} + 12 \cdot \text{pH}. \quad (7)$$

В таблице 5 представлены результаты определения методом добавок концентраций ионов  $\text{Thiamin}^{z+}$  для некоторых исследуемых растворов.

Таблица 5 – Определение концентрации ThiaminCl в восстановленном молоке методом добавок при  $n=8$  и  $P=0,95$

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

Получены следующие основные метрологические характеристики ПД-сенсора для определения концентрации катионов  $\text{Thiamin}^{z+}$  в восстановленном молоке. Диапазон концентраций сухого молока составил 0,40-3,40 масс. %. Относительное стандартное отклонение результатов определения ионов  $\text{Thiamin}^{z+}$  методом добавок в восстановленном молоке не превышало 0,12. Относительная погрешность определения, оцененная методом «введено-найденно», не превышала 10 %. Предел обнаружения и предел определения, рассчитанные по правилу  $3\sigma$ , для всех концентраций сухого молока составили величины порядка  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  М.

## ВЫВОДЫ

1. Выявлена чувствительность ПД-сенсоров к ионам гидроксония в водных растворах, содержащих катионы лизина и тиамина. Показано, что использование мембран МФ-4СК в К-форме позволяет нивелировать влияние концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсора в растворах, содержащих  $\text{LysHCl}$ , и обеспечивает чувствительность ПД-сенсора к ионам  $\text{LysH}^+$ , соизмеримую с таковой к ионам  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

Доказана необходимость учета влияния концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсора в водных растворах, содержащих ThiaminCl, для увеличения чувствительности сенсора к ионам тиамин в 1,5 раза и снижения ошибок определения тиамин.

2. Разработана мультисенсорная система для количественного определения тиамин в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl с учетом влияния ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик сенсоров. Электрохимическая ячейка включает ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме, К-СЭ, Na-СЭ, стеклянный электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения и многоканальный потенциометр. Относительная ошибка определения тиамин не превышала 7 %, предел обнаружения составил  $2,5 \cdot 10^{-5}$  М, предел определения составил  $5,8 \cdot 10^{-5}$  М, относительное стандартное отклонение результатов определения ( $s_r$ ) не превышало 0,07, время анализа не превышало 7 минут.

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

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

5. Определены метрологические характеристики ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в К-форме для определения катионов лизина и тиамин методом добавок в восстановленном молоке с концентрацией сухого молока 0,40-1,30 масс. % и 0,40-3,40 масс. % соответственно. При определении тиамин в восстановленном молоке учитывали влияние концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсора. Пределы обнаружения и определения катионов лизина и тиамин в восстановленном молоке при различных концентрация сухого не превышали  $7,7 \cdot 10^{-5}$  М. Относительная погрешность и относительное отклонение результатов определения не превышали 10 % и 0,13 соответственно.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.**

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

2. Потенциометрическая мультисенсорная система для контроля компонентного состава восстановленного молока / Е.А. Рыжкова, О.В. Бобрешова, А.В. Паршина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т.13, № 2. – С. 192-198.

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

4. Использование программно-аппаратного комплекса для определения ионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Е.А. Рыжкова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т.14, № 1. – С. 85-96.
5. Пат. 107590 РФ. Потенциометрический мультисенсорный измерительный комплекс для анализа лечебно-профилактических пищевых солевых смесей / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А., Тимофеев С.В., заявитель и патентообладатель Ворон. гос. ун-т. – № 2011106419; заявл. 21.02.11, опублик. 20.08.11; бюл. № 23.
6. Investigation of different modifications and ionic forms of perfluorinated sulphocation-exchangers for determination of pyridoxine hydrochloride in aqueous solutions / I. Yu. Piyagova, E. A. Ryzhkova, A.V. Parshina, O.V. Bobreshova // International conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes». – 2011. – Krasnodar. – P. 154.
7. Рыжкова Е.А. Перфторированные сульфокатионообменники в органических и неорганических формах для потенциометрического определения тиамин и пиридоксина в водных растворах / Е.А. Рыжкова, А.В. Паршина, И.Ю. Пиягова, Ю.В. Пожидаева, О.В. Бобрешова // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011): сб. материалов. – 2011. – Воронеж. – С. 280-282.
8. Ryzhkova E. A. Potentiometric multisensory systems with PD-sensors for quantitative determination of lysine and thiamine in aqueous organics medium / E. A. Ryzhkova, A.V. Parshina, O.V. Bobreshova // International conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes». – 2012. – Krasnodar. – P. 190.
9. Рыжкова Е.А. Определение аминокислот и витаминов в водных растворах с помощью ПД-сенсора / Е.А. Рыжкова, А.В. Паршина, О.В. Бобрешова // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: сб. материалов IV Международной конференции». – 2012. – Белгород. – С. 380-383.
10. Рыжкова Е.А. Потенциометрические мультисенсорные системы для определения аминокислот и витаминов в водно-органических средах / Е.А. Рыжкова, А.В. Паршина, О.В. Бобрешова // VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН-2012». – 2012. – Воронеж. – С. 454-455.
11. Ryzhkova E. A. Potentiometric determination of vitamins and amino acids in the reconstituted milk using PD-sensors based on membranes of membranes MF-4SK / E. A. Ryzhkova, A.V. Parshina, O.V. Bobreshova, T.S. Titova // International conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes». – 2013. – Krasnodar. – P. 219-220.
12. Рыжкова Е.А. Влияние компонентного состава восстановленного молока на чувствительность ПД-сенсоров и ионоселективных электродов / Е.А. Рыжкова, А.В. Паршина, О.В. Бобрешова, Т.С. Титова // Второй съезд аналитиков России. – 2013. – Москва. – С. 102.

Работы № 1–4 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации содержания диссертации.

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