

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Янкина Кристина Юрьевна

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПД-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ  
ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН С НАНОЧАСТИЦАМИ  $ZrO_2$  ДЛЯ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

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

Воронеж – 2014

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И АББРЕВИАТУР	4
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. Обзор литературы	12
1.1. Перфторированные сульфокатионообменные мембраны: взаимосвязь структуры и свойств	12
1.2. Потенциометрические мультисенсорные системы	15
1.3. Сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоры)	20
1.3.1. Принципы организации ПД-сенсоров	20
1.3.2. Перекрестная чувствительность ПД-сенсоров в полиионных растворах	24
1.4. Методы определения лекарственных веществ в водных растворах	25
ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ	29
ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования	31
2.1. Физико-химические свойства новокаина, лидокаина и их водных растворов	31
2.2. Физико-химические свойства щелочных растворов, содержащих ионы $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ , $\text{HS}^-$ , $\text{K}^+$ и $\text{NH}_4^+$	35
2.3. Физико-химические характеристики исходных и модифицированных образцов перфторированных сульфокатионообменных мембран	37
2.4. Физико-химические характеристики оксида циркония (IV)	38
2.5. Подготовка ионообменных мембран и растворов к работе	41
2.6. Электрохимические ячейки для градуировки ПД-сенсоров в индивидуальных растворах электролитов	41
2.7. Электрохимические ячейки для градуировки ПД-сенсоров и определения компонентов в многокомпонентных растворах электролитов	43
2.8. Аппаратура и автоматизация потенциометрических измерений	44
2.9. Методики оценки метрологических характеристик ПД-сенсоров	46
2.10. Планирование эксперимента. Алгоритмы анализа многомерных данных	48

ГЛАВА 3. Перекрестная чувствительность пд-сенсоров на основе модифицированных $ZrO_2$ перфторированных мембран к катионам новокаина, лидокаина, калия и гидроксония в водных растворах	50
3.1 Чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных $ZrO_2$ мембран МФ-4СК, Nafion к ионам $NovH^+$ , $LidH^+$ и $H_3O^+$ в индивидуальных растворах $NovHCl$ , $LidHCl$	50
3.2 Чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных наночастицами $ZrO_2$ мембран МФ-4СК, Nafion к ионам $NovH^+$ , $LidH^+$ и $H_3O^+$ в растворах $NovHCl+LidHCl$	60
3.3 Чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных наночастицами $ZrO_2$ мембран МФ-4СК, Nafion к ионам $NovH^+$ ( $LidH^+$ ), $K^+$ и $H_3O^+$ в растворах $NovHCl+KCl$ и $LidHCl+KCl$	62
ГЛАВА 4. Перекрестная чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных $ZrO_2$ мембран МФ-4СК, Nafion к катионам ( $K^+$ , $NH_4^+$ ) и анионам ( $CH_3COCO_2^-$ , $HS^-$ и $OH^-$ ) в щелочных растворах	66
ГЛАВА 5. Мультисенсорные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами на основе допированных мембран для количественного определения органических и неорганических катионов и анионов в водных растворах	72
5.1 Мультисенсорная система для определения катионов $NovH^+$ и $LidH^+$ в растворах $NovHCl+LidHCl$	72
5.2 Мультисенсорные системы для определения катионов $NovH^+$ ( $LidH^+$ ) и $K^+$ в растворах $NovHCl+KCl$ ( $LidHCl+KCl$ )	75
5.3 Мультисенсорные системы для совместного определения катионов ( $NH_4^+$ , $K^+$ ) и анионов ( $CH_3COCO_2^-$ , $HS^-$ ) в щелочных растворах	78
ВЫВОДЫ	82
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	84
ПРИЛОЖЕНИЕ	103

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И АББРЕВИАТУР

## Латинские символы

$C$  – молярная концентрация раствора, М

$C_{\min}$  – предел обнаружения, М

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

$F$  – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль

$Y$  – отклик сенсора, мВ

$M$  – молярная масса вещества, г/моль

$pH$  – показатель кислотности среды

$pK$  – отрицательный десятичный логарифм константы ионизации

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>

$S$  – средний наклон электродной функции

$K$  – фактор воспроизводимости

$F$  – фактор неселективности

$P$  – коэффициент диффузионной проницаемости, см<sup>2</sup>/с

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

$s^{\text{фон}}$  – стандартное отклонение фонового сигнала, мВ

$s_r$  – относительное стандартное отклонение

$s_i^2$  – дисперсия углового коэффициента градуировки сенсора в индивидуальном растворе  $i$ -того компонента (мВ/рС)<sup>2</sup>

$s^2$  – дисперсия среднего наклона (мВ/рС)<sup>2</sup>

$s_{\text{восп}}^2$  – дисперсия воспроизводимости, мВ<sup>2</sup>

$s_{\text{ад}}^2$  – дисперсия адекватности, мВ<sup>2</sup>

$F_{\text{эксп}}$  – критерий Фишера

$T$  – абсолютная температура, К

$z$  – заряд иона

$n$  – объем выборочной совокупности

$k$  – количество определяемых ионов в растворе

$\Delta x$  – доверительный интервал для выборки

$p$  – доверительная вероятность

$f$  – число степеней свободы

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

#### Греческие символы

$\alpha$  – активность ионов

$\varphi$  – электрический потенциал, мВ

$\Delta\varphi$  – разность потенциалов, мВ

$\tau$  – время, мин

$\mu$  – стандартный химический потенциал

$\gamma$  – коэффициенты активности

$\nu$  – мольный объем

$\pi$  – осмотическое давление

$\rho$  – плотность допанта, г/см<sup>3</sup>

$t_{пл}$  – температура плавления, °С

$t$  – число переноса анионов

$\omega$  – массовая доля, %

$r$  – длина связи, нм

#### Верхние индексы

0 – стандартное состояние

#### Нижние индексы

D – доннановский

diff – диффузионный

#### Аббревиатуры

ИСЭ – ионоселективный электрод

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

ОЕ – обменная емкость

ЭДС – электродвижущая сила

ДЭС – двойной электрический слой

ПДК – предельно-допустимая концентрация

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ФНЧ – фильтр нижних частот

АЦП – аналого-цифровой преобразователь

ЭГ – этиленгликоль

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Широкое практическое применение новокаина, лидокаина, пировиноградной кислоты и серосодержащих веществ, обладающих высокой реакционной способностью, обуславливает необходимость разработки точных, экспрессных методов их определения в фармацевтических, медицинских и промышленно-бытовых стоках. К таким методам относятся потенциометрические методы. Однако большинство потенциометрических мультисенсорных систем, типа «электронный язык» позволяют осуществлять только качественный и полуколичественный анализ полиионных растворов.

Разработанные потенциометрические мультисенсорные системы, включающие ПД-сенсоры (сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана) на основе катионообменных мембран позволяют проводить определение органических и неорганических катионов в многокомпонентных растворах<sup>[1]</sup>. Для успешного развития и применения этого метода необходимы мембранные материалы, обеспечивающие чувствительность сенсоров ко всем (или некоторым) определяемым компонентам сложных растворов и долговременную стабильность электрохимических характеристик сенсоров. Использование в ПД-сенсорах перфторированных сульфокатионообменных мембран определяется электрохимической стойкостью мембран, а также особенностями их строения. Процессы наноструктурирования, протекающие в перфторированных мембранах вследствие одновременного присутствия гидрофильных сульфогрупп и гидрофобных перфторированных цепей, приводят к формированию системы пор (с размером  $\approx 5$  нм), соединенных узкими каналами ( $\approx 1$  нм). Изменение этих параметров возможно за счет введения в мембраны наночастиц неорганических оксидов<sup>[2]</sup>. При этом происходит также изменение зарядового состояния этих частиц, что открывает возможность варьировать количество катионов и анионов в фазе мембран. Поскольку размер пор и каналов сопоставимы с размерами органических катионов и анионов (новокаина, лидокаина, пировиноградной

<sup>[1]</sup> Бобрешова О.В., Полуместная К.А., Паршина А.В., Янкина К.Ю., Тимофеев С.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 4. – С. 22-25.

<sup>[2]</sup> Ярославцев А.Б. // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7, № 9-10. – С. 8.

кислоты), появляется возможность за счет модификации мембран варьировать чувствительность потенциометрических ПД-сенсоров к катионам, а также попытаться выявить их чувствительность к анионам.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-08-00743-а, №13-03-97502\_р\_центр\_а, №13-08-12103\_офи\_м) и программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты №9590р/14213 и №11710р/17209, 2011-2013 гг.).

**Цель работы.** Исследование влияния изменения порового пространства перфторированных сульфокатионообменных мембран и зарядового состояния введенных в мембрану наночастиц гидратированного  $ZrO_2$  на чувствительность ПД-сенсоров к катионам и анионам, а также разработка мультисенсорных систем с ПД-сенсорами для совместного определения ионов  $K^+$ ,  $NovH^+$ ,  $LidH^+$  в водных растворах при  $pH < 7$  и ионов  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3COCO^-$  и  $HS^-$  в водных растворах при  $pH > 7$ .

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи.

1. Исследовать влияние модификации перфторированных мембран наночастицами гидратированного амфотерного  $ZrO_2$  при различных  $pH$  исследуемых растворов на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к органическим и неорганическим ионам.

2. Обеспечить наибольшую чувствительность ПД-сенсоров к катионам новокаина (лидокаина) по сравнению с чувствительностью к ионам гидроксония в водных растворах за счет изменения концентрации наночастиц  $ZrO_2$  в перфторированных мембранах МФ-4СК и Nafion.

3. Исследовать перекрестную чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных перфторированных мембран к катионам новокаина, лидокаина и гидроксония, совместно присутствующих в водных растворах, а также в присутствии ионов калия при  $pH < 7$ .

4. Выявить чувствительность ПД-сенсоров к анионам в щелочных растворах при использовании модифицированных наночастицами  $ZrO_2$  перфторированных



мембран, а также перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к катионам ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) и анионам ( $CH_3COCO^-$ ,  $HS^-$  и  $OH^-$ ) в полиионных растворах.

5. Разработать потенциометрические мультисенсорные системы с ПД-сенсорами для совместного определения ионов новокаина и лидокаина в водных растворах, а также их определения в присутствии ионов калия при  $pH < 7$ .

6. Разработать потенциометрические мультисенсорные системы с ПД-сенсорами для совместного определения анионов пировиноградной кислоты, гидросульфид-анионов, катионов калия и аммония в водных растворах при  $pH > 7$ .

**Научная новизна.** Установлены причины влияния модификации перфторированных сульфокатионообменных мембран наночастицами гидратированного амфотерного  $ZrO_2$  на чувствительность ПД-сенсоров к органическим и неорганическим катионам и анионам в водных растворах, связанные с изменением зарядового состояния допанта при его протонировании (при  $pH$  раствора  $> 7$ ) или депротонировании (при  $pH$  раствора  $< 7$ ) и объема внутрипорового пространства за счет электростатического взаимодействия дебаевских слоев у поверхности допанта и у стенок пор мембраны.

Показана возможность значительного увеличения чувствительности ПД-сенсоров к объемным органическим катионам ( $NovH^+$ ,  $LidH^+$ ) в водных растворах при  $pH < 7$  по сравнению с чувствительностью к ионам  $H_3O^+$ , мешающим определению соответствующих органических катионов, за счет варьирования концентрации  $ZrO_2$  в мембранах.

Впервые выявлена чувствительность ПД-сенсоров на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран, допированных наночастицами гидратированного  $ZrO_2$ , к органическим и серосодержащим анионам в щелочных растворах. Причиной этого, по-видимому, является увеличение концентрации коионов в фазе допированной мембраны при малом объеме «свободного» раствора, за счет электростатического отталкивания дебаевских слоев депротонированного допанта и стенок пор мембраны.

**Практическая значимость работы.** Реализовано использование мембран МФ-4СК и Nafion с наночастицами оксида циркония (IV) в качестве материала для

перекрестно чувствительных ПД-сенсоров. Разработанная полезная модель (патент РФ 134655) использована в мультисенсорных системах для определения органических и неорганических ионов, одновременно присутствующих в водных растворах при различных значениях pH. Разработанные мультисенсорные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами на основе допированных мембран могут иметь практическую значимость для экспресс-определения ионов  $\text{NovH}^+$ ,  $\text{LidH}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$  в медицинских средах и промышленно-бытовых стоках.

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

1. Перераспределение чувствительности ПД-сенсоров к катионам новокаина, лидокаина и ионам гидроксония в кислых растворах вследствие изменения количества гидратированного оксида циркония (IV) в перфторированных мембранах обусловлено тем, что размеры органических катионов соизмеримы с размерами пор и каналов в мембране.

2. Депротонирование в щелочной среде гидратированного оксида циркония (IV) и электростатическое отталкивание дебаевских слоев допанта и стенок пор мембраны ведет к расширению внутрипорового пространства и увеличению концентрации в нем коионов при малом объеме свободного раствора, что обуславливает чувствительность ПД-сенсоров на основе допированных мембран к анионам.

3. Мультисенсорные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами на основе допированных мембран позволяют определять органические и неорганические катионы и анионы при их совместном присутствии в водных растворах.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 16 работ, из них 7 статей, опубликованных в журналах, входящих в утвержденный ВАК РФ перечень научных изданий, 8 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, 2009-2014 гг.); IV

Всероссийская с международным участием научно-методическая конференция "Фармобразование-2010" (Воронеж, 2010 г.); Съезд аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Клязьма, 2010 г.); VI Всероссийские конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН (Воронеж 2010, 2012 г.); Всероссийская конференция «Мембраны» (Москва, 2010, 2013 г.); Шестая Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012. Аналитическая химия» (Москва, 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 (2010-2014 гг.).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы (163 источников), приложения. Работа изложена на 102 страницах, содержит 24 рисунка, 11 таблиц.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Перфторированные сульфокатионообменные мембраны: взаимосвязь структуры и свойств

В последние годы существенно вырос интерес к перфторированным сульфокатионообменным мембранам типа Nafion 117 (DuPont, США) и его аналогу – МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия), что обусловлено их широким практическим применением в различного рода электрохимических устройствах [1, 2], хлорном электролизе [3], топливных элементах [4, 5]. Перфторированные сульфокатионообменные мембраны представляют собой продукт радикальной сополимеризации тетрафторэтилена и фторвинилового эфира с группой фторсульфона [6-9]. Преимуществами данных типов мембран над другими являются высокая протонная проводимость при низкой влагоемкости, селективность переноса, стабильность в температурном интервале вплоть до 100°C при условии поддержания высокой влажности (90 – 100%) окружающей среды [10-11], химическая и электрохимическая стойкость к растворам кислот и щелочей [9].

Структура негидратированной перфторированной сульфокатионообменной мембраны включает в себя гидрофобные перфторированные группировки и кислотные гидрофильные ионогенные группы ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) [12]. Традиционной моделью строения набухших перфторированных мембран служит кластерно-канальная модель Гирке [13-15], предложенная им на основании рентгеноструктурных исследований (рисунок 1 Приложения). В соответствии с данной моделью структура аморфной части перфторированных мембран представлена гребнеобразной периодической слоевой системой проводящих пор (2-3нм) и каналов (1-2нм), расстояние между стенками которых 3-4 нм [16-17]. Кластеры имеют форму, близкую к сферической, и представляют собой образованную молекулами воды обратную мицеллу, содержащую протоны, которые образовались при диссоциации ионообменных групп  $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ . По внешнему контуру мицеллы расположены

фиксированные ионы  $-\text{SO}_3^-$ . Противоионы нейтрализуют заряд фиксированных ионов, образуя вместе с ними двойной электрический слой (ДЭС) [18]. Кластерно-канальная модель Гирке, описывающая строение перфторированных мембран, а также дополняющие ее современные исследования в этой области [19-20], подтверждаются резонансными методами в комплексе с методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопией [21].

Ввиду особого химического строения перфторированных мембран, а именно, одновременного присутствия гидрофильных сульфогрупп и гидрофобных перфторированных цепей, интенсивно ведутся поиски способов модифицирования таких мембран путем введения различных допантов [22]. Под допантами понимают легирующую примесь (добавку, присадку), вводимую в различные материалы (полимерные, кристаллические и др.) в относительно небольших количествах и значительно изменяющую свойства этих материалов [23]. Анализ зарубежных и российских работ показал, что в качестве допантов используются частицы различной природы: неорганические кислоты и кислые соли [24-26], ионы органических соединений [5], гидрофобные углеродные нанотрубки и частицы металлов [27-31], гидрофильные гидратированные оксиды, обладающие высокой сорбционной способностью [32-33], а также оксиды поливалентных элементов (церия ( $\text{CeO}_2$ ), циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), кремния ( $\text{SiO}_2$ )) [10, 11, 34]. Показано, что введение допантов в матрицу мембран приводит к улучшению транспортных свойств материалов, термической и химической устойчивости, механической прочности, селективности, а также обеспечивает высокую ионную проводимость при сравнительно малом влагосодержании [22, 33-34] по сравнению с немодифицированными мембранами.

Различают два способа модификации мембран. По первому способу, наночастицы вводятся в раствор, из которого производится отливка мембраны (метод отливки). По второму способу синтез наночастиц допанта проводят непосредственно в порах мембраны (метод *in situ*) [34]. В первом методе можно точно задавать количество допанта, степень модификации его поверхности и

т.д. Однако недостатком модифицированных мембран, полученных методом отливки, является формирование агрегатов наночастицами, поверхность которых необходимо стабилизировать поверхностно-активными веществами, которые в силу достаточно больших размеров сложно удаляются из сформированной матрицы мембраны. При модифицировании мембран методом *in situ* синтез частиц допанта происходит в порах мембраны, как в «нанореакторе» [34]. Вдоль стенок пор мембраны локализованы гидрофильные функциональные группы, на которых сорбируются ионы наночастиц, из которых в процессе гидролиза формируются частицы допанта. Кроме того, стенки мембраны изолируют друг от друга сформированные частицы и могут снижать силы поверхностного натяжения, обеспечивая термодинамическую стабильность формирующихся наночастиц [34]. Следует отметить, что согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [10], в одной поре размещается не более одной наночастицы, а проведение повторных циклов в первую очередь приводит к росту размера наночастиц, а не к увеличению их числа. При проведении нескольких циклов размер отдельных наночастиц допанта может оказаться сопоставимым или даже превысить размер пор немодифицированной мембраны [34]. При этом размер наночастиц, зависящий от плотности и мольной доли частиц, а также природы введенных частиц, проявляющих кислотные или основные свойства, влияют на размер и форму пор и каналов мембран.

Таким образом, модификация перфторированных мембран различных по природе наночастицами допанта приводит к процессам самоорганизации с образованием наноразмерных пор и каналов, а также к изменению их ионообменных и транспортных свойств, что делает мембраны перспективным материалом для сенсоров. В работах [37-42] показана возможность использования перфторированных мембран МФ-4СК в различных ионных формах и модифицированных этиленгликолем (ЭГ) в потенциометрических ПД-сенсорах (сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (раздел 1.3)) для количественного определения некоторых

аминокислот, витаминов, лекарственных веществ и неорганических ионов при совместном присутствии в кислых и щелочных водных растворах.

В последние годы появляются работы, посвященные использованию мембран, содержащих наночастицы допантов в вольтамперометрических сенсорах [43-53]. Широкое распространение получили электроды, модифицированные наночастицами металлов [43, 46, 48] для определения различных веществ в водных средах. В работе [47] показана возможность использования углеродных электродов, модифицированных мезопористым кремнеземом для определения ионов тяжелых металлов в водных средах. Для определения лекарственного средства каптоприл в таблетках и в моче человека, с пределом обнаружения 0,08 М, разработан электрод, модифицированный углеродными нанотрубками [51]. Результаты исследований электродноактивных свойств и применения перфторированных мембран для потенциометрических сенсоров в российской и зарубежной литературе пока отсутствуют. Поэтому перспективным является изучение влияния состава перфторированных мембран на их электродноактивные свойства.

## **1.2 Потенциометрические мультисенсорные системы**

Современные тенденции в развитии потенциометрических сенсоров связаны с поиском новых чувствительных материалов (чувствительных мембран), применением новых технических решений, созданием и применением мультисенсорных систем, вместо единичных сенсоров, улучшением аналитических характеристик (чувствительность, селективность, пределы обнаружения, стабильность и др.) сенсоров [54].

Большинство стандартных ионоселективных электродов (ИСЭ) обладают невысокой селективностью в многокомпонентных растворах. Поэтому их использование в массивах мультисенсорных систем приводит к снижению точности определения ионов в многокомпонентных растворах. Решение проблемы стало возможным в результате создания потенциометрических

мультисенсорных систем типа «электронный язык». Под «электронным языком» понимают аналитическое устройство для качественного и количественного анализа многокомпонентных растворов различной природы, состоящее из массива (набора) химических сенсоров, обладающих перекрестной чувствительностью, и использующее для обработки сигналов сенсоров математические методы анализа многомерных данных [55-57].

Важной частью мультисенсорной системы является массив сенсоров, с помощью которого появляется информация об анализируемой среде. Химические сенсоры, входящие в состав массива мультисенсорных систем, должны обладать высокой перекрестной чувствительностью, которая понимается как чувствительность к нескольким компонентам анализируемого раствора одновременно, и воспроизводимыми аналитическими характеристиками.

Для оценки перекрестной чувствительности отсутствуют общепринятые подходы. Использование для оценки перекрестной чувствительности потенциометрических сенсоров коэффициента селективности, методы определения которого основаны на предположении об ионообменном механизме потенциалоопределяющей реакции, не корректно в растворах со сложным ионно-молекулярным составом, где присутствуют несколько мешающих ионов и вопрос об основном ионе неочевиден [58, 59]. Для количественной оценки перекрестной чувствительности сенсоров к определяемым компонентам может быть использован эмпирический метод, предложенный в работах Ю.Г. Власова, А.В. Легина, А.М. Рудницкой (Лаборатория химических сенсоров Санкт-Петербургского государственного университета) [56]. Значения эмпирических параметров, рассчитанные данным методом, позволяют описать чувствительность (средний наклон электродной функции  $S = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i$ ), воспроизводимость (фактор воспроизводимости  $K = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{S}{s_i^2}$ ) отклика сенсора и распределение его селективности (фактор неселективности  $F = \frac{S}{s^2}$ ) по всем



ионам, где  $S_i$  (мВ/рС) – угловой коэффициент градуировки сенсора в индивидуальном растворе  $i$ -того компонента;  $s_i^2$  (мВ/рС)<sup>2</sup> – дисперсия углового коэффициента градуировки сенсора в индивидуальном растворе  $i$ -того компонента;  $s^2$  (мВ/рС)<sup>2</sup> – дисперсия среднего наклона. Данные параметры рассчитываются на основе экспериментальных данных, полученных при градуировке сенсоров в индивидуальных растворах компонентов. Согласно [56, 60], потенциометрический перекрестно чувствительный сенсор должен характеризоваться фактором чувствительности  $> 25$  мВ/рС, фактором стабильности  $> 2$  и фактором неселективности  $> 0,5$ . При оценке критериев не делается никаких априорных предположений о конкретном виде функциональной зависимости между откликами сенсоров и активностями (концентрациями) определяемых веществ, поэтому они могут быть использованы для оценки перекрестной чувствительности любых типов химических сенсоров [54].

Помимо компенсации недостаточной селективности сенсоров, использование массивов сенсоров с перекрестной чувствительностью позволяет в 10 раз понизить предел обнаружения (по концентрации), а в растворах сложного состава эффект может быть более значительным [61], а также увеличить точность определения концентраций ионов за счет снижения накопления ошибок [54, 62]. Кроме того, снизить неопределенность анализа при изучении откликов массива перекрестно чувствительных сенсоров возможно при использовании многомерного подхода за счет увеличения числа переменных и выявления внутренних скрытых связей между ними [62]. Выбор метода обработки данных [62-65], полно и адекватно описывающего многомерный отклик сенсоров, определяется аналитической задачей и параметрами чувствительности сенсоров. Аналитические задачи при разработке потенциометрических мультисенсорных систем классифицируются на три группы: изучение структуры данных и распознавание; классификация и идентификация; количественный анализ. В качестве параметров чувствительности сенсоров рекомендуется учитывать линейность (или нелинейность) отклика и степень коррелированности откликов различных

сенсоров массива [54].

Для оценки воспроизводимости и детектирования выборок данных (изучение структуры данных и распознавание) применимы методы неуправляемого обучения, например метод главных компонент и некоторые типы искусственных нейронных сетей [66, 67]. Для качественного и полуквантитативного анализа (классификации, идентификации) применимы методы управляемого обучения, такие как SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy), линейный дискриминантный анализ, многомерный регрессионный анализ и искусственные нейронные сети [68-70]. Для количественного анализа, т.е. для определения концентраций компонентов исследуемого раствора, применимы методы многомерной градуировки, например регрессия по главным компонентам и дробным наименьшим квадратам [54, 71, 72].

Следует отметить, что отклик перекрестно чувствительного сенсора в многокомпонентном растворе является сложным и содержит информацию о различных компонентах, присутствующих в растворе, а также их взаимодействиях. Поэтому для эффективного извлечения этой информации необходим анализ откликов всех сенсоров системы, измеренных одновременно [62].

Таким образом, использование мультисенсорных потенциометрических систем позволяет: во-первых, учитывать влияния мешающих ионов на отклик сенсора; во-вторых, значительно понизить предел обнаружения и снизить ошибки определения ионных концентраций за счет использования в массивах перекрестно-чувствительных сенсоров; в-третьих, определять параметры сенсоров непосредственно в реальных многокомпонентных растворах; в-четвертых, проводить потенциометрические измерения без электрода сравнения, измеряя разности потенциалов между всеми парами сенсоров в массиве [55, 62].

Потенциометрические мультисенсорные системы, а именно системы типа «электронный язык», находят свое применение для мониторинга экологических

систем (определение концентраций ионов тяжелых металлов в водных средах [73-75] на открытом воздухе в потоке отходов [76], в грунтовых водах [77]), в производственных процессах и при контроле качества пищевых продуктов (например, коммерческие воды, апельсиновые напитки, чай [78], вино [79], сок [80] и др.).

Кроме того, известен ряд работ посвященных разработкам мультисенсорных систем для количественного определения органических и неорганических веществ в многокомпонентных растворах. В [81] разработана мультисенсорная система для количественной оценки горечи в органических и неорганических веществах (азеластин, кофеин, хлоргексидин, нитрат калия, наратриптан, парацетамол, хинин и суматриптан), входящих в состав фармацевтических препаратов. В [82, 83] предложены массивы потенциометрических сенсоров с пластифицированными полимерными мембранами на основе органических ионообменников тетраалкиламмония с анионами антибиотиков пенициллинового ряда для отдельного определения антибиотиков (бензилпенициллина, ампициллина, оксациллина и амоксициллина) в модельных смесях, лекарственных препаратах и биологических жидкостях. В [84] предложена потенциометрическая мультисенсорная система с ИСЭ на основе полимерных мембран, содержащих в качестве ионофора и/или ионообменника 4-октил-оксифенил борную кислоту для одновременного количественного определения смеси аминокислот (фенилаланин, тирозин, орнитин и глутаминовой кислоты). Известны потенциометрические мультисенсорные системы для совместного определения никотиновой кислоты и пиридоксина гидрохлорида [42], а также тиамин хлорида с хлоридами калия и натрия в водных растворах [40].

### 1.3 Сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоры)

#### 1.3.1 Принципы организации ПД-сенсоров

В работах [85-87] разработаны новые потенциометрические ПД-сенсоры (сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана). Причины возникновения потенциала Доннана следующие. В отсутствие внешнего электрического тока на границе раствор электролита / ионообменная мембрана формируется двойной электрический слой (ДЭС). Равновесие на этой границе рассматривается как термодинамическое равновесие двух фаз, характеризующееся равенством электрохимических потенциалов каждого противоиона в фазах раствора и мембраны. С учетом осмотической составляющей электрохимического потенциала [12], получается:

$$(\mu_i^0)' + RT \cdot \ln \alpha_i' + z_i F \cdot \varphi' + (\pi \nu_i)' = \mu_i^0 + RT \cdot \ln \alpha_i + z_i F \cdot \varphi + \pi \nu_i, \quad (1.1)$$

$$\Delta \varphi_D = \varphi' - \varphi = -\frac{(\mu_i^0)' - \mu_i^0}{z_i F} - \frac{(\pi \nu_i)' - \pi \nu_i}{z_i F} - \frac{RT}{z_i F} \cdot \ln \frac{\gamma_i' c_i'}{\gamma_i c_i}, \quad (1.2)$$

где  $\varphi, \varphi'$  – электрический потенциал фазы раствора и фазы мембраны;  $\mu_i^0, (\mu_i^0)'$  – стандартный химический потенциал  $i$ -го иона в фазе раствора и в фазе мембраны;  $c_i, c_i'$  – концентрация  $i$ -го иона в фазе раствора и в фазе мембраны;  $\gamma_i, \gamma_i'$  – коэффициенты активности  $i$ -го иона в фазе раствора и в фазе мембраны;  $\pi, \pi'$  – осмотическое давление в фазе раствора и в фазе мембраны;  $\nu_i, \nu_i'$  – мольный объем  $i$ -го иона в фазе раствора и в фазе мембраны;  $i=+, -$ ;  $z_i$  – заряд  $i$ -го иона.

В соответствии с уравнением (1.2) величина потенциала Доннана на границе мембрана / раствор электролита определяется как скачок потенциала между двумя произвольными точками за пределами внешних границ ДЭС [88]. Следует отметить, что доннановский потенциал невозможно измерить, как и любое напряжение Гальвани, поскольку для этого необходимо измерить работу переноса из бесконечно удаленной точки в незаряженном вакууме в фазе

раствора в бесконечно удаленную точку в незаряженном вакууме в фазе мембраны такого заряда. Однако можно оценить величину потенциала Доннана, если измерить ЭДС электрохимической цепи, в которую определяющий вклад вносит разность потенциалов на индивидуальной границе мембрана / исследуемый раствор электролита [88, 89].

В работах [86, 87] для оценки доннановского потенциала разработан новый метод, который принципиально отличается от других попыток оценить потенциал Доннана [90, 91] тем, что границы ионообменной мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения (концентрация которого близка к концентрации фиксированных групп мембраны), пространственно разделены. Это позволяет нивелировать влиянием диффузии и миграции в фазе мембраны и примембранных диффузионных слоях на измеряемое значение ЭДС электрохимической цепи, и повышает, таким образом, точность и стабильность анализа [87].

Конструкция ПД-сенсора [86, 92] состоит из двух корпусов 1 и 2 объемом соответственно 5 и 0,5 см<sup>3</sup>. В верхнем корпусе 1, заполненном раствором сравнения (1 М КСl), закреплен внутренний электрод сравнения Ag/AgCl. В нижнем корпусе 2 установлена мембрана 5 длиной 6-8 см, таким образом, что ее немодифицированный конец закрепляется в верхнем корпусе и контактирует с раствором сравнения, а конец, содержащий наночастицы допанта, опускается в исследуемый раствор. Во время измерения нижний корпус освобождается от раствора и служит для защиты мембраны от пересыхания.

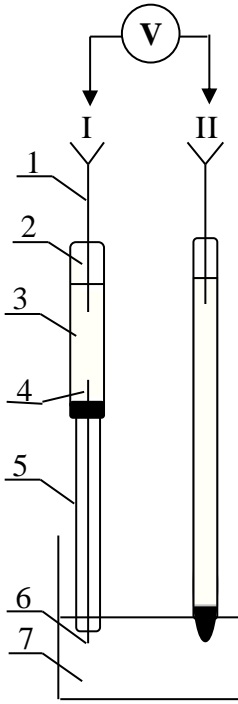
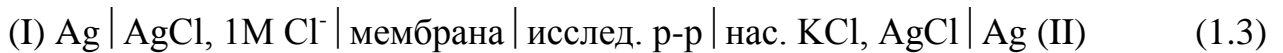


Рисунок 1.1 – Схема электрохимической ячейки для определения отклика ПД-сенсора: I – ПД-сенсор; II – хлоридсеребряный электрод; III – pH стеклянный электрод; V – многоканальный потенциометр; 1 – внутренний Ag/AgCl электрод сравнения ПД-сенсора; 2, 5 – пластиковые корпуса объемами 5 и 0,5 см<sup>3</sup> соответственно; 3 – внутренний раствор сравнения ПД-сенсора; 4, 6 – концы мембраны, контактирующие с раствором сравнения ПД-сенсора и исследуемым раствором; 7 – исследуемый раствор.

Электрохимическая цепь для определения отклика ПД-сенсора [86, 87, 89] описывается выражением:



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

$$E = \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(I)} + \Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{\text{р-р.ср.}} + \Delta\varphi_{\text{diff}} + \Delta\varphi_{\text{иссл.р-р}}^{\text{мембрана}} + \Delta\varphi_{\text{нас.КCl}}^{\text{иссл.р-р}} - \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(II)}, \quad (1.4)$$

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

Особенность организации ПД-сенсоров заключается в том, что расстояние между границами ионообменной мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения соответствует длине мембраны, в то время как для известных ИСЭ [92, 93] – толщине мембраны. Поэтому время диффузии

электролита через мембрану в ПД-сенсоре на порядки превышает время измерения [87]. На границе ионообменная мембрана/ исследуемый раствор выравнивание концентраций противоионов и коионов в фазе раствора и в фазе мембраны ограничивается величиной доннановской разности потенциалов. На границе ионообменная мембрана/ раствор сравнения диффузионные потоки ионов нивелируются благодаря близости концентраций противоионов и коионов в связанных мезо- и макропорах вблизи межфазной границы и в объеме мембраны [12, 16]. Таким образом, квазиравновесия, формирующиеся на границах мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения, являются устойчивыми во времени и не зависимыми друг от друга [87].

В электрохимической цепи (1.3) используются электроды сравнения с равными стандартными потенциалами ( $\Delta\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{0(I)}$ ,  $\Delta\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{0(II)}$ ), которые в цепи направлены противоположно и компенсируют друг друга. Потенциал жидкостного соединения ( $\Delta\varphi_{\text{нас.КCl}}^{\text{иссл.р-р}}$ ) на границе исследуемого раствора и внешнего электрода сравнения, рассчитанный по уравнению Гендерсона [87] для растворов HCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> с минимальной исследуемой концентрацией ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  М), составляет соответственно -4,6; -5,1; -5,1; -4,8 мВ [87].

Минимизация разности потенциалов на границе раствора сравнения ПД-сенсора и мембраны ( $\Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{\text{р-р.ср.}}$ ) достигается близостью концентраций раствора сравнения и фиксированных групп мембраны. Как показано в [87], значение  $\Delta\varphi_{\text{мембрана}}^{\text{р-р.ср.}}$  на границе 1М раствор 1,1-валентного электролита/сульфокатионообменная мембрана с обменной емкостью 1 ммоль/г составляет 2-10 мВ, с учетом доли недиссоциированных фиксированных групп и групп, находящихся в мезо- и макропорах мембраны, содержащих электронейтральный раствор электролита.

В [87] представлены количественные оценки скачков потенциала на отдельных межфазных границах в электрохимической цепи ПД-сенсора (1.3). Показано, что суммарный вклад скачков потенциала на всех межфазных

границах электрохимической цепи (1.3), кроме доннановского скачка потенциала ( $\Delta\varphi_{\text{иссл.р-р}}^{\text{мембрана}}$ ) на границе мембрана / исследуемый раствор, составляет от  $-3$  мВ до  $5$  мВ [87]. При этом экспериментальные значения ЭДС цепи для исследуемых систем варьируются в интервале  $20-200$  мВ. Таким образом, аналитическим сигналом ПД-сенсора является потенциал Доннана на границе мембрана / исследуемый раствор.

### 1.3.2 Перекрестная чувствительность ПД-сенсоров в полиионных растворах

В исследуемых водных растворах органических электролитов концентрации органических ионов и продуктов диссоциации воды (ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) являются взаимозависимыми вследствие протекания реакций протолиза с их участием. Потенциал определяющими реакциями ПД-сенсоров в таких растворах являются реакции протолиза и ионного обмена на границе мембрана / исследуемый раствор с участием органических и неорганических ионов [87, 92, 94]. В результате этих реакций ПД-сенсоры являются перекрестно-чувствительными к органическим и неорганическим ионам.

Для оценки перекрестной чувствительности не существует стандартных, а главное однозначно принятых методов. В работах [54-56, 58] (см. пункт 1.2) предложен эмпирический метод, позволяющий оценить преимущественную чувствительность сенсора к основному иону (сорту ионов) в индивидуальных растворах. При этом предполагается, что в индивидуальном растворе электролита сенсор преимущественно чувствителен к одному компоненту (сорту ионов). Однако в индивидуальных растворах органических электролитов потенциал определяющими ионами для ПД-сенсора являются как органические ионы, так и продукты диссоциации воды (ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) [92]. Поэтому для количественной оценки перекрестной чувствительности отклика ПД-сенсора в водных растворах органических электролитов могут быть использованы значения коэффициентов многомерных градуировочных уравнений [92].



Построение многомерных градуировок позволяет оценить как индивидуальное, так и совместное влияние компонентов раствора на отклик сенсора, в том числе изменение соотношения вкладов определяемых и мешающих компонентов. Поэтому такой подход может быть использован при выборе электродноактивного материала для ПД-сенсора [92]. В работе [95] такой подход позволил оценить влияние концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и ионов витаминов В1, В6, РР в водных растворах, что позволило выбрать мембраны для ПД-сенсоров с наименьшей чувствительностью к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  и наибольшей чувствительностью к определяемым ионам витаминов.

#### **1.4. Методы определения лекарственных веществ в водных растворах**

Для количественного определения местных анестетиков в многокомпонентных системах широкое применение нашли такие методы аналитической химии, как титриметрия [96-98], хроматография [99-104], фотометрия [105-108], спектрофотометрия [109, 110], вольтамперометрия [111, 112], электрохимические методы анализа [37, 39, 113-118].

Применение хроматографии (ВЭЖХ в условиях обращено-фазовой хроматографии [99], экстрационно-хроматографические методы [100-103], хроматография в тонком слое [104] и др.) для определения местных анестетиков основано на использовании сорбентов или смесей растворителей специально подобранных для каждой системы. Применение этих методов обеспечивает определение местных анестетиков с относительной погрешностью 10% и пределом обнаружения 0,02 мкг/л [103]. Однако, недостатками ВЭЖХ является необходимость предварительного отделения некоторых вспомогательных веществ, которые быстро выводят из действия хроматографические колонки; ограничения при определении многокомпонентных лекарственных препаратов, содержащих компоненты в

макро- и микроколичествах, а также высокая стоимость оборудования, расходных материалов и высокие требования к квалификации персонала.

В [109, 110] разработаны методики спектрофотометрического определения лекарственных веществ (новокаин и новокаинамид, новокаин и анестезин) в объектах окружающей среды, фармацевтических препаратах и биологических жидкостях, отличающиеся низким пределом обнаружения, простотой и хорошей воспроизводимостью результатов. Основными недостатками этих методов является узкий диапазон определяемых концентраций ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$  М).

Особый интерес для анализа водных растворов новокаина и лидокаина, являющихся органическими электролитами, представляет разработка электрохимических методов, в частности потенциометрических сенсоров. Преимуществами электрохимических методов анализа являются высокая чувствительность, низкий предел обнаружения, широкий круг анализируемых объектов, относительная простота и невысокая стоимость оборудования [119-121]. Среди электрохимических методов анализа наибольшее распространение получили амперометрические и потенциометрические сенсоры. Селективность амперометрического сенсора определяется поверхностью материала электрода и величиной потенциала, при котором происходят электрохимические реакции с участием анализируемого компонента [117, 121]. Для амперометрических сенсоров характерны следующие недостатки: в доступной области потенциалов не все вещества электрохимически активны; многие вещества реагируют на электродах при крайне положительных или отрицательных потенциалах.

В качестве потенциометрических сенсоров используют ИСЭ. Известен ряд работ, посвященный определению катионов [113, 114] и анионов [115, 116] лекарственных веществ в водных средах. Авторами [113, 114] был разработан ИСЭ, селективный к катионам новокаина, лидокаина, димедрола и папаверина, на основе ионных ассоциатов. Мембраны синтезировали из тетрафенилбората с ионными ассоциатами лекарственных веществ с использованием различных растворителей. Недостатком данных ИСЭ является малый срок эксплуатации,

кроме того время отклика сенсора зависит от концентрации лекарственного вещества и увеличивается с разбавлением растворов. К тому же использование этих мембран не позволяет различать лекарственные вещества (новокаин, лидокаин, димедрол, папаверин) между собой. В работе [116] предложены полимерные композиции на основе ионной жидкости – триэтиламмонио-клозо-додекабората тетрадециламмония в качестве основного компонента мембран потенциометрических сенсоров для определения анионов.

В работах [37, 39, 118] разработаны потенциометрические мультисенсорные системы с ПД-сенсорами, позволяющие проводить количественное определение гидрохлоридов новокаина и лидокаина и неорганических ионов при их совместном присутствии в водных растворах. Однако эти мультисенсорные системы не учитывали влияние концентрации ионов гидроксония на отклик ПД-сенсоров. Для варьирования чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК к органическим и неорганическим ионам изменяли ионно-молекулярный состав мембран за счет изменения их влагоемкости и обменной емкости.

Анализ литературных данных позволяет отметить малое количество методов определения органических соединений в анионных формах, в частности анионов пировиноградной кислоты [122-126] и серосодержащих соединений [127-133]. Хроматографические методы анализа чаще всего используются для определения пировиноградной кислоты в сыворотке крови, спинномозговой жидкости и слюне [124-126]. Широкому применению метода вольтамперометрии [130-133] для анализа серосодержащих соединений препятствует использование токсичных соединений ртути, использование дорогостоящих соединений рутения для модифицирования поверхности индикаторного электрода [131-133], а также длительность, трудоемкость, низкая селективность [133].

Таким образом, необходимым является разработка потенциометрических сенсоров для определения катионов новокаина и лидокаина, анионов пировиноградной кислоты, гидросульфид-анионов в многокомпонентных

водных растворах. Практическая необходимость разработки таких методов связана с необходимостью выполнения серийных анализов при контроле качества готовой продукции и на стадиях производства фармацевтических препаратов, а также для установления соответствия требованиям ПДК ( $0 \text{ М}$  [134] и  $2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  [135-137]) в фармацевтических формах и промышленно-бытовых стоках [138].

## ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ литературных данных показал, что наиболее эффективным способом варьирования электрохимических свойств перфторированных сульфокатионообменных мембран является их модификация наночастицами неорганических соединений. Отмечено появление в последнее время работ, посвященных использованию данных модифицированных мембран в качестве электродноактивных материалов для электрохимических сенсоров. Отмечено, что упорядоченная структура и наноразмеры пор и каналов перфторированных сульфокатионообменных мембран обеспечивают высокую чувствительность ПД-сенсоров к органическим и неорганическим ионам в водных растворах. Поэтому первой задачей стало исследование влияние модификации перфторированных мембран наночастицами  $ZrO_2$  на чувствительность ПД-сенсоров к органическим и неорганическим ионам при различных рН исследуемых растворов.

Анализ работ, посвященных принципам организации потенциометрических мультисенсорных систем, показал, что для повышения точности определения ионов в многокомпонентных растворах необходимо использовать сенсоры, обладающие перекрестной чувствительностью. Отмечена необходимость учета влияния на отклик ПД-сенсоров не только концентрации определяемых органических и неорганических ионов, но и ионов гидроксония. Поэтому второй задачей стало исследование перекрестной чувствительности ПД-сенсоров на основе модифицированных перфторированных мембран с различной концентрацией наночастиц  $ZrO_2$  к катионам новокаина, лидокаина и гидроксония, совместно присутствующим в водных растворах, а также в присутствии ионов калия при  $pH < 7$ .

Анализ литературных данных показал малочисленность потенциометрических сенсоров для определения органических анионов. Поэтому третьей задачей стало выявление чувствительности ПД-сенсоров к анионам в щелочных растворах путем использования модифицированных

наночастицами  $ZrO_2$  перфторированных мембран, а также исследование перекрестной чувствительности ПД-сенсоров к катионам ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) и анионам ( $CH_3COO^-$ ,  $HS^-$  и  $OH^-$ ) в полиионных растворах.

Анализ литературных данных выявил недостатки известных методов определения лекарственных веществ в водных средах, а также отсутствие методик определения некоторых лекарственных веществ (новокаина, лидокаина, пировиноградной кислоты) в многокомпонентных растворах. Поэтому следующей задачей стала разработка мультисенсорных систем с ПД-сенсорами для совместного определения катионов новокаина, лидокаина, калия в водных растворах при  $pH < 7$ , а также для совместного определения анионов пировиноградной кислоты, гидросульфид-анионов, катионов калия и аммония в водных растворах при  $pH > 7$ .

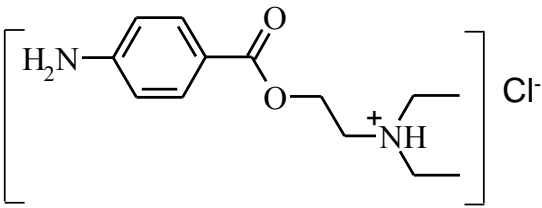
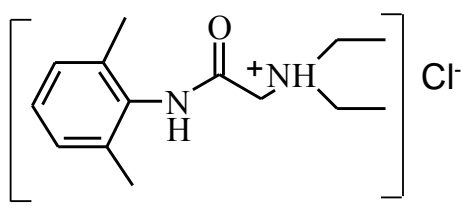
## Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Физико-химические свойства новокаина, лидокаина и их водных растворов

В качестве объектов исследования выбраны гидрохлорид новокаина (NovHCl, гидрохлорид  $\beta$ -диэтиламиноэтиловый эфир пара-аминобензойной кислоты) и гидрохлорид лидокаина (LidHCl, гидрохлорид  $\beta$ -диэтиламино-2,6-диметилацетанилида). Молекулы новокаина и лидокаина состоят из липофильного ароматического бензольного кольца, гидрофильного третичного амина и соединяющей их цепочки. По типу химической связи между этой цепочкой и ароматическим кольцом новокаин относится к эфирным, а лидокаин – к амидным соединениям [139-141]. NovHCl и LidHCl широко применяются в медицине, косметологии и ветеринарии в качестве местных анестетиков. Максимально допустимая суточная доза новокаина и лидокаина составляет 10 мг/кг и 3 мг/кг, соответственно [101]. При индивидуальной непереносимости даже терапевтические дозы препаратов могут вызывать негативные последствия [142, 143]. При повышенных концентрациях новокаина и лидокаина в крови развиваются токсические эффекты, проявляющиеся в виде системных (воздействие на ЦНС и кардиотоксичность) и локальных токсических реакций (прямое нейротоксическое воздействие) [141, 142]. Значение ПДК новокаина и лидокаина составляет  $2 \cdot 10^{-5}$  М [143, 144].

Некоторые физико-химические характеристики новокаина и лидокаина представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства гидрохлоридов новокаина и лидокаина [139, 145]

Номенклатура	Новокаин гидрохлорид	Лидокаин гидрохлорид
Обозначение	NovHCl	LidHCl
Структурная формула		
Молярная масса, г/моль	272,5	270,5
pK <sub>1</sub> (-N <sup>+</sup> H)	8,9	7,7
pK <sub>2</sub> (-N <sup>+</sup> H)	-	-

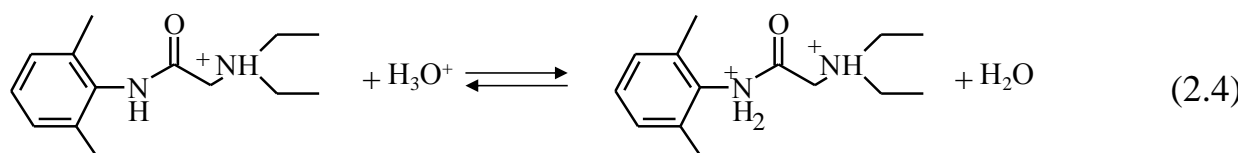
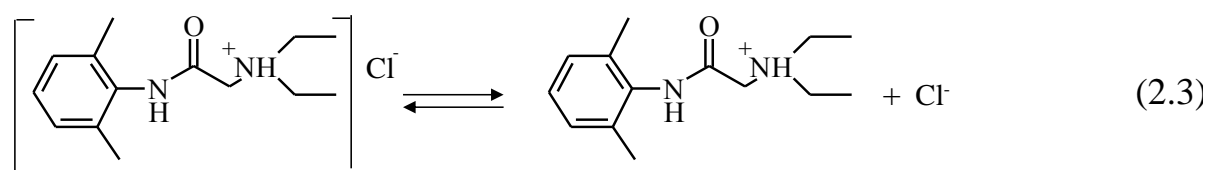
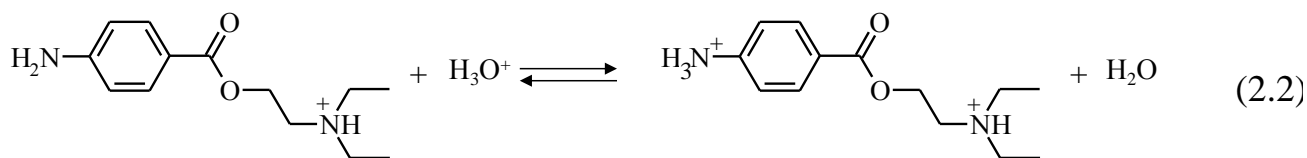
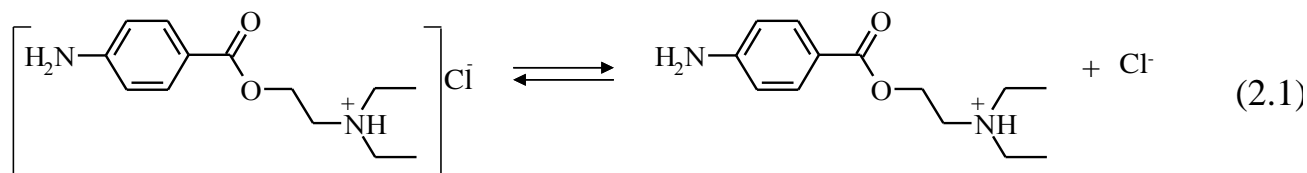
На основании литературных данных [146, 147] по длинам связи (без учета углов) рассчитаны длина и линейные размеры молекул новокаина гидрохлорида и лидокаина гидрохлорида. Для новокаина гидрохлорида длина и линейные размеры молекулы составили  $\approx 1,7$  нм и  $\approx 5,3$  нм. Для лидокаина гидрохлорида -  $\approx 1,2$  нм и  $\approx 4,8$  нм. Усредненные значения длин связи (N-H, C-H, C-C, C-N, C-O, C=O, O-H), используемые при расчете линейных размеров молекул представлены в таблице 1 Приложения. Длина бензольного кольца<sup>3</sup> рассчитывалась по разнице длин групп (C-C, C-O, O-H) в радикале молекулы тирозина [148].

Исследуемыми растворами были NovHCl, LidHCl, NovHCl+LidHCl, NovHCl+KCl, LidHCl+KCl. Индивидуальные концентрации компонентов в растворах варьировались от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $5,0 \cdot 10^{-2}$  М. Экспериментально определенные значения pH растворов NovHCl, LidHCl, NovHCl+LidHCl, NovHCl+KCl, LidHCl+KCl в области исследуемых концентраций составляли  $(4,31-5,91) \pm 0,05$ ,  $(4,79-5,76) \pm 0,05$ ,  $(4,05-6,09) \pm 0,05$ ,  $(4,26-5,40) \pm 0,05$ ,  $(5,27-6,18) \pm 0,05$  соответственно (таблицы 2, 3 Приложения).

<sup>3</sup> Пример расчета длин связи в бензольном кольце представлен на Рисунке 2 Приложения [146].



При  $\text{pH} < 7$  ионно-молекулярный состав растворов, содержащих  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$  определяется равновесиями (2.1), (2.2) и (2.3), (2.4) соответственно [139, 142 ]:



Ионный состав индивидуальных растворов  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$  рассчитывали с учетом значений констант диссоциации и уравнения материального баланса. Значение константы диссоциации функциональной аминогруппы ( $\text{pK}_2$ ) новокаина и лидокаина считали близкой по величине значению константе диссоциации аминогруппы в бензольном кольце ( $\text{pK}_2=9,36$  [144]). Ионный состав многокомпонентных растворов  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ ,  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ ,  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  рассчитывали на основании экспериментальных значений  $\text{pH}$  с помощью уравнений электронейтральности и материального баланса. Степень диссоциации солей  $\text{NovHCl}$ ,  $\text{LidHCl}$  по уравнениям (2.1), (2.3) в растворах ( $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ ,  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  и  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$ ) принимали равной единице, т.к. концентрации исследуемых растворов не превышали  $5,0 \cdot 10^{-2}$  М. Равновесные концентрации ионов в растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ ,  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  и  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  будут определяться выражениями (2.5)–(2.8), (2.9)–(2.12) и (2.13–2.16), соответственно.

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = 10^{-pH}; \end{array} \right. \quad (2.5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [Cl^-] = C_{NovHCl}; \end{array} \right. \quad (2.6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C = [NovH^+] + [NovH_2^{2+}] + [LidH^+] + [LidH_2^{2+}]; \end{array} \right. \quad (2.7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [NovH^+] + 0,5 \cdot [NovH_2^{2+}] + [LidH^+] + 0,5 \cdot [LidH_2^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]; \end{array} \right. \quad (2.8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = 10^{-pH}; \end{array} \right. \quad (2.9)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [Cl^-] = C_{NovHCl}; \end{array} \right. \quad (2.10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{NovHCl} = [NovH^+] + [NovH_2^{2+}]; \end{array} \right. \quad (2.11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [NovH^+] + 0,5 \cdot [NovH_2^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]; \end{array} \right. \quad (2.12)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = 10^{-pH}; \end{array} \right. \quad (2.13)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [Cl^-] = C_{LidHCl}; \end{array} \right. \quad (2.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{LidHCl} = [LidH^+] + [LidH_2^{2+}]; \end{array} \right. \quad (2.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [LidH^+] + 0,5 \cdot [LidH_2^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]; \end{array} \right. \quad (2.16)$$

где  $C_{NovHCl}$ ,  $C_{LidHCl}$  – аналитические концентрации новокаина гидрохлорида и лидокаина гидрохлорида, (М);

$[H_3O^+]$ ,  $[NovH^+]$ ,  $[NovH_2^{2+}]$ ,  $[LidH^+]$ ,  $[LidH_2^{2+}]$  – равновесные концентрации ионов гидроксония, катионов новокаина и лидокаина в водных растворах, (М).

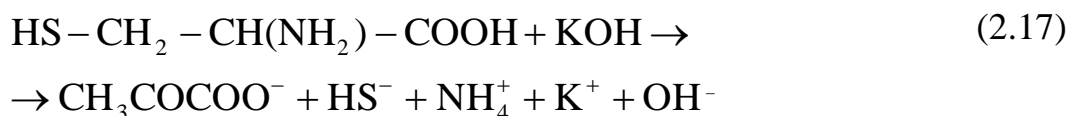
Результаты расчётов концентраций ионов в исследуемых растворах представлены в таблицах 2 и 3 Приложения. Согласно полученным данным, в индивидуальных и многокомпонентных растворах новокаин и лидокаин находятся преимущественно в формах однозарядных катионов (таблицы 2, 3 Приложения).

## 2.2 Физико-химические свойства щелочных растворов, содержащих ионы $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ , $\text{HS}^-$ , $\text{K}^+$ и $\text{NH}_4^+$

Выбор в качестве объектов исследования водных растворов, содержащих одновременно ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , обусловлен постоянно растущими объемами отходов при производстве и использовании углеводородного сырья, содержащих одновременно органические и серосодержащие ионы, образующиеся в результате щелочной очистки нефти [138, 149]. Кроме того, пировиноградная кислота и сульфиды широко используются в медицине (для детоксикации при отравлении тяжелыми металлами, при радиационном заражении, в качестве индикаторов онкологических заболеваний) и в пищевой промышленности (антиоксиданты и ароматизаторы мясных продуктов) [150].

В качестве исходных реагентов для получения растворов, содержащих ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , использовали аминокислоту цистеин<sup>4</sup> ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -тиопропионовая кислота; 2-амино-3-сульфанилпропановая кислота [141, 151]) и гидроксид калия. Концентрацию исходных реагентов варьировали от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М. Значения pH исследуемых растворов составляли от  $8,22 \pm 0,05$  до  $10,50 \pm 0,05$ .

Согласно литературным данным [152] цистеин в щелочной среде полностью разлагается в соответствие с уравнением реакции (2.17):



Поэтому с учетом уравнений электронейтральности и материального баланса концентрации ионов в исследуемых растворах определяются выражениями (2.18)–(2.22).

<sup>4</sup> Диаграмма распределения ионных форм цистеина в зависимости от pH представлена на рисунке 3 Приложения.

$$\begin{cases} [OH^-] = 10^{-pOH}; & (2.18) \\ [CH_3COCOO^-] = [HS^-] = [NH_4^+] = C_{Cys}; & (2.19) \\ [K^+] = C_{KOH}; & (2.20) \\ C = [CH_3COCOO^-] + [HS^-] + [NH_4^+] + [K^+]; & (2.21) \\ [CH_3COCOO^-] + [HS^-] + [OH^-] = [NH_4^+] + [K^+] & (2.22) \end{cases}$$

где  $C_{Cys}$ ,  $C_{KOH}$  – аналитические концентрации цистеина и гидроксида калия, (М);  $[OH^-]$ ,  $[CH_3COCOO^-]$ ,  $[HS^-]$ ,  $[NH_4^+]$ ,  $[K^+]$  – равновесные концентрации ионов гидроксила, анионов пировиноградной кислоты, гидросульфид-анионов, катионов аммония и калия в водных растворах, (М).

Значения концентраций ионов в исследуемых растворах, рассчитанные на основании экспериментальных значений рН и с учетом уравнений (2.18)-(2.22), представлены в таблице 4 Приложения. Согласно полученным данным, ионный состав растворов представлен аннонами ( $C_{CH_3COCOO^-} = 1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$  М,  $C_{HS^-} = 1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$  М,  $C_{OH^-} = 1,7 \cdot 10^{-6} - 3,2 \cdot 10^{-4}$  М (таблица 4 Приложения)) и катионами ( $C_{NH_4^+} = 1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$  М,  $C_{K^+} = 5,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$  М (таблица 4 Приложения)).

Контроль стабильности соответствующих растворов проводили потенциометрически. Показано, что в течение 48 ч значения рН и отклика S-CЭ в исследуемых растворах изменяются в пределах ошибки (рисунки 4, 5 Приложения).

Длина и линейные размеры аниона пировиноградной кислоты, рассчитанные на основании литературных данных по длинам связи (таблица 1 Приложения) без учета углов [146, 147], составили  $\approx 0,64$  нм и  $\approx 1,075$  нм соответственно.

### 2.3 Физико-химические характеристики исходных и модифицированных образцов перфторированных сульфокатионообменных мембран

В качестве электродноактивного материала ПД-сенсоров использовали перфторированные сульфокатионообменные мембраны Nafion и МФ-4СК в К-форме, немодифицированные и модифицированные по длине образца наночастицами гидратированного оксида циркония (IV). Образцы мембран предоставлены сектором ионного переноса ИОНХ РАН (зав. сектором – чл.-корр. РАН, проф. Ярославцев А.Б.)

Один конец мембраны был модифицирован наночастицами гидратированного  $ZrO_2$ , другой – представлял собой исходную, немодифицированную мембрану [10]. Концентрации наночастиц  $ZrO_2$  в модифицированном конце мембраны составляли: 2.0, 2.4, 2.7, 2.8 мас. % для Nafion и 5.0 мас. % для МФ-4СК. В таких мембранах форма и размер пор (5-7 нм) и каналов ( $\approx 1$  нм) и, соответственно, их сорбционно-обменные свойства зависят от концентрации наночастиц  $ZrO_2$  и от ионно-молекулярного состава исследуемых растворов [10, 34]. По данным ПЭМ, в матрице модифицированных мембран содержатся наночастицы размером 2-7 нм (рисунок 6 Приложения)<sup>5</sup>.

Необходимость использования мембран, один конец которых модифицирован наночастицами  $ZrO_2$ , связано с особенностями организации электрохимической цепи ПД-сенсора (см. пункт 1.3), в соответствии с которым раствор сравнения ПД-сенсора и раствор в фазе мембраны вблизи границы с раствором сравнения должны быть близки по составу [87].

Некоторые физико-химические характеристики ионообменных мембран представлены в таблице 2.2.

---

<sup>5</sup> Эксперименты по определению концентрации  $ZrO_2$  в образцах, обменной емкости и влагосодержания, а также анализ микроструктуры модифицированных мембран выполнены Е.Ю. Сафроновой в ИОНХ РАН.

Таблица 2.2 – Физико-химические характеристики перфторированных сульфокатионообменных мембран [16, 88, 153]

Мембрана ПД-сенсора	МФ-4СК	Nafion
Строение элементарного звена	$\left[ \left( \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)_x - \left( \text{CF}_2 - \underset{\left( \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)_2}{\text{CF}} \right)_y \right]$ $\text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{SO}_3^- \text{X}^+$ <p>где X<sup>+</sup> - катион калия</p>	
Ионообменная матрица	гидрофобная, гомогенная	
Ионообменная группа	кислотная гидрофильная (SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	
Обменная емкость (ОЕ), мг-экв/г мембраны <sup>3</sup>	0,90	1,00
Влагосодержание <sup>3</sup> , %	16,1	22,3
Толщина <sup>3</sup> , мкм	90-110	140-150

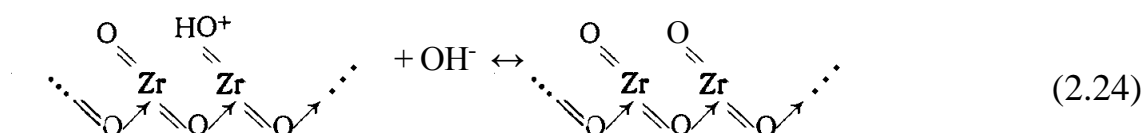
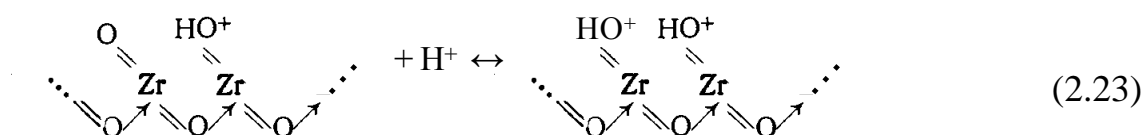
#### 2.4. Физико-химические характеристики оксида циркония (IV)

Оксид циркония (IV) – амфотерный оксид, который в гидратированном состоянии не образует гидратов со строгим стехиометрическим соотношением, количество связанной воды меняется непрерывно в зависимости от влажности среды [154]. Это подтверждается тем, что при медленном нагревании гидратированного ZrO<sub>2</sub> обезвоживание, происходящее в широком интервале температур, сопровождается непрерывным уменьшением давления пара над осадком [154]. При этом количество молекул воды, приходящихся на один атом циркония, также непрерывно уменьшается [154]. Кристаллическую структуру гидратированного ZrO<sub>2</sub> составляют фрагменты, связанные между собой донорно-акцепторной связью, как показано в таблице 2.3 [154].

Таблица 2.3 – Физико-химические свойства оксида циркония (IV) [154]

Номенклатура	Оксид циркония (IV)
Кристаллическая решетка гидратированного $ZrO_2$	
Брутто формула гидратированного $ZrO_2$	$ZrO_{2-n}(OH)_n(H_2O)_m$
Молярная масса, г/моль	141,24
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	5,6
$t_{пл}$ , °C	2690

Поскольку  $ZrO_2$  относится к классу амфотерных оксидов, то в зависимости от pH среды он проявляет основные или кислотные свойства. В кислой среде происходит протонирование оксида по реакции (2.23), а в щелочной среде – депротонирование по реакции (2.24).



Сорбционно-обменные свойства гидратированного  $ZrO_2$  влияют на физико-химические характеристики перфторированных мембран, при использовании его в качестве допанта. ОЕ модифицированных мембран остается на том же уровне или слегка понижается<sup>6</sup>. Влагосодержание при этом

<sup>6</sup> Эксперименты по определению концентрации  $ZrO_2$  в образцах, обменной емкости (ОЕ, мг-экв/г) и влагосодержания (%) выполнены Е.Ю. Сафроновой в ИОНХ РАН.

уменьшается относительно исходной мембраны (для материалов на основе МФ-4СК – с 16,1 до 15,0%, Nafion – с 22,3 до 16,1%)<sup>4</sup>. Протонная проводимость для модифицированных мембран превышает таковую для исходных мембран во всем интервале температур [10, 34]. Энергия активации проводимости также несколько повышается: от 10-12 кДж/моль для модифицированных мембран до  $13,7 \pm 0,2$  для исходных мембран [10, 34].

Кроме того, внедрение частиц  $ZrO_2$  в матрицу мембраны приводит к уменьшению диффузионной проницаемости мембран<sup>7</sup>, то есть к уменьшению скорости переноса анионов (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Коэффициенты диффузионной проницаемости ( $P$ ,  $cm^2/c$ )<sup>5</sup>

Диффундирующий раствор	Nafion	Nafion+ $ZrO_2$ (2 цикла)
0,1 М $C_2O_4K_2-H_2O$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
0,1 М $C_2O_4H_2-H_2O$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
0,018 М $NovHCl-H_2O$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$

Модификация наночастицами  $ZrO_2$  также приводит к улучшению селективности по сравнению с исходной мембраной. Например, для Nafion  $t^-$  (0,1 М  $C_2O_4K_2$ )=0,15, а для модифицированной мембраны Nafion  $t^-$  (0,1 М  $C_2O_4K_2$ )=0,085. При этом увеличение селективности для МФ-4СК меньше, чем для Nafion<sup>5</sup>.

---

<sup>7</sup> Эксперименты и обсуждение результатов определения диффузионной проницаемости и селективности мембран выполнены Е.Ю. Сафроновой в ИОНХ РАН.



## 2.5. Подготовка ионообменных мембран и растворов к работе

Исходными образцами были модифицированные наночастицами  $ZrO_2$  мембраны Nafion и МФ-4СК в Н-форме. Для получения образцов в К-форме образцы выдерживали в 2 М растворе  $KCl$  при постоянном перемешивании в течение 48 часов с последующей промывкой в дистиллированной воде для избавления от  $Cl^-$  - ионов. Для регенерации мембран после контакта с органическими электролитами образцы мембран выдерживали в 30% растворе  $HCl$  в течение 2 суток. Хранили образцы мембран в 0,1 М  $KCl$ . Перед потенциометрическими измерениями мембраны в К-форме отмывали в дистиллированной воде в течение 30 минут при перемешивании.

Растворы готовили последовательным разбавлением исходных растворов. Исходными растворами являлись 0,1 М растворы  $KCl$ ,  $KOH$ , приготовленные из фиксанала (ч.д.а.). Исходными растворами лекарственных веществ  $NovHCl$  и  $LidHCl$  являлись соответственно 0,72 М и 0,37 М растворы фармакопейной чистоты. Исходные растворы цистеина готовили из сухого вещества (х.ч.) по навеске с точностью 0,0002 г. Растворы готовили на дистиллированной воде с сопротивлением 0,35 МОм.

## 2.6 Электрохимические ячейки для градуировки ПД-сенсоров в индивидуальных растворах электролитов

Электрохимическая ячейка для градуировки ПД-сенсоров в растворах  $NovHCl$  и  $LidHCl$  включала ПД-сенсор на основе исходных или модифицированных мембран МФ-4СК (или Nafion) в К-форме (I), стеклянный электрод для измерения рН (II), хлоридсеребряный электрод сравнения (III) и многоканальный потенциометр (V) (рисунок 2.1). Измерение потенциалов сенсоров (I, II) осуществляли относительно общего электрода сравнения (III) с помощью многоканального потенциометра (V). В работе использовали электроды марок ЭЛС-43-07, ЭВЛ-1М3.1.

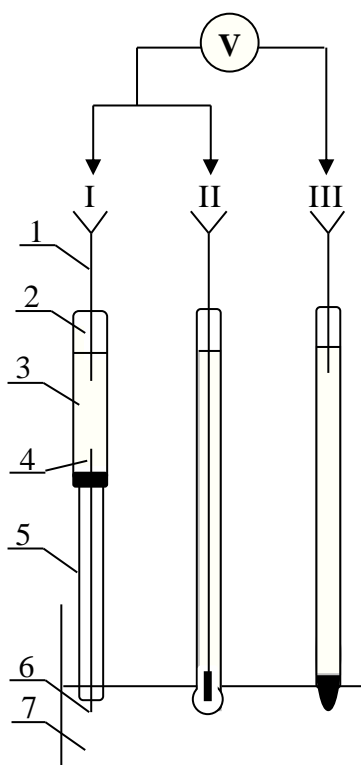
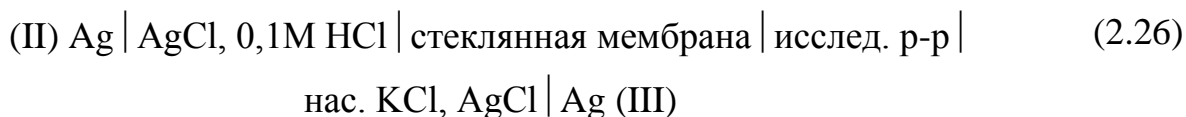
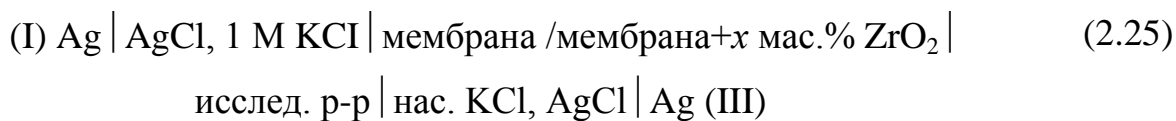


Рисунок 2.1 – Схема электрохимической ячейки для градуировки ПД-сенсоров в растворах  $\text{NovHCl}$ ,  $\text{LidHCl}$ : I – ПД-сенсор; II – хлоридсеребряный электрод; III – рН стеклянный электрод; V – многоканальный потенциометр; 1 – внутренний электрод сравнения ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) ПД-сенсора; 2, 5 – пластиковые корпуса объемами 5 и  $0,5 \text{ см}^3$  соответственно; 3 – внутренний раствор сравнения ПД-сенсора; 4, 6 – концы мембраны, контактирующие с раствором сравнения ПД-сенсора и исследуемым раствором; 7 – исследуемый раствор.

Электрохимические цепи для определения откликов ПД-сенсора и стеклянного электрода описываются выражениями:



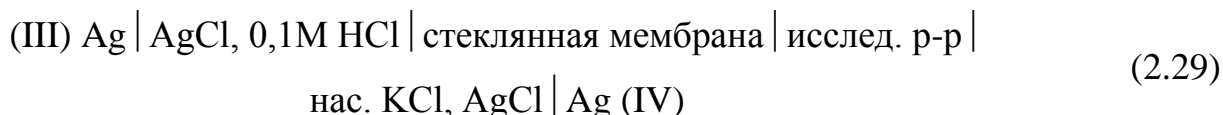
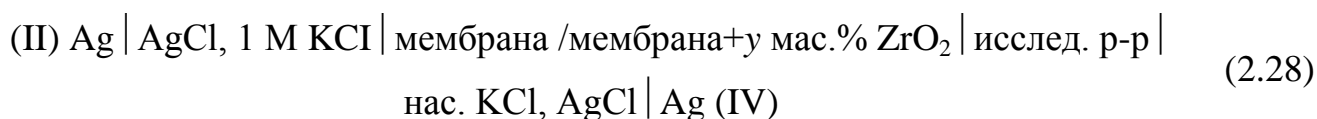
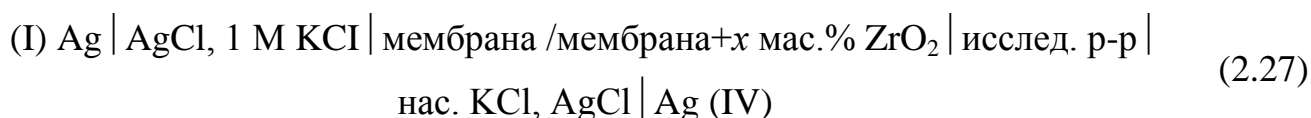
где  $x$  - массовое содержание  $\text{ZrO}_2$  в мембране.

Экспериментально показано, что в индивидуальных растворах  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$  значение отклика ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран МФ-4СК и Nafion устанавливается в течение 10-15 минут (время установления квазиравновесия (рисунок 7 Приложения)).

## 2.7 Электрохимические ячейки для градуировки ПД-сенсоров и определения компонентов в многокомпонентных растворах электролитов

Схемы электрохимических ячеек для градуировки ПД-сенсоров и определения компонентов в растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ ,  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ ,  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$ , а также в растворах, содержащих ионы  $\text{CH}_3\text{COCO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , представлены на рисунке 2.2. Массивы мультисенсорных систем включали два ПД-сенсора (I, II), стеклянный электрод для контроля pH (III), хлоридсеребряный электрод сравнения (IV). Измерение потенциалов сенсоров (I, II, III) осуществляли относительно общего электрода сравнения (IV) с помощью многоканального потенциометра (V).

Электрохимические цепи для определения откликов массива сенсоров описываются выражениями (2.27), (2.28), (2.29), соответственно.



где  $x$ ,  $y$  – массовое содержание допанта в мембране,  $x \neq y$ .

Экспериментально показано, что в исследуемых растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ ,  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ ,  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  значение отклика ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран устанавливается в течение 5-14 минут (рисунок 8 Приложения). В растворах, содержащих ионы  $\text{CH}_3\text{COCO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  значение отклика ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран устанавливается в течение 5-15 минут (рисунок 9 Приложения).

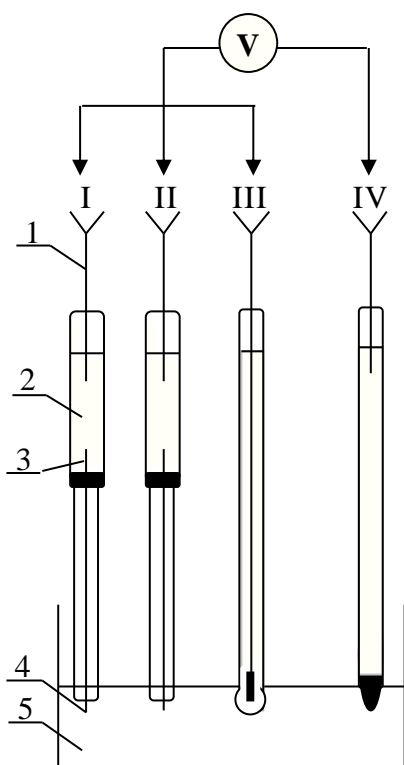


Рисунок 2.2 – Схема электрохимической ячейки для анализа многокомпонентных водных растворов: I, II – ПД-сенсоры; III – стеклянный электрод для измерения pH; IV – хлоридсеребряный электрод сравнения; V – многоканальный потенциометр; 1 – внутренний электрод сравнения Ag/AgCl; 2 – внутренний раствор сравнения 1М KCl; 3, 4 – немодифицированный и модифицированный концы мембраны, контактирующие с раствором сравнения ПД-сенсора и исследуемым раствором, соответственно; 5 – исследуемый раствор.

## 2.8 Аппаратура и автоматизация потенциметрических измерений

Для одновременного измерения откликов ПД-сенсоров и стеклянного электрода использовали многоканальный потенциометр с входными буферами с высоким входным сопротивлением ( $\approx 10^{12}$  Ом) и низкими входными токами ( $\leq 4 \cdot 10^{-12}$  А) [92, 155]. Низкое значение входных токов измерительного устройства позволяет пренебречь их влиянием на измерения ЭДС. Кроме того, измерительный вход защищён от электростатических разрядов [92, 155]. Для борьбы с помехами используются активные фильтры нижних частот (ФНЧ) с частотами среза порядка 1 Гц. Измерение отфильтрованных напряжений осуществляется 12-разрядным аналого-цифровым преобразователем (АЦП) с 11 каналами и последовательным интерфейсом SPI в диапазоне от  $-2,048$  до  $2,047$  В, которое формируется специализированной микросхемой с точностью  $\pm 0,02\%$  [92]. Блок-схема многоканального потенциометра представлена на рисунке 2.3.

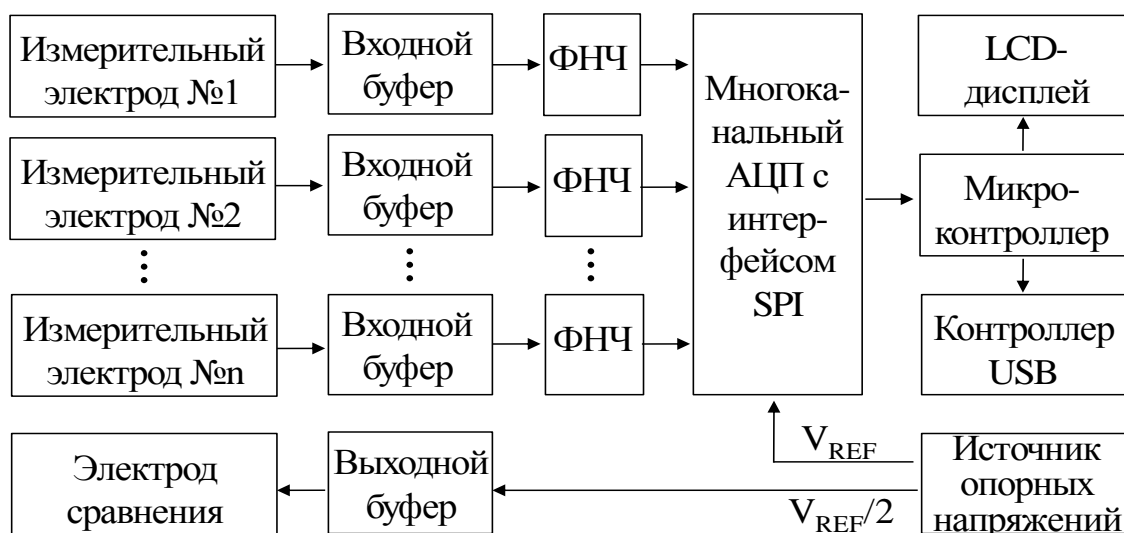


Рисунок 2.3– Блок-схема многоканального потенциометра [92, 155]

Известно, что одновременные измерения и обработка откликов сенсоров при их градуировке и определения концентраций ионов в многокомпонентных растворах позволяет снизить время и трудоемкость анализа, а также снижает накопление ошибок [92]. Поэтому для градуировки ПД-сенсоров и определения концентраций компонентов в полиионных растворах, в [156] была разработана специализированная компьютерная программа. Диалоговые окна программы изображены на рисунке 10 Приложения. В программе задаются параметры электрохимической системы, для которой осуществляется градуировка ПД-сенсоров: количество определяемых компонентов в растворе, значения отрицательного логарифма концентраций определяемых компонентов в растворе, количество сенсоров в массиве и их номера каналов измерительной установки (рисунок 10, а Приложения). Программа формирует план эксперимента в виде таблицы, представленной на рисунке 10, б Приложения. Пользователь погружает электроды в раствор для градуировки, дожидается установления напряжений на электродах, нажимает кнопку «измерить напряжения» и измеренные напряжения для каждого сенсора заносятся в соответствующую ячейку таблицы. На экране отображается таблица для одного из сенсоров. Для просмотра результатов измерений можно переключаться между таблицами (рисунок 10, б Приложения), выбирая интересующий сенсор.

После заполнения таблицы экспериментальными данными можно, нажатием кнопки «градуировка», сгенерировать файл программы Excel пакета Microsoft Office, в котором будут представлены входные данные, алгоритм многомерной градуировки, промежуточные результаты расчётов и набор рассчитанных коэффициентов градуировочных уравнений ПД-сенсоров. Помимо градуировки ПД-сенсоров предусмотрено решение обратной задачи: по найденным градуировкам и измеренным напряжениям сенсоров в исследуемом растворе можно определить концентрации компонентов раствора. Для этого, нажатием клавиши «получить напряжение для введено-найдено», измеряются напряжения сенсоров в исследуемом растворе, которые автоматически или вручную вводятся на дополнительную страницу в Excel-файле с алгоритмом для расчета концентраций компонентов.

Для автоматизации хронопотенциометрических измерений использовали специализированную компьютерную программу (рисунок 10, в Приложения). Программа для автоматизации хронопотенциометрических измерений фиксирует значения измеренных напряжений для всех ПД-сенсоров с частотой 2 измерения за 1 секунду. По завершении времени эксперимента генерируется файл-Excel, в котором входные данные представлены в виде таблицы, включающей столбец со значениями времени измерения и 11 столбцов (количество каналов многоканального потенциометра) со значениями напряжений для каждого сенсора [92, 155,156].

## 2.9 Методики оценки метрологических характеристик ПД-сенсоров

Для оценки неопределенности рассчитывали доверительный интервал ( $\Delta x$ ) (2.30) и относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) (2.31) определения среднего значения концентрации [157].

$$\Delta x = \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (2.30)$$

$$s_r = S / \bar{C}_{\text{эсп}} \quad (2.31)$$

где  $S$  – стандартное отклонение определения среднего значения концентрации,  $n$  – объем выборки,  $\bar{C}_{\text{эксп}}$  – среднее значение концентрации, определенное с помощью системы градуировочных уравнений на основании экспериментальных значений откликов сенсоров в исследуемых растворах,  $t_{p,f}$  – табличное значение  $t$ -критерия при заданных значениях доверительной вероятности  $p$  и числе степеней свободы  $f=n-1$ .

За предел обнаружения ( $C_{\text{мин}}$ ) принимается концентрация определяемого иона, при которой аналитический сигнал ИСЭ превышает фоновый на величину, равную утроенному стандартному отклонению фонового сигнала [158, 159]. За предел определения ( $C_{\text{опр.}}$ ) принимается минимальная концентрация вещества, при которой сигнал аналита статистически значимо отличается от фонового [158, 159]. Оценку проводили для индивидуальных растворов с использованием формул:

$$C_{\text{мин}} = \frac{3s^{\text{фон}}}{\Delta\varphi_{\text{D}}^{\text{фон}} - \Delta\varphi_{\text{D}}^{\text{исслед}}} \cdot C^{\text{исслед}} \quad (2.32)$$

где  $\Delta\varphi_{\text{D}}^{\text{исслед}}$  – отклик ПД-сенсора в исследуемом растворе с минимальной концентрацией электролита  $M$ , мВ;  $\Delta\varphi_{\text{D}}^{\text{фон}}$  – отклик ПД-сенсора в дистиллированной воде  $M$ , мВ;  $s^{\text{фон}}$  – стандартное отклонение фонового сигнала, мВ,  $C^{\text{исслед}}$  – минимальная исследуемая концентрация электролита,  $M$ .

$$C_{\text{опр.}} = 10 \frac{s^{\text{фон}}}{S} \quad (2.33)$$

где  $s^{\text{фон}}$  – стандартное отклонение фонового сигнала, мВ,  $S$  – чувствительность ПД-сенсора к ионам в многокомпонентных растворах, мВ;

Для многокомпонентных растворов методики для оценки пределов обнаружения и определения отсутствуют [158, 159].

Относительную погрешность определения концентрации ионов ( $\Delta C/C$ ), рассчитанную как отношение разности ( $\Delta C = C_{\text{опр.}} - C_{\text{ист.}}$ ) определенной и введенной концентраций к введенной концентрации ( $C_{\text{ист.}}$ ), оценивали с помощью метода «введено-найдено» и использовали для оценки правильности определения.

## 2.10 Планирование эксперимента. Алгоритмы анализа многомерных данных

Аналитической задачей разрабатываемых мультисенсорных систем является количественное определение концентраций ионов многокомпонентных растворов. Поэтому для градуировки перекрестно чувствительных ПД-сенсоров в исследуемых растворах использовали многофакторный регрессионный анализ.

Регрессия в математической статистике – зависимость среднего значения одного параметра  $Y$  от другого параметра (или нескольких параметров)  $X$ . Регрессионная модель основана на предположении о том, что параметр  $X$  является контролируемой величиной, значения которой задаются во время эксперимента, а параметр  $Y$  является наблюдаемой / оптимизируемой величиной в ходе эксперимента. Условия применения классических алгоритмов регрессионного анализа описаны в [160, 161].

Выбор вида градуировочного уравнения для определения зависимости отклика перекрестно чувствительного сенсора от концентрации компонентов в растворе основывается на результатах предварительных исследований ионно-молекулярного состава исследуемых растворов и типа корреляции отклика сенсора и концентрации определяемых компонентов [160].

Функциональная связь между концентрациями ионов органических электролитов и продуктов диссоциации воды в исследуемых растворах определила необходимость использования неортогональных схем эксперимента для оценки коэффициентов многомерных градуировочных уравнений [161]. В качестве градуировочных уравнений для определения зависимости отклика ПД-сенсора от концентрации компонентов в индивидуальных и многокомпонентных растворах исследовали такие уравнения, которые учитывали влияние на отклик сенсоров отрицательного логарифма концентрации исследуемых ионов в растворе и рН растворов:



$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot pC_i + b_h \cdot pH, \quad (2.34)$$

где  $Y$  – отклик  $i$ -того сенсора, мВ;  $k$  – количество определяемых ионов в растворе.

Экспериментальными данными для вывода уравнений многомерных калибровок служила матрица средних значений откликов сенсоров  $Y$  (2.35), измеренных относительно хлоридсеребряного электрода сравнения в соответствующих индивидуальных и многокомпонентных водных растворах [161]. Матрица факторов  $X$  (2.35) включала столбец фиктивной переменной равной единице, столбец контролируемых значений рН,  $k$  – столбцов задаваемых значений отрицательного логарифма концентраций определяемых ионов. Каждое из  $n$  средних значений  $Y$  получали при дублировании эксперимента  $m$  раз в одних и тех же условиях, при одних и тех же значениях факторов. Для оценки коэффициентов регрессии использовали метод наименьших квадратов.

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (2.35)$$

$$Y = \begin{bmatrix} \Delta \varphi_1 \\ \Delta \varphi_2 \\ \Delta \varphi_3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \Delta \varphi_n \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} 1(pC)_1 \dots (pH)_1 \\ 1(pC)_2 \dots (pH)_2 \\ 1(pC)_3 \dots (pH)_3 \\ \cdot \\ \cdot \\ 1(pC)_n \dots (pH)_k \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \cdot \\ \cdot \\ b_h \end{bmatrix}; \quad (2.36)$$

Следует отметить, что для существования обратной матрицы  $(X^T X)^{-1}$  матрица  $(X^T X)$  должна быть невырожденной, т. е. переменные  $pC_i$ ,  $pC_j$ , рН не должны быть линейно зависимыми. Для оценки значимости коэффициентов регрессии и проверки адекватности регрессии использовали стандартные подходы, описанные в [57, 161].

### **Глава 3. ПЕРЕКРЕСТНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПД-СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ $ZrO_2$ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН К КАТИОНАМ НОВОКАИНА, ЛИДОКАИНА, КАЛИЯ И ГИДРОКСОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

#### **3.1 Чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных $ZrO_2$ мембран МФ-4СК, Nafion к ионам $NovH^+$ , $LidH^+$ и $H_3O^+$ в индивидуальных растворах $NovHCl$ , $LidHCl$**

Ранее [37, 39, 118] были разработаны потенциометрические мультисенсорные системы с ПД-сенсорами для определения катионов новокаина и лидокаина и неорганических ионов при совместном присутствии в водных растворах. В качестве электродноактивного материала использовали мембраны МФ-4СК в различных ионных формах, с варьируемыми обменной емкостью и влагосодержанием. Однако в [39, 118] при выборе мембран для ПД-сенсоров не учитывали влияние на отклик ПД-сенсора концентрации ионов  $H_3O^+$  в исследуемых растворах, мешающих определению органических катионов.

Следует отметить, что  $NovHCl$  и  $LidHCl$  являются многофункциональными соединениями, в состав которых входят несколько аминогрупп способных участвовать в протолитических реакциях [92]. При растворении  $NovHCl$  и  $LidHCl$  в воде между органическими ионами и продуктами диссоциации воды (ионы  $H_3O^+$  и  $OH^-$ ) устанавливается равновесие. Ионно-молекулярный состав растворов  $NovHCl$  и  $LidHCl$  при  $pH < 7$  определяется равновесиями (2.1)–(2.4).

При контакте сульфокатионообменной мембраны в Н-, К-формах и водного раствора  $NovHCl$  ( $LidHCl$ ) на межфазной границе устанавливается квазиравновесие за счет протекания потенциалопределяющих реакций ионного обмена и протолита с участием органических и неорганических ионов (рисунок 3.1).

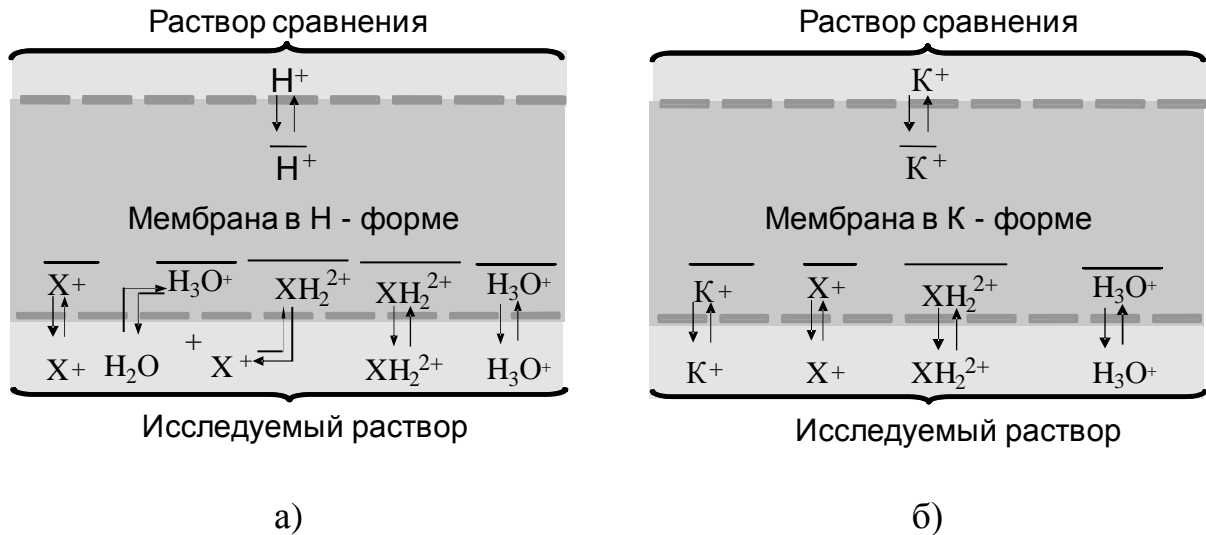


Рисунок 3.1 – Квазиравновесия на границе катионообменной мембраны в Н-форме (а), К-форме (б) с раствором сравнения и исследуемым раствором NovHCl (LidHCl):  $X^+ - NovH^+$  ( $LidH^+$ );  $XH_2^{2+} - NovH_2^{2+}$  ( $LidH_2^{2+}$ ).

Для исследования перекрестной чувствительности ПД-сенсоров на основе исходных перфторированных сульфокатионообменных мембран к ионам  $NovH^+$  ( $LidH^+$ ) и  $H_3O^+$  в индивидуальных растворах NovHCl и LidHCl были выбраны градуировочные уравнения, учитывающие влияние на отклик ПД-сенсора ( $\Delta\varphi_D$  (мВ)) отрицательного логарифма концентрации катионов  $NovH^+$  ( $LidH^+$ ) (С (М)) в растворе и рН раствора:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pC + b_2 \cdot pH \quad (3.1)$$

Для расчета коэффициентов градуировочных уравнений (3.1) использовали алгоритм, описанный в разделе 2.10. На рисунке 3.2 представлены значения коэффициентов градуировочных уравнений  $b_1$  (мВ/рС) и  $b_2$  (мВ/рН), характеризующих чувствительность ПД-сенсоров на основе немодифицированных мембран в К-форме к катионам  $NovH^+$  (или  $LidH^+$ ) и  $H_3O^+$  соответственно. Исходные данные для определения коэффициентов градуировочных уравнений в растворах NovHCl и LidHCl представлены в таблице 5 Приложения.

В таблице 6 Приложения представлены рассчитанные значения дисперсий воспроизводимости и дисперсий адекватности откликов ПД-

сенсоров, а также их отношения. Все градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05, так как отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости не превышает табличное значение критерия Фишера.

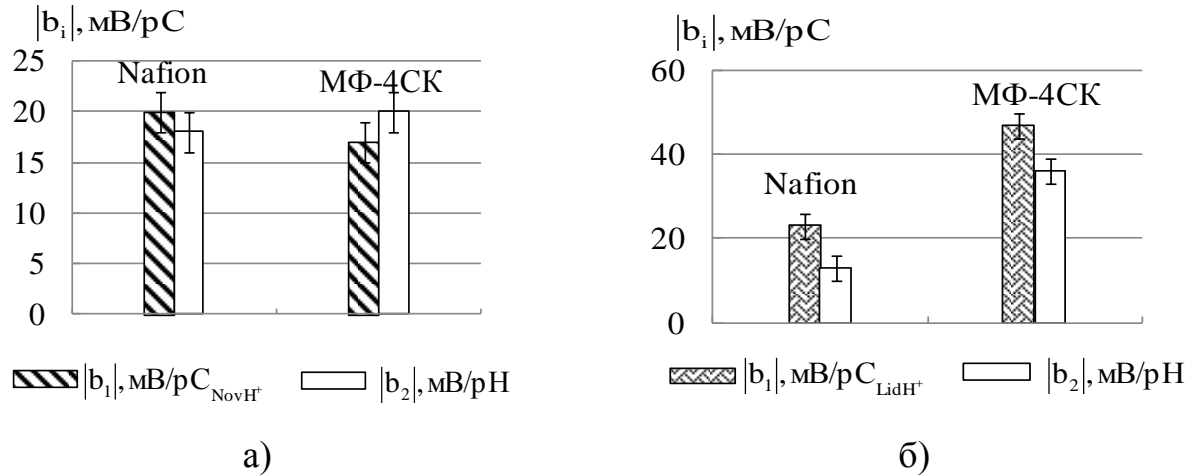


Рисунок 3.2 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе немодифицированных мембран МФ-4СК и Nafion в К-форме в растворах NovHCl (а), LidHCl (б)

Показано, что чувствительность ПД-сенсоров на основе немодифицированных перфторированных мембран к ионам  $H_3O^+$  соизмерима с таковой к катионам  $NovH^+$  и  $LidH^+$ . Поэтому одной из задач работы стало исследование возможности снижения чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $H_3O^+$  и увеличения к определяемым органическим ионам путем использования модифицированных мембран.

Для снижения чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $H_3O^+$  исследованы мембраны Nafion и МФ-4СК, содержащие от 2.0 до 2.8 мас. %  $ZrO_2$  и 5.0 мас. %  $ZrO_2$  соответственно.

Для оценки стабильности отклика ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран, содержащих  $ZrO_2$ , были получены хронотенциметрические зависимости откликов сенсоров в растворах NovHCl и LidHCl (рисунок 7 Приложения). Измерения проводили в растворах  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М NovHCl и  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М LidHCl. На основании полученных

экспериментальных данных были определены значения времени установления квазиравновесия и дрейфа откликов сенсоров (рисунок 7 Приложения). Для сравнения в таблице 3.3 также представлены соответствующие характеристики для исходных мембран.

Таблица 3.3 – Время установления квазиравновесия и дрейф отклика ПД-сенсоров в индивидуальных водных растворах  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$

Мембрана ПД-сенсора	Nafion				МФ-4СК			
Ионная форма мембраны	К				К	Н		
$\omega (\text{ZrO}_2)$ , мас. %	0	2.0	2.4	2.8	0	5.0	0	5.0
Время установления отклика ПД-сенсоров, мин								
$1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\text{NovHCl}$	15	10	10	10	14	12	15	14
$1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\text{LidHCl}$	15	15	10	10	15	10	15	13
Дрейф отклика ПД-сенсоров, $\pm 2$ мВ/час								
$1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\text{NovHCl}$	10	8	10	8	8	6	10	8
$1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\text{LidHCl}$	2	3	4	4	6	2	7	5

Показано, что в индивидуальных растворах  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$  значение отклика ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран МФ-4СК и Nafion устанавливается в течение 10-15 минут (время установления квазиравновесия) (таблица 3.3). Дрейф отклика ПД-сенсоров после установления квазиравновесия не превышал  $10 \pm 2$  мВ/час (таблица 3.3).

В таблице 3.4 представлены величины откликов ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных  $\text{ZrO}_2$  мембран МФ-4СК в Н-, К-формах и Nafion в К-форме к катионам  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$ .

Таблица 3.4 – Средние величины откликов ПД-сенсоров (мВ) в водных растворах NovHCl и LidHCl в интервале концентраций  $1,0 \cdot 10^{-4}$ - $5,0 \cdot 10^{-2}$  М

Мембрана ПД-сенсора	Nafion				МФ-4СК			
Ионная форма мембраны	К				К		Н	
$\omega$ (ZrO <sub>2</sub> ), мас. %	0	2.0	2.4	2.8	0	5.0	0	5.0
NovHCl-H <sub>2</sub> O	87±3	129±4	119±3	119±3	70±3	85±3	81±4	99±5
LidHCl-H <sub>2</sub> O	82±4	76±3	99±3	86±4	81±4	91±3	76±4	80±5

Для ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран наблюдается значимый рост величины отклика по сравнению с исходными мембранами. Однако, для МФ-4СК в Н-форме наблюдается снижение стабильности отклика ПД-сенсоров (таблица 3.3), а также воспроизводимости аналитического сигнала (таблица 3.4), что может быть обусловлено вкладом в формирование потенциала Доннана ионов гидроксония. В связи с этим для дальнейшего исследования были выбраны мембраны в К-форме.

На рисунке 3.3 представлены значения коэффициентов  $b_1$  (мВ/рС) и  $b_2$  (мВ/рН) градуировочных уравнений (3.1) для ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран МФ-4СК и Nafion в К-форме в растворах NovHCl, LidHCl. В таблице 5 Приложения представлены исходные данные для определения коэффициентов градуировочных уравнений в растворах NovHCl и LidHCl.

В таблице 6 Приложения представлены рассчитанные значения дисперсий воспроизводимости и дисперсий адекватности откликов ПД-сенсоров, а также их отношения. Все уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05.

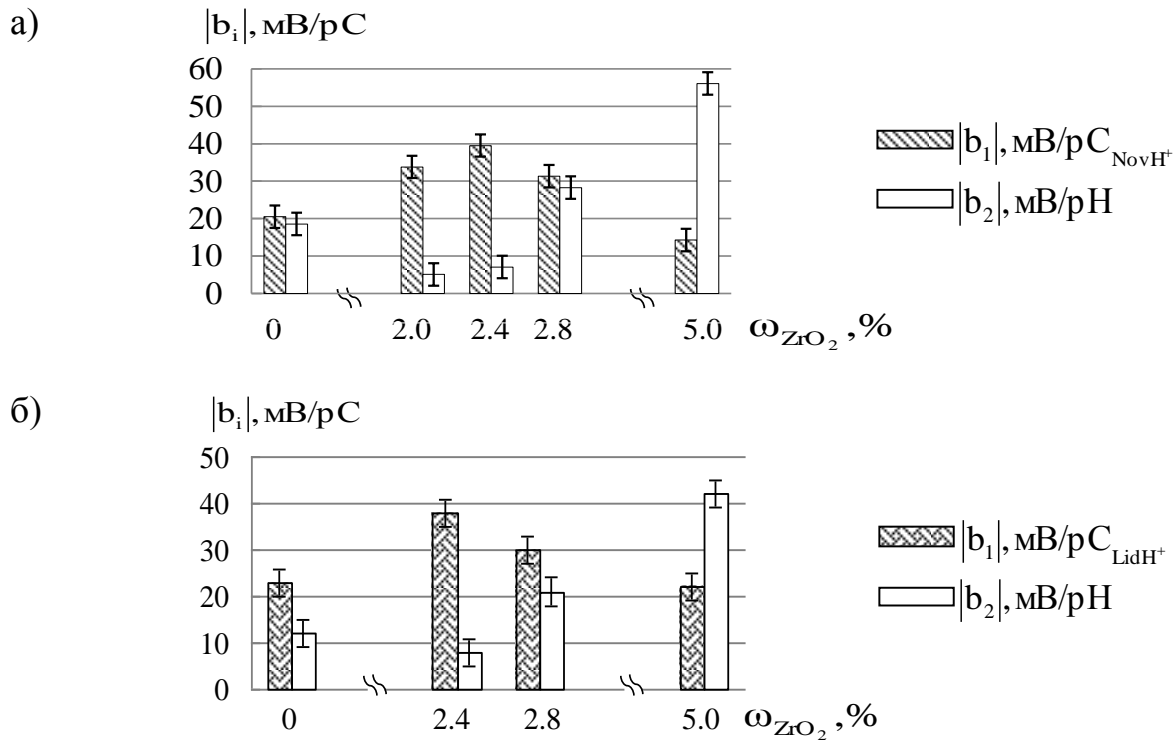


Рисунок 3.3 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК (5.0 мас. %  $\text{ZrO}_2$ ) и Nafion (0-2.8 мас. %  $\text{ZrO}_2$ ) в растворах  $\text{NovHCl}$  (а),  $\text{LidHCl}$  (б).

Показано, что при увеличении концентрации  $\text{ZrO}_2$  в модифицированном конце мембраны то 0 до 2.4 мас. % чувствительность ПД-сенсоров к катионам  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  увеличивается в 2 и 1,6 раза соответственно, а при дальнейшем увеличении концентрации допанта (до 2.8 мас. % для Nafion и до 5.0 мас. % для МФ-4СК) вновь снижается до величин, соизмеримых с таковыми для немодифицированных образцов (рисунок 3.3 (а), 3.3 (б)). В то же время чувствительность к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$  снижается в 3,6 и 1,5 раза соответственно для концентрации допанта 2.4 мас.%, а затем возрастает, достигая для мембран МФ-4СК с 5.0 мас. %  $\text{ZrO}_2$  значений в 2,6 и 3,5 раза больших по сравнению с исходной мембраной (рисунок 3.3 (а), 3.3 (б)).

Выявленное изменение перекрестной чувствительности ПД-сенсоров в зависимости от концентрации допанта можно объяснить следующим. Электрохимическое поведение ионов в фазе модифицированных и немодифицированных мембран различно. В центре поры немодифицированных

мембран находится электронейтральный «свободный» раствор, состав которого близок к составу контактирующего раствора. Согласно модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны [34] введение наночастиц гидрофильного  $ZrO_2$  в матрицу мембраны приводит к вытеснению части «свободного» раствора, уменьшая при этом внутриворонное пространство. Кроме того, в кислой среде в результате протекания реакции протонирования оксида циркония (3.2) вблизи его поверхности формируется дебаевский слой, противоположно направленный дебаевскому слою сформированному фиксированными сульфогруппами и положительно заряженными противоионами вблизи стенок пор мембраны (рисунок 3.4). В результате этого происходит взаимное электростатическое притяжения стенок пор и частиц допанта. Это приводит к снижению размера пор и ограничению объема «свободного» раствора.

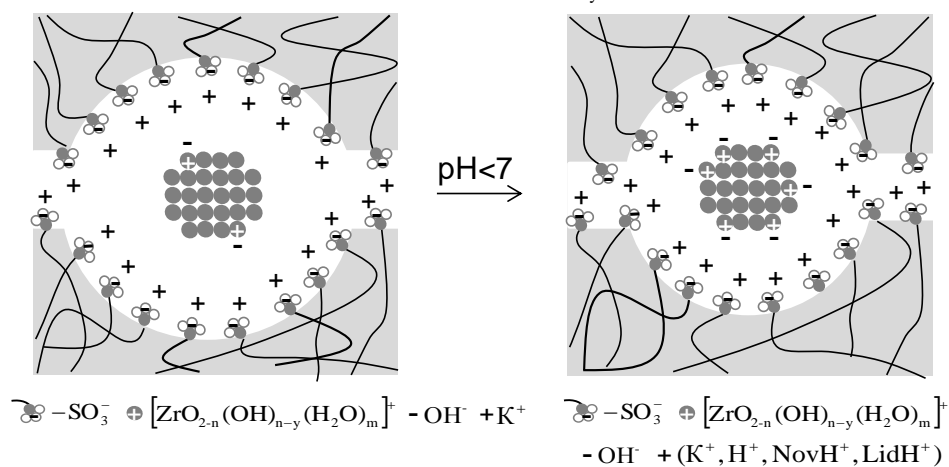
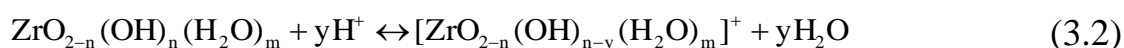


Рисунок 3.4 – Схема распределения ионов в фазе мембран, содержащих наночастицы  $ZrO_2$ , при  $pH < 7$

При концентрации допанта в модифицированном конце мембраны до 2.4 мас. % (рисунок 3.5 (а, б)) возможен переход катионов  $NovH^+$  и  $LidH^+$  в фазу мембраны за счет протекания реакций ионного обмена с катионами  $K^+$  при установлении квазиравновесия на границе мембрана / исследуемый раствор (рисунок 3.5 (а, б)). При этом можно предполагать, что электрохимический потенциал объемного органического иона в фазе мембраны, содержащей



наночастицы допанта, сильно отличается от электрохимического потенциала данного иона в фазе исследуемого раствора. Поэтому потенциал Доннана на межфазной границе мембрана / раствор электролита и чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран к катионам  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  в исследуемых растворах возрастают при низкой концентрации допанта. Кроме того, поскольку размер органических катионов новокаина и лидокаина (4,8 нм и 5,3 нм соответственно [146, 147] (см. раздел 2.1), соизмерим с размерами пор мембран, то их присутствие в фазе мембраны приводит к понижению объема «свободного» раствора и, соответственно, к уменьшению влияния ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсора.

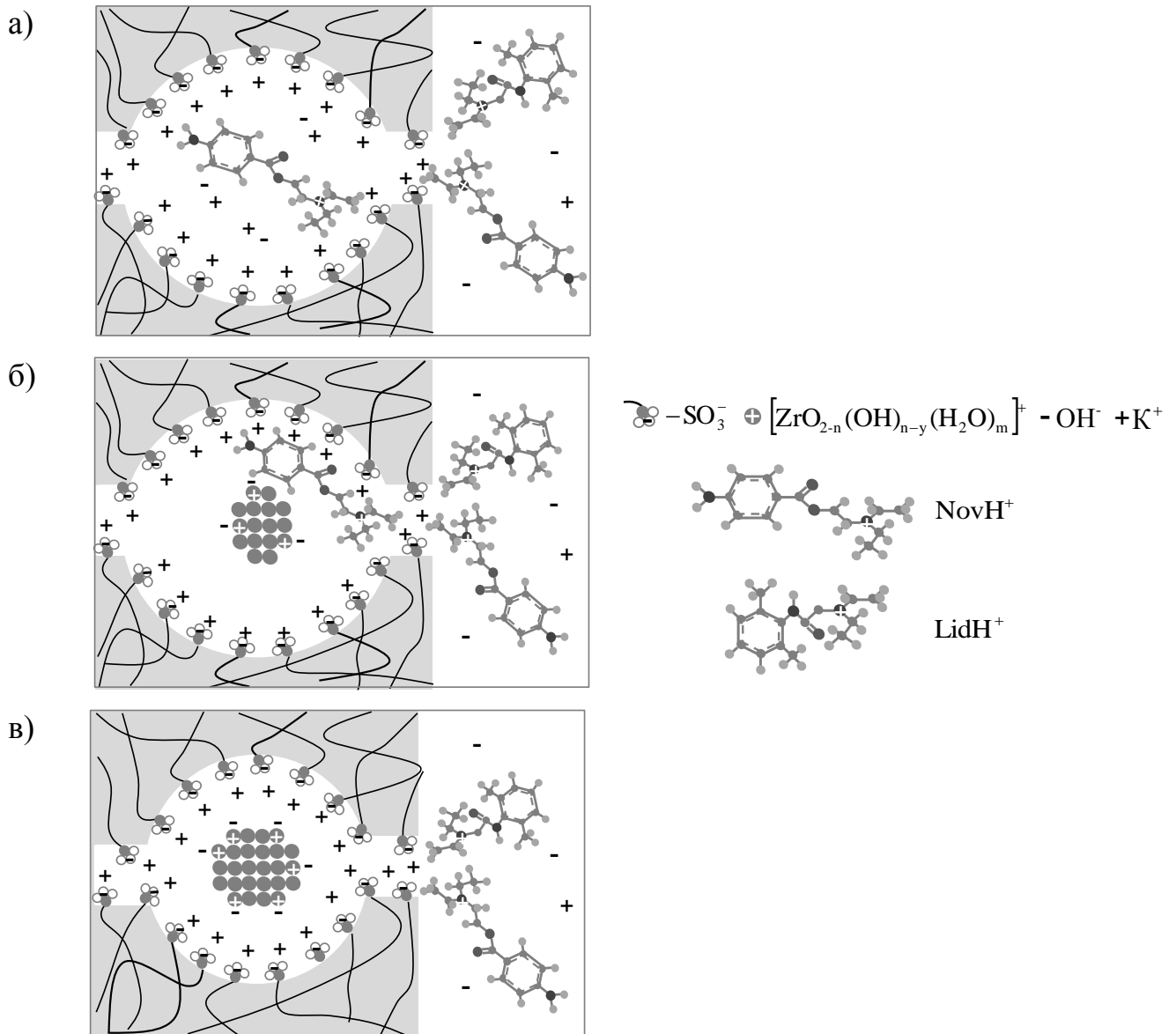


Рисунок 3.5 – Схема распределения ионов в фазе исходной и модифицированных мембран в условиях равновесия с раствором  $\text{NovHCl}$

При концентрации допанта в модифицированном конце мембраны более 2.4 мас. % (рисунок 3.5 (в)) переход объемных органических катионов из фазы раствора в фазу мембраны при установлении квазиравновесия на границе мембрана / раствор стерически ограничен. Поэтому чувствительность ПД-сенсоров к определяемым ионам при установлении квазиравновесия на межфазной границе модифицированная мембрана / исследуемый раствор, по-видимому, обеспечивается, в основном, взаимодействием с поверхностными сульфогруппами мембран и снижается до величины, близкой к таковой для немодифицированных образцов (рисунок 3.5 (а, б)). Существенное возрастание чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  для таких образцов обусловлено тем, что ионы  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  не проникают в объем пор, поэтому потенциал определяющими являются реакции ионного обмена и протолиза с участием ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Следует отметить, что увеличение чувствительности сенсоров к объемным органическим катионам для модифицированных мембран по сравнению с исходными согласуется с результатами исследований по увеличению селективности переноса катионов в модифицированных мембранах и по уменьшению диффузионной проницаемости раствора  $\text{NovHCl}$  в таких мембранах, выполненных Е.Ю. Сафроновой в ИОНХ РАН [34].

В работе проведена оценка пределов обнаружения и определения катионов  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  в индивидуальных растворах  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$  соответственно (таблица 3.6). В таблице 7 Приложения представлены рассчитанные оценки пределов обнаружения и определения органических ионов в растворах  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$ .

Таблица 3.6 – Оценка пределов обнаружения и определения в индивидуальных растворах  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$

Мембрана ПД-сенсора		Nafion				МФ-4СК
$\omega (\text{ZrO}_2)$ , мас. %		0	2.0	2.4	2.8	5.0
Предел обнаружения (М) [103]	$\text{NovH}^+$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
	$\text{LidH}^+$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	-	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$
Предел определения (М) [103]	$\text{NovH}^+$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$
	$\text{LidH}^+$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	-	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$

Согласно данным, представленным в таблице 3.6 использование мембран Nafion с концентрацией допанта 2.4 мас. % для организации ПД-сенсоров для определения катионов  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  в их индивидуальных растворах позволяет снизить предел обнаружения и предел определения в 0,2-5 раз.

### 3.2. Чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных наночастицами $ZrO_2$ мембран МФ-4СК, Nafion к ионам $NovH^+$ , $LidH^+$ и $H_3O^+$ в растворах $NovHCl+LidHCl$

На основании экспериментальных хронопотенциометрических зависимостей откликов ПД-сенсоров были определены значения времени установления квазиравновесия и дрейфа откликов сенсоров в растворах  $NovHCl+LidHCl$  (рисунок 8, а Приложения). В таблице 3.7 представлены значения времени установления квазиравновесия и дрейфа откликов сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран МФ-4СК и Nafion. Измерения проводили в растворе  $NovHCl+LidHCl$  с концентрациями компонентов:  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М  $NovHCl$  и  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М  $LidHCl$ . Показано, что в исследуемых растворах значение отклика ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран устанавливается в течение 7-14 минут (таблица 3.7). Дрейф отклика ПД-сенсоров после установления квазиравновесия не превышал  $6 \pm 2$  мВ/час (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Время установления квазиравновесия и дрейф отклика ПД-сенсоров в многокомпонентных растворах

Мембрана ПД-сенсора	Nafion				МФ-4СК	
	0	2.0	2.4	2.8	0	5.0
$\omega (ZrO_2)$ , мас. %						
Время установления отклика ПД-сенсоров, мин						
$1,0 \cdot 10^{-3}$ М $NovHCl+1,0 \cdot 10^{-4}$ М $LidHCl$	14	7	12	12	10	10
Дрейф отклика ПД-сенсоров, $\pm 2$ мВ/час						
$1,0 \cdot 10^{-3}$ М $NovHCl+1,0 \cdot 10^{-4}$ М $LidHCl$	5	5	4	5	6	5

Для оценки перекрестной чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $\text{NovH}^+$ ,  $\text{LidH}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$  были выбраны градуировочные уравнения следующего вида:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot \text{pC}_{\text{NovH}^+} + b_2 \cdot \text{pC}_{\text{LidH}^+} + b_3 \cdot \text{pH} \quad (3.3)$$

$\Delta\varphi_D$  (мВ) – аналитический сигнал ПД-сенсора;  $\text{pC}_{\text{NovH}^+}$  и  $\text{pC}_{\text{LidH}^+}$  – отрицательные логарифмы концентрации  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  в растворе, соответственно;  $b_0$  (мВ) – свободный член градуировочного уравнения;  $b_1$  (мВ/рС),  $b_2$  (мВ/рС),  $b_3$  (мВ/рН) – оценки чувствительности ПД-сенсоров к соответствующим ионам.

На рисунке 3.8 представлены коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран с концентрациями  $\text{ZrO}_2$  от 2.0 до 5.0 мас. %. Исходные данные для определения коэффициентов градуировочных уравнений в растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$  представлены в таблице 8 Приложения. Все градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05 (таблица 6 Приложения).

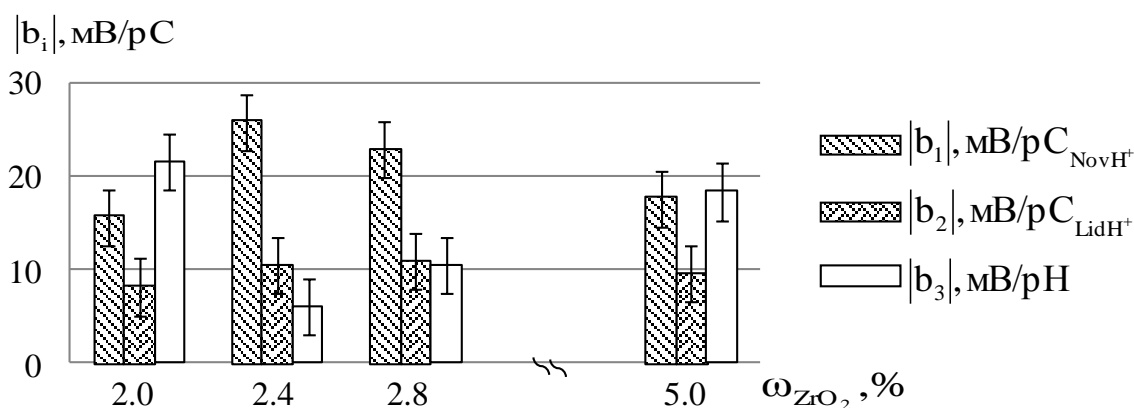


Рисунок 3.8 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран МФ-4СК (5.0 мас. %  $\text{ZrO}_2$ ) и Nafion (2.0-2.8 мас. %  $\text{ZrO}_2$ ) в растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$

Согласно полученным данным, в растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ , также как в индивидуальных растворах  $\text{NovHCl}$  и  $\text{LidHCl}$ , максимум чувствительности ПД-сенсора к катионам  $\text{NovH}^+$ ,  $\text{LidH}^+$  и минимум чувствительности к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  наблюдается при концентрациях допанта 2.4 мас. % (рисунок 3.8). Для таких мембран чувствительность ПД-сенсоров к объемным органическим катионам

NovH<sup>+</sup> и LidH<sup>+</sup> превышает чувствительность к H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> в 6 и 1,6 раз соответственно (рисунок 3.8).

При этом чувствительность ПД-сенсоров к катионам NovH<sup>+</sup> в растворах NovHCl+LidHCl превышает таковую к LidH<sup>+</sup> для всех исследуемых мембран (рисунок 3.8). Это может быть обусловлено различным расположением гидрофильных функциональных групп ионов NovH<sup>+</sup> (аминогруппы расположены с обоих концов частицы) и LidH<sup>+</sup> (аминогруппы расположены на одном конце частицы, а второй конец – гидрофобный) обеспечивающее преимущественный переход ионов NovH<sup>+</sup> из раствора в мембрану при установлении квазиравновесия (рисунок 3.9) и, соответственно, большую чувствительность к ним, по сравнению с таковой к LidH<sup>+</sup>.

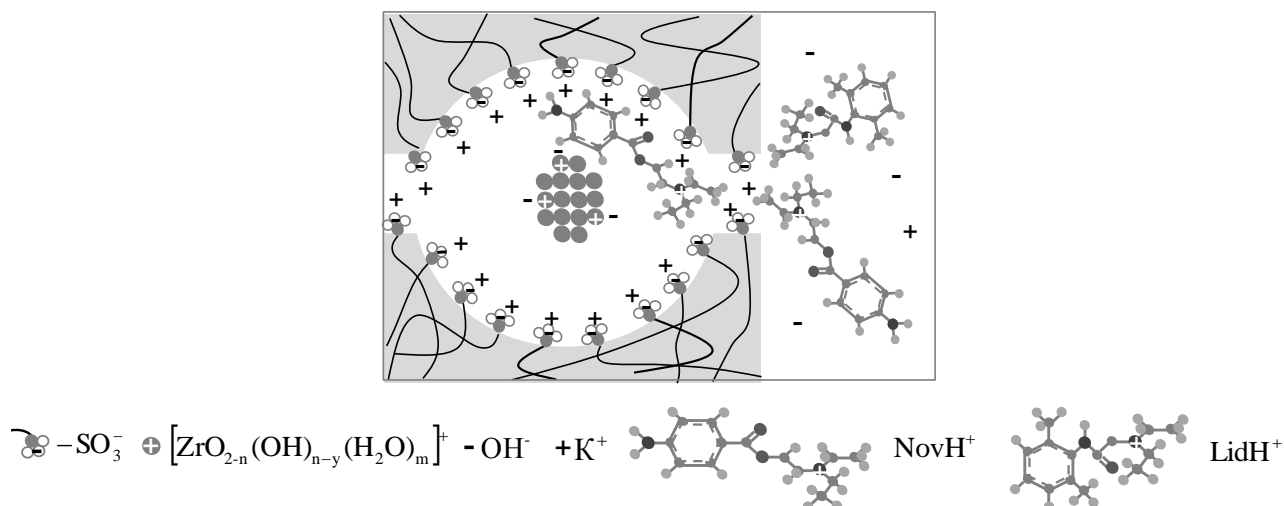


Рисунок 3.9 – Схема распределения ионов в фазе модифицированной мембраны в условиях равновесия с раствором NovHCl+LidHCl

### 3.3. Чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных наночастицами ZrO<sub>2</sub> мембран МФ-4СК, Nafion к ионам NovH<sup>+</sup> (LidH<sup>+</sup>), K<sup>+</sup> и H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> в растворах NovHCl+KCl и LidHCl+KCl

На основании экспериментальных хронопотенциометрических зависимостей откликов ПД-сенсоров в растворах NovHCl+KCl и LidHCl+KCl были определены значения времени установления квазиравновесия и дрейфа откликов сенсоров (рисунок 8 б, в Приложения). В таблице 3.8 представлены

значения времени установления квазиравновесия и дрейфа откликов сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран. Измерения проводили в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  и  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  с концентрациями компонентов:  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{NovHCl}$  ( $\text{LidHCl}$ ) и  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{KCl}$ . Показано, что в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ ,  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  значение отклика ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран МФ-4СК и Nafion устанавливается в течение 5-10 минут (таблица 3.8). Дрейф отклика ПД-сенсоров после установления квазиравновесия не превышал  $5 \pm 2$  мВ/час (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Время установления квазиравновесия и дрейф отклика ПД-сенсоров в многокомпонентных растворах

Мембрана ПД-сенсора	Nafion				МФ-4СК	
	0	2.0	2.4	2.8	0	5.0
$\omega (\text{ZrO}_2)$ , мас. %						
Время установления отклика ПД-сенсоров, мин						
$1,0 \cdot 10^{-4}$ М $\text{NovHCl}+1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\text{KCl}$	5	6	5	5	10	5
$1,0 \cdot 10^{-4}$ М $\text{LidHCl}+1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\text{KCl}$	5	5	5	5	8	5
Дрейф отклика ПД-сенсоров, $\pm 2$ мВ/час						
$1,0 \cdot 10^{-4}$ М $\text{NovHCl}+1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\text{KCl}$	2	2	2	3	5	2
$1,0 \cdot 10^{-4}$ М $\text{LidHCl}+1,0 \cdot 10^{-3}$ М $\text{KCl}$	2	3	3	3	5	2

Для оценки перекрестной чувствительности ПД-сенсоров в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  и  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  были выбраны градуировочные уравнения, учитывающие влияние на отклик сенсора отрицательного логарифма концентрации катионов  $\text{NovH}^+$  ( $\text{LidH}^+$ ),  $\text{K}^+$  в растворе и pH раствора:

$$\Delta \varphi_D = b_0 + b_1 \cdot \text{pC}_{\text{NovH}^+} + b_2 \cdot \text{pC}_{\text{K}^+} + b_3 \cdot \text{pH} \quad (3.4)$$

$$\Delta \varphi_D = b_0 + b_1 \cdot \text{pC}_{\text{LidH}^+} + b_2 \cdot \text{pC}_{\text{K}^+} + b_3 \cdot \text{pH} \quad (3.5)$$

где  $\text{pC}_{\text{NovH}^+}$ ,  $\text{pC}_{\text{LidH}^+}$  – отрицательный логарифм концентрации  $\text{NovH}^+$  ( $\text{LidH}^+$ ) в растворе;  $\text{pC}_{\text{K}^+}$  – отрицательный логарифм концентрации  $\text{K}^+$  в растворе.

На рисунке 3.10 представлены коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран с концентрациями  $ZrO_2$  от 2.0 до 5.0 мас. %. Исходные данные для определения коэффициентов градуировочных уравнений в исследуемых растворах представлены в таблице 9 Приложения.

Градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05 (таблица 6 Приложения).

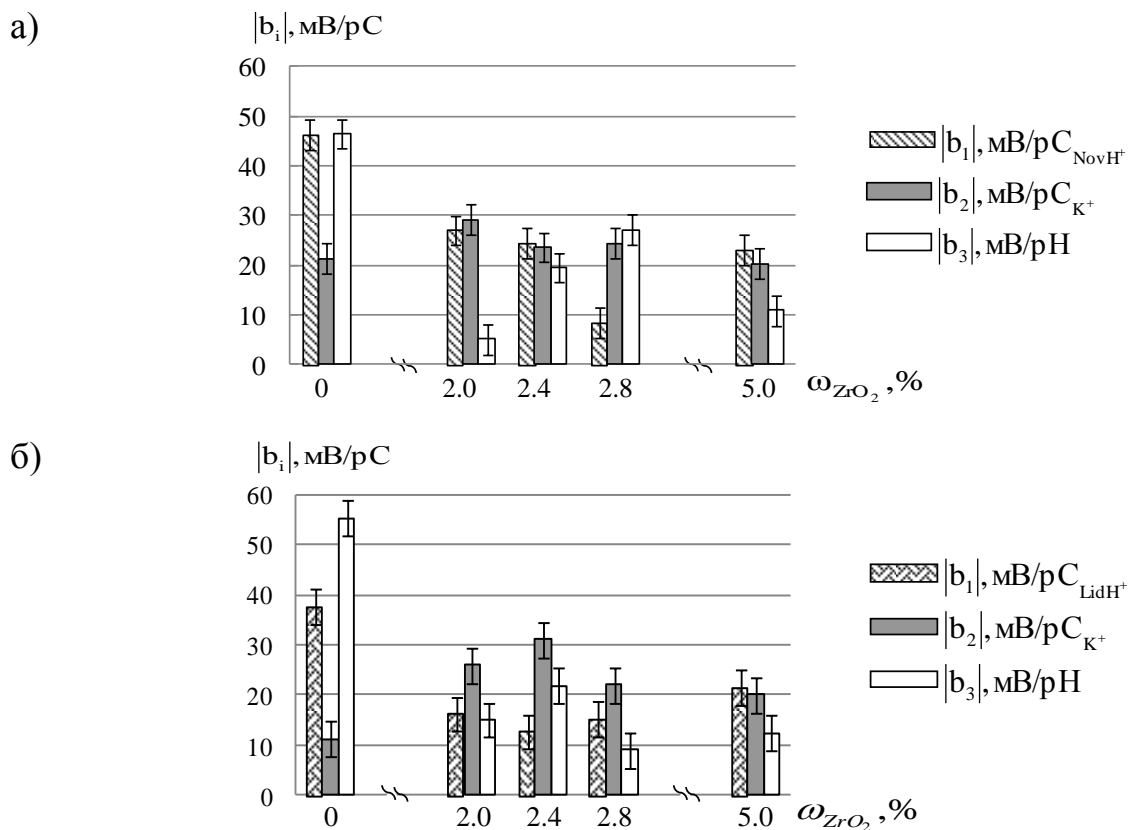


Рисунок 3.10 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран Nafion (0-2.8 мас. %) и МФ-4СК (5.0 мас. %) в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  (а) и  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  (б).

Согласно данным, представленным на рисунке 3.10, использование модифицированных мембран позволяет снизить чувствительность ПД-сенсоров к  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  и  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  (в 1,7-6 раз), по сравнению с чувствительностью сенсоров на основе немодифицированных мембран (рисунке 3.10). При этом конкурентный обмен ионов  $\text{NovH}^+$  ( $\text{LidH}^+$ ) и  $\text{K}^+$  при установлении квазиравновесия на границе мембрана / раствор  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ ,



LidHCl+KCl, соответственно, приводит к увеличению чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $K^+$  и снижению чувствительности ПД-сенсоров к катионам  $NovH^+$  ( $LidH^+$ ), по сравнению с чувствительностью сенсоров на основе немодифицированных мембран (рисунке 3.10). Следует отметить, что чувствительность сенсоров на основе модифицированных мембран к ионам  $NovH^+$  в присутствии ионов  $K^+$  превышает соответствующую величину к ионам  $LidH^+$  в присутствии ионов  $K^+$ . Это, видимо, также как и в предыдущей системе, обусловлено различным расположением гидрофильных функциональных групп у ионов новокаина и лидокаина, которое обеспечивает преимущественный переход ионов  $NovH^+$  из раствора в мембрану при установлении квазиравновесия и, соответственно, большую чувствительность к ним, чем к катионам  $LidH^+$ .

Таким образом, использование модифицированных наночастицами  $ZrO_2$  перфторированных мембран обеспечило значимое снижение чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $H_3O^+$ , мешающим определению органических катионов, в растворах индивидуальных ( $NovHCl$ ,  $LidHCl$ ) и многокомпонентных ( $NovHCl+LidHCl$ ,  $NovHCl+KCl$  и  $LidHCl+KCl$ ) растворах. При этом варьирование концентрации допанта в фазе мембраны позволило выбрать ПД-сенсоры с наибольшей чувствительностью к соответствующим определяемым ионам для их совместного определения в водных растворах при  $pH < 7$ .

## ГЛАВА 4. ПЕРЕКРЕСТНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПД-СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ $ZrO_2$ МЕМБРАН МФ-4СК, NAFION К КАТИОНАМ ( $K^+$ , $NH_4^+$ ) И АНИОНАМ ( $CH_3COCO_2^-$ , $HS^-$ И $OH^-$ ) В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

При установлении квазиравновесия на межфазной границе перфторированная сульфокатионообменная мембрана / раствор происходит выравнивание электрохимических потенциалов в фазах раствора и мембраны как противоионов, так и коионов. В случае немодифицированных мембран анионы в фазе катионообменной мембраны находятся в составе необменно сорбированного электролита («свободно» раствора), поэтому их электрохимический потенциал в фазе мембраны мало отличается от электрохимического потенциала во внешнем растворе. Поэтому концентрация анионов в исследуемом растворе не влияет на отклик ПД-сенсора на основе немодифицированных мембран.

Для выявления чувствительности ПД-сенсоров на основе катионообменных мембран МФ-4СК и Nafion к анионам в щелочных растворах необходимы были мембраны, в фазе которых электрохимический потенциал анионов, отличался бы от соответствующей величины во внешнем растворе. Для этого были исследованы модифицированные  $ZrO_2$  мембраны Nafion и МФ-4СК, содержащие от 2.0 до 2.8 мас. % и от 3.5 до 4.5 мас. % соответственно.

На основании экспериментальных хронопотенциометрических зависимостей откликов ПД-сенсоров в растворах, содержащих ионы  $CH_3COCO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $HS^-$ ,  $K^+$  и  $NH_4^+$  были определены значения времени установления квазиравновесия и дрейфа откликов сенсоров (рисунок 9 Приложения). В таблице 4.1 представлены значения времени установления квазиравновесия и дрейфа откликов сенсоров на основе модифицированных  $ZrO_2$  мембран. Измерения проводили в растворе с концентрациями ионов:  $1,0 \cdot 10^{-3} K^+$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3} NH_4^+$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3} CH_3COCO_2^-$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3} HS^-$ .

Показано, что в растворах, содержащих ионы  $CH_3COCO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $HS^-$ ,  $K^+$  и

$\text{NH}_4^+$  значение отклика ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран МФ-4СК и Nafion устанавливается в течение 5-15 минут (таблица 4.1). Дрейф отклика ПД-сенсоров после установления квазиравновесия не превышал 6 мВ/час (таблица 4.1). Сравнивая результаты, полученные при использовании мембран МФ-4СК и Nafion, была отмечена меньшая стабильность характеристик ПД-сенсоров при использовании мембран МФ-4СК, что обусловлено более плотной и упорядоченной структурой мембран Nafion.

Таблица 4.1 – Время установления квазиравновесия и дрейф отклика ПД-сенсоров в растворах, содержащих ионы  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$

Мембрана ПД-сенсора	Nafion				МФ-4СК		
$\omega (\text{ZrO}_2)$ , мас. %	2.0	2.4	2.7	2.8	3.5	4.0	4.5
Время установления отклика ПД-сенсоров, мин							
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{K}^+ + 1,0 \cdot 10^{-3} \text{NH}_4^+ + 1,0 \cdot 10^{-3} \text{CH}_3\text{COCO}^- + 1,0 \cdot 10^{-3} \text{HS}^-$	15	5	10	7	10	10	15
Дрейф отклика ПД-сенсоров, $\pm 2$ мВ/час							
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{K}^+ + 1,0 \cdot 10^{-3} \text{NH}_4^+ + 1,0 \cdot 10^{-3} \text{CH}_3\text{COCO}^- + 1,0 \cdot 10^{-3} \text{HS}^-$	2	2	2	3	5	3	6

Для оценки перекрестной чувствительности ПД-сенсоров в исследуемых щелочных растворах были выбраны уравнения, учитывающие влияние на отклик трех факторов: отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации катионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ( $C_{\text{NH}_4^+ + \text{K}^+}$ , М), рН раствора и отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации анионов  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{HS}^-$  ( $C_{\text{HS}^- + \text{CH}_3\text{COCO}^-}$ , М):

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot \text{p}C_{\text{NH}_4^+ + \text{K}^+} + b_2 \cdot \text{pH} + b_3 \cdot \text{p}C_{\text{HS}^- + \text{CH}_3\text{COCO}^-}, \quad (4.1)$$

где  $\Delta\varphi_D$  – аналитический сигнал ПД-сенсора (мВ);  $b_1$  (мВ/рС),  $b_2$  (мВ/рН) и  $b_3$  (мВ/рС) – коэффициенты, характеризующие чувствительность ПД-сенсоров

к группам ионов  $K^+ + NH_4^+$ ,  $OH^-$  и  $CH_3COCOO^- + HS^-$ , соответственно.

Значения коэффициентов градуировочных уравнений для перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе модифицированных  $ZrO_2$  мембран МФ-4СК, Nafion в исследуемых растворах представлены на рисунке 4.1. Исходные данные для градуировки ПД-сенсоров на основе модифицированных  $ZrO_2$  мембран представлены в таблице 10 Приложения.

В таблице 11 Приложения представлены рассчитанные значения дисперсий воспроизводимости и дисперсий адекватности откликов ПД-сенсоров, а также их отношения. Все уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05, так как отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости не превышает табличное значение критерия Фишера.

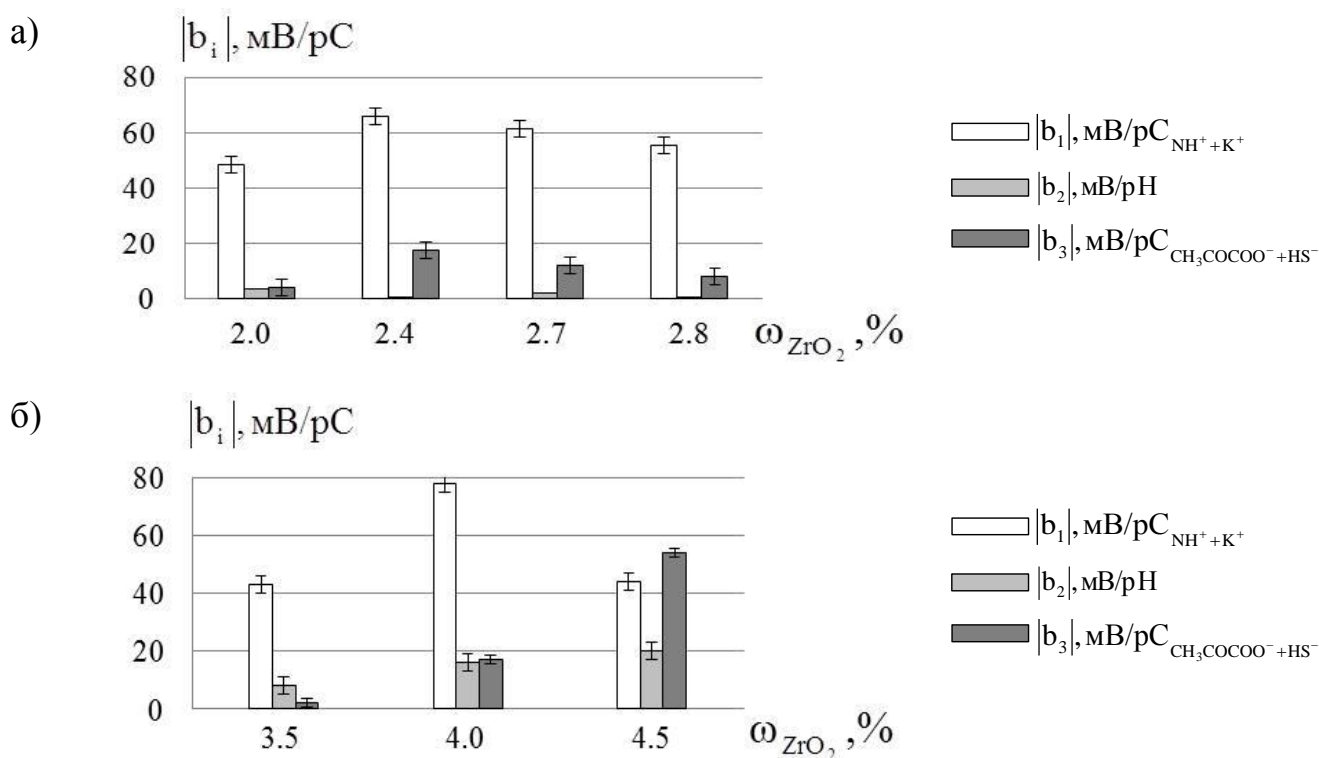


Рисунок 4.1 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран Nafion (а), МФ-4СК (б) в растворах, содержащих ионы  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$ ,  $OH^-$ .

Наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к анионам  $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$  ( $b_3$ , мВ/рС) в исследуемых растворах получена при концентрации  $ZrO_2$  2.4 мас.

% - для мембран Nafion и 4.5 мас. % - для мембран МФ-4СК. Чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран Nafion+2.4 мас. % к анионам  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{HS}^-$  ниже, чем к катионам  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , однако является достаточно высокой ( $17 \pm 0,7$  (рисунок 4.1 (а))), чтобы использовать такие мембраны для количественного определения анионов. Чувствительность ПД-сенсоров на основе МФ-4СК+4.5 мас. %  $\text{ZrO}_2$  к анионам  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{HS}^-$  ( $55,2 \pm 1,2$  мВ/рС) и катионам  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ( $46,1 \pm 1,2$  мВ/рС) являются соизмеримо высокими (рисунок 4.1 (б)). Следует отметить, что МФ-4СК имеет менее жесткую структуру и больший размер пор, а также большее распределение пор по размеру [34]. Поэтому концентрация допанта в таких мембранах выше и наибольшая чувствительность ПД-сенсоров на основе данных мембран к анионам достигается при больших концентрациях допанта.

Появление чувствительности ПД-сенсоров к анионам при введении наночастиц гидратированного  $\text{ZrO}_2$  в матрицу перфторированных сульфокатионообменных мембран обусловлено следующим. В щелочной среде амфотерный  $\text{ZrO}_2$  проявляет кислотные свойства и его депротонирование (4.2) приводит к формированию вблизи поверхности наночастиц дебаевского слоя, одноименно заряженного с дебаевским слоем, сформированным фиксированными сульфогруппами и положительно заряженными противоионами вблизи стенок пор мембраны (рисунок 4.2).

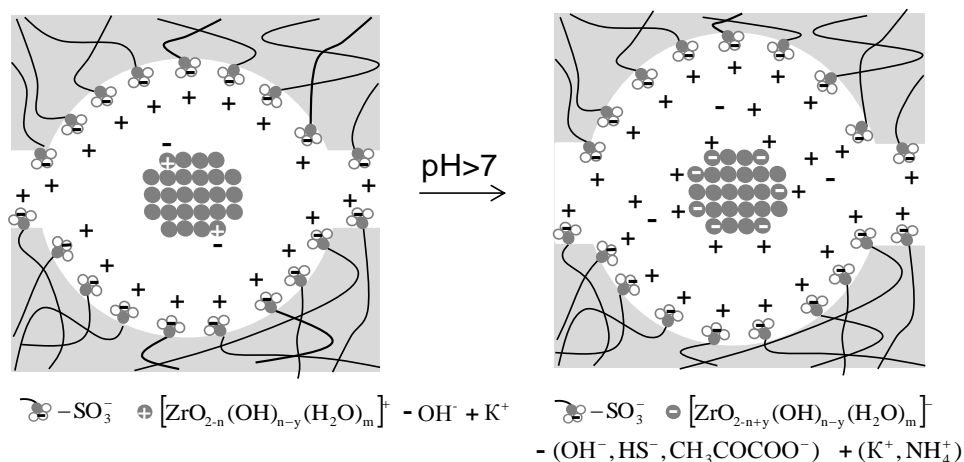
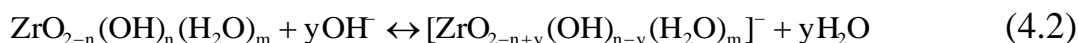


Рисунок 4.2 – Схема распределения ионов в фазе перфторированных мембран, содержащих наночастицы  $\text{ZrO}_2$ , при  $\text{pH} > 7$ .

В результате этого происходит электростатическое отталкивание стенок пор и частиц допанта, которое, в соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембраны [34], может приводить к некоторому расширению пор и каналов. Поэтому такие мембраны не являются идеально селективными и, с учетом малого объема «свободного» раствора, концентрация коионов увеличивается по сравнению с немодифицированными мембранами (рисунок 4.3). При этом электрохимический потенциал анионов в фазе допированной мембраны существенно отличается от их состояния во внешнем растворе, что вызывает рост межфазного потенциала на границе мембрана / раствор а, следовательно, и чувствительности ПД-сенсоров к анионам. Максимальная чувствительность ПД-сенсоров к анионам, по-видимому, достигается при минимально допустимом для прохождения органических ионов  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$  расстоянии между стенкой мембраны и частицами допанта.

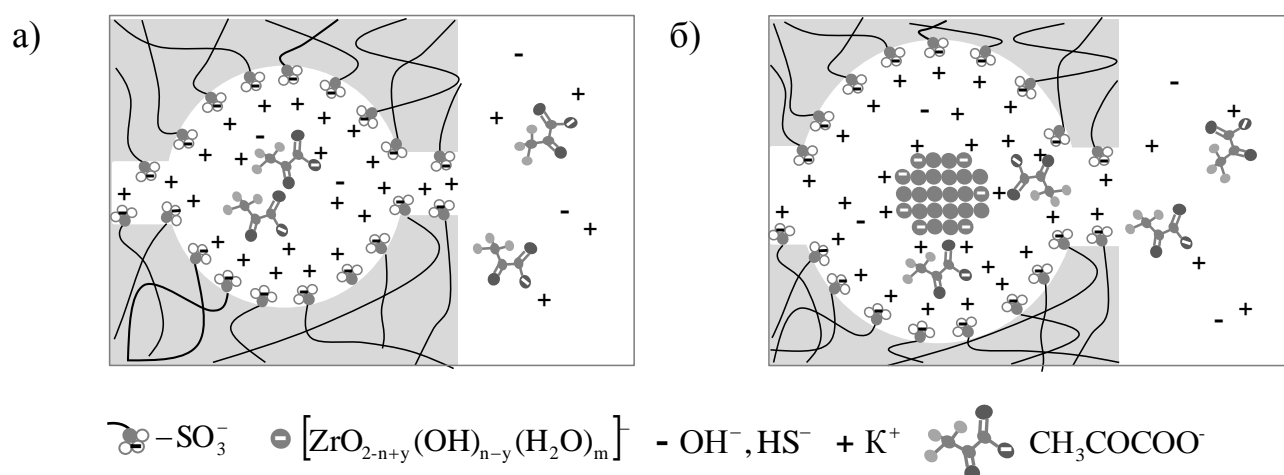


Рисунок 4.3 – Схема распределения ионов в фазе модифицированной мембраны в условиях равновесия с раствором, содержащим ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{OH}^-$ .

Немонотонное изменение чувствительности ПД-сенсоров к катионам в зависимости от содержания допанта может быть следствием конкурентного обмена катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  при установлении квазиравновесия на границе мембрана / раствор. Это связано с различными размерами гидратированных катионов и различным сродством этих катионов к функциональным

сульфогруппам мембраны.

Таким образом, выявлена чувствительность ПД-сенсоров на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран, допированных наночастицами гидратированного  $ZrO_2$ , к органическим и серосодержащим анионам в щелочных растворах. Причиной этого является увеличение концентрации коионов в фазе модифицированной мембраны при малом объеме «свободного» раствора, за счет электростатического отталкивания дебаевских слоев депротонированного допанта и стенок пор мембраны.

## ГЛАВА 5. МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ С ПЕРЕКРЕСТНО ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ПД-СЕНСОРАМИ НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

### 5.1 Мультисенсорная система для определения катионов $\text{NovH}^+$ и $\text{LidH}^+$ в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$

В главе 3 (раздел 3.2) обоснован выбор модифицированных  $\text{ZrO}_2$  перфторированных сульфокатионообменной мембран в К-форме для организации ПД-сенсора при определении катионов  $\text{NovH}^+$ ,  $\text{LidH}^+$  в смешанных водных растворах, а также необходимость учета влияния концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсора в данных растворах.

В состав массива мультисенсорной системы для совместного определения катионов  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  в водных растворах входили два перекрестно чувствительных ПД-сенсора (I, II) на основе модифицированных мембран Nafion в К-форме с концентрациями  $\text{ZrO}_2$  2.4 и 2.8 мас. %, стеклянный электрод для контроля pH и хлоридсеребряный электрод сравнения. Выбор данных образцов мембран обусловлен проявлением наибольшей чувствительности к катионам  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  и наименьшей чувствительности к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Схема электрохимической ячейки для анализа водных растворов  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$  представлена на рисунке 2.2. Электрохимические цепи для определения откликов сенсоров описываются выражениями (2.27)–(2.29).

Экспериментально были определены значения откликов ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран в К-форме с концентрациями  $\text{ZrO}_2$  2.4 и 2.8 мас. % относительно электрода сравнения в растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$  при варьировании концентрации каждого компонента от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $5,0 \cdot 10^{-2}$  М.

В таблице 5.1 представлены значимые значения коэффициентов градуировочных уравнений (3.3) с учетом влияния концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран с концентрациями



ZrO<sub>2</sub> 2.4 и 2.8 мас. % в растворах NovHCl+LidHCl. Исходные данные для определения коэффициентов градуировочных уравнений в растворах NovHCl+LidHCl представлены в таблице 8 Приложения.

Таблица 5.1 – Коэффициенты градуировочных уравнений с учетом влияния концентрации H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на отклик ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран с концентрациями ZrO<sub>2</sub> 2.4 и 2.8 мас. % в растворах NovHCl+LidHCl

Коэффициенты градуировочных уравнений	ω ( ZrO <sub>2</sub> ), мас. %	
	2.4	2.8
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f=72)}$ , мВ	67,5±1,3	-10±2
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f=72)}$ , мВ/рС (NovH <sup>+</sup> )	25,8±0,4	22,8±0,3
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f=72)}$ , мВ/рС (LidH <sup>+</sup> )	-10,4±0,4	10,9±0,3
$b_3 \pm \Delta b_{3(p=0,95; f=72)}$ , мВ/рН	5,94±0,14	10,44±0,10

В таблице 6 Приложения представлены рассчитанные значения дисперсий воспроизводимости и дисперсий адекватности откликов ПД-сенсоров, а также их отношения. Все уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05.

В таблице 5.2 представлены результаты определения катионов NovH<sup>+</sup> и LidH<sup>+</sup> с ПД-сенсорами на основе модифицированных ZrO<sub>2</sub> мембран Nafion с концентрациями 2.4 и 2.8 мас. %. Число определений составляло 3-5. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 5.2 – Определение катионов  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  при их совместном присутствии с помощью ПД-сенсоров на основе мембран Nafion с концентрациями  $\text{ZrO}_2$  2.4 и 2.8 мас. % ( $n=3-5$ ,  $p=0,95$ )

Введено ( $C_{\text{вв}}$ ), М		Найдено ( $\bar{C}_{\text{эксн}}$ ), М	
NovHCl	LidHCl	NovH <sup>+</sup>	LidH <sup>+</sup>
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(1,03 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$	$(9,53 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(8,35 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(9,19 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(9,9 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$	$(9,8 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(1,00 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(1,01 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$

В таблице 5.3 приведены характеристики сходимости ( $\frac{\bar{C}_{\text{эксн}} - C_{\text{вв}}}{C_{\text{вв}}}$ , где  $C_{\text{вв}}$  – введенная концентрация ионов,  $\bar{C}_{\text{эксн}}$  – среднее значение экспериментально определенной концентрации ионов) и воспроизводимости ( $s_r = s/\bar{C}_{\text{эксн}}$ , где  $s$  – стандартное отклонение определения среднего значения концентрации) результатов определения катионов  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  в исследуемых растворах, полученных с использованием пары ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран в К-форме с концентрациями  $\text{ZrO}_2$  2.4 и 2.8 мас. %.

Таблица 5.3 – Систематические и случайные ошибки определения катионов  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  с использованием пары ПД-сенсоров

Мембраны ПД-сенсоров	Сорт ионов	$\frac{\bar{C}_{\text{эксн}} - C_{\text{вв}}}{C_{\text{вв}}}$ , %	$s_r$ , %
I – Nafion+2.4 мас.% $\text{ZrO}_2$	NovH <sup>+</sup>	0,5-16	3-14
II – Nafion+2.8 мас.% $\text{ZrO}_2$	LidH <sup>+</sup>	1,4-8	10-15

Согласно данным, представленным в таблице 5.3, для всего исследуемого диапазона концентраций наблюдается достаточно высокая точность

определения катионов  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ .

Полученные результаты свидетельствуют о возможности определения катионов  $\text{NovH}^+$  и  $\text{LidH}^+$  в многокомпонентных растворах с более высокой точностью и воспроизводимостью, по сравнению с другими методами аналитической химии [39, 103, 110, 113].

Разработанные мультисенсорные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами на основе модифицированных мембран могут иметь практическую значимость для экспресс-определения объемных органических катионов, одновременно присутствующих в фармацевтических формах и медицинских стоках.

## **5.2 Мультисенсорные системы для определения катионов $\text{NovH}^+$ ( $\text{LidH}^+$ ) и $\text{K}^+$ в растворах $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ ( $\text{LidHCl}+\text{KCl}$ )**

В главе 3 (раздел 3.3) показано, что для организации ПД-сенсоров при определении катионов  $\text{NovH}^+$ , ( $\text{LidH}^+$ ) и  $\text{K}^+$  в водных растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  ( $\text{LidHCl}+\text{KCl}$ ) необходимо использовать модифицированные  $\text{ZrO}_2$  перфторированные сульфокатионообменные мембраны в К-форме. Кроме того, отмечена необходимость учета влияния на отклик ПД-сенсоров не только концентрации определяемых органических и неорганических ионов, но и ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Для совместного определения  $\text{NovH}^+$  и  $\text{K}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  были выбраны ПД-сенсоры (I, II) на основе мембран в К-форме с концентрациями  $\text{ZrO}_2$  2.0 и 2.8 мас. %, а для определения  $\text{LidH}^+$  и  $\text{K}^+$  в растворах  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  были выбраны ПД-сенсоры (I, II) на основе мембран, содержащих 2.4 и 2.8 мас. %  $\text{ZrO}_2$ . ПД-сенсоры на основе данных образцов мембран характеризовались снижением чувствительности к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$ , по сравнению с таковой для сенсоров на основе немодифицированных мембран. Схема электрохимической ячейки для анализа водных растворов  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  и  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  представлена на рисунке 2.2. Электрохимические цепи для определения откликов сенсоров

описываются выражениями (2.27)–(2.29).

В таблице 5.4 представлены значимые значения коэффициентов градуировочных уравнений (3.4, 3.5) для ПД-сенсоров, входящих в состав массива мультисенсорных систем. При градуировке учитывали влияние концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  на отклик ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  и  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$ . В таблице 9 Приложения представлены исходные данные для определения коэффициентов градуировочных уравнений в исследуемых растворах.

Таблица 5.4 – Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран в К-форме к катионам  $\text{NovH}^+$  (или  $\text{LidH}^+$ ),  $\text{K}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  (или  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$ ).

Исследуемый раствор	NovHCl+KCl		LidHCl+KCl	
	2.0	2.8	2.4	2.8
$\omega (\text{ZrO}_2)$ , мас. %				
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f=90)}$ , мВ	$-34 \pm 1,4$	$-104 \pm 9$	$-124 \pm 4$	$-36,6 \pm 6$
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f=90)}$ , мВ/рС ( $\text{NovH}^+$ ) / ( $\text{LidH}^+$ )	$30,9 \pm 1,0$	$8,4 \pm 0,9$	$12,6 \pm 0,4$	$15,3 \pm 0,6$
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f=90)}$ , мВ/рС ( $\text{K}^+$ )	$29,4 \pm 0,8$	$24,4 \pm 0,9$	$31,0 \pm 0,4$	$22,0 \pm 0,6$
$b_3 \pm \Delta b_{3(p=0,95; f=90)}$ , мВ/рН	$-15,0 \pm 0,4$	$27,2 \pm 0,4$	$21,81 \pm 0,12$	$8,9 \pm 0,12$

Все уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05 (таблица 6 Приложения).

В таблице 5.5 (а) представлены результаты определения катионов  $\text{NovH}^+$  и  $\text{K}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  с использованием ПД-сенсоров на основе мембран с концентрациями  $\text{ZrO}_2$  2.0, 2.8 мас. %. В таблице 5.5 (б) представлены результаты определения катионов  $\text{LidH}^+$  и  $\text{K}^+$  в растворах  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  с использованием ПД-сенсоров на основе мембран с концентрациями  $\text{ZrO}_2$  2.4, 2.8 мас. %. Число определений составляло 3-5. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 5.5 – Определение катионов  $\text{NovH}^+$  (или  $\text{LidH}^+$ ) и  $\text{K}^+$  при их совместном присутствии с помощью ПД-сенсоров на основе модифицированных  $\text{ZrO}_2$  мембран в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  (а),  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  (б) ( $n=3-5$ ,  $p=0,95$ )

а)

Введено ( $C_{\text{вв}}$ ), М		Найдено ( $\bar{C}_{\text{эксн}}$ ), М	
NovHCl	KCl	NovH <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,03 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(1,10 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,00 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$	$(9,67 \pm 1,31) \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(1,13 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$(1,01 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$

б)

Введено ( $C_{\text{вв}}$ ), М		Найдено ( $\bar{C}_{\text{эксн}}$ ), М	
LidHCl	KCl	LidH <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,06 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$(1,03 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(9,71 \pm 1,25) \cdot 10^{-4}$	$(9,63 \pm 0,66) \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(8,55 \pm 1,11) \cdot 10^{-3}$	$(9,40 \pm 1,14) \cdot 10^{-3}$

В таблице 5.6 приведены характеристики сходимости и воспроизводимости результатов определения катионов  $\text{NovH}^+$ , ( $\text{LidH}^+$ ) и  $\text{K}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  ( $\text{LidHCl}+\text{KCl}$ ).

Таблица 5.6 – Систематические и случайные ошибки определения катионов  $\text{NovH}^+$  и  $\text{K}^+$  (а), ( $\text{LidH}^+$  и  $\text{K}^+$  (б)) с использованием ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран

а)

Мембраны ПД-сенсоров	Сорт ионов	$\frac{\bar{C}_{\text{эксн}} - C_{\text{вв}}}{C_{\text{вв}}}, \%$	$S_r, \%$
I – Nafion+2.0 мас. % $\text{ZrO}_2$	$\text{NovH}^+$	0,6-14	2-15
II – Nafion+2.8 мас. % $\text{ZrO}_2$	$\text{K}^+$	1,4-10	5-14

б)

Мембраны ПД-сенсоров	Сорт ионов	$\frac{\overline{C}_{\text{эксн}} - C_{\text{вв}}}{C_{\text{вв}}}, \%$	$S_r, \%$
I – Nafion+2.4 мас. % ZrO <sub>2</sub>	LidH <sup>+</sup>	3-14	0,8-13
II – Nafion +2.8 мас. % ZrO <sub>2</sub>	K <sup>+</sup>	3-6	7-14

Для всего исследуемого диапазона концентраций наблюдается достаточно высокая точность определения катионов NovH<sup>+</sup> и LidH<sup>+</sup>. Полученные величины ошибок определения ионов K<sup>+</sup>, полученных с помощью разработанной мультисенсорной системы, ниже соответствующих величин для определения ионов K<sup>+</sup>, полученных с помощью стандартных К-СЭ, даже в отсутствии мешающих ионов [54, 162, 163].

Таким образом, использование ПД-сенсоров на основе модифицированных наночастицами ZrO<sub>2</sub> перфторированных мембран позволило осуществить совместное определение ионов NovH<sup>+</sup> (LidH<sup>+</sup>) и K<sup>+</sup> в водных растворах. Разработанные мультисенсорные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами могут иметь практическую значимость для количественного экспресс-анализа фармацевтических форм и медицинских стоков, содержащих гидрохлориды новокаина и лидокаина.

### 5.3 Мультисенсорные системы для совместного определения катионов (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) и анионов (CH<sub>3</sub>COCOO<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>) в щелочных растворах

В главе 4 обосновано появление чувствительности ПД-сенсоров на основе модифицированных наночастицами гидратированного ZrO<sub>2</sub> перфторированных сульфокатионообменной мембран МФ-4СК и Nafion в К-форме к органическим и серосодержащим анионам, если pH раствора >7. Кроме того показано, что с изменением концентрации допанта существенно меняется соотношение чувствительности ПД-сенсоров к органическим и неорганическим катионам и анионам. Для совместного определения катионов (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) и анионов (CH<sub>3</sub>COCOO<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>) в щелочных растворах были выбраны перекрестно

чувствительные ПД-сенсоры (I, II) на основе мембран Nafion в К-форме с концентрациями  $ZrO_2$  2.0 и 2.4 мас. %. ПД-сенсор (I) имел наименьшую чувствительность к анионам, а ПД-сенсор (II) – наибольшую.

Схема электрохимической ячейки для определения катионов и анионов в растворах, содержащих ионы  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$ ,  $OH^-$ , представлена на рисунке 2.2. Электрохимические цепи для определения откликов сенсоров описываются выражениями (2.27)–(2.29).

Экспериментально были определены значения откликов ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран в К-форме с концентрациями  $ZrO_2$  2.0 и 2.4 мас.% относительно электрода сравнения при варьировании концентрации исходных реагентов от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М.

В таблице 5.7 представлены значимые значения коэффициентов градуировочных уравнений (4.1) с учетом влияния на отклик трех факторов: отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации катионов  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , pH раствора и отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации анионов  $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$ . Исходные данные для градуировки ПД-сенсоров на основе модифицированных  $ZrO_2$  мембран представлены в таблице 10 Приложения.

Таблица 5.7 – Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран в К-форме в растворах, содержащих ионы  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$ ,  $OH^-$

Коэффициенты градуировочных уравнений	$\omega (ZrO_2)$ , мас. %	
	2.0	2.4
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f=56)}$ , мВ	62,6±0,8	25,1±1,1
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f=56)}$ , мВ/рС ( $NH_4^+ + K^+$ )	65,9±0,8	55,3±0,6
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f=56)}$ , мВ/рН	0,83±0,06	0,12±0,05
$b_3 \pm \Delta b_{3(p=0,95; f=56)}$ , мВ/рС ( $CH_3COCOO^- + HS^-$ )	17,7±0,7	8,1±0,5

В таблице 6 Приложения представлены рассчитанные значения дисперсий воспроизводимости и дисперсий адекватности откликов ПД-сенсоров, а также их отношения. Все уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05, так как отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости не превышает табличное значение критерия Фишера.

В таблице 5.8 представлены результаты определения катионов и анионов с помощью двух перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе модифицированных  $ZrO_2$  мембран Nafion с концентрациями  $ZrO_2$  2.0 и 2.4 мас.%. Число определений составляло 8. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 5.8 – Определение ионов  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $CH_3COCOO^-$  и  $HS^-$  в щелочных растворах с помощью ПД-сенсоров на основе мембран Nafion с концентрациями 2.0 и 2.4 мас. %  $ZrO_2$  (n=8, p=0,95).

Введено ( $C_{вв}$ ), М		Найдено ( $\bar{C}_{экл}$ ), М	
$K^+ + NH_4^+$	$CH_3COCOO^- + HS^-$	$K^+ + NH_4^+$	$CH_3COCOO^- + HS^-$
$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$(1,02 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$(5,98 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$(1,069 \pm 0,018) \cdot 10^{-2}$	$(1,11 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$(2,08 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$	$(2,12 \pm 0,13) \cdot 10^{-2}$

В таблице 5.9 приведены характеристики сходимости и воспроизводимости результатов определения катионов и анионов в исследуемых растворах, полученных с использованием двух перекрестно чувствительных ПД-сенсоров.



Таблица 5.9 – Систематические и случайные ошибки определения катионов и анионов с использованием двух перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе мембран с концентрациями  $ZrO_2$  2.0 и 2.4 мас. %

Мембраны ПД-сенсоров	Сорт ионов	$\frac{\bar{C}_{эксп} - C_{вв}}{C_{вв}}, \%$	$S_r, \%$
I – Nafion+2.0 мас. % $ZrO_2$	$K^+ + NH_4^+$	0,3-7	1,7-4
II – Nafion+2.4 мас. % $ZrO_2$	$CH_3COCOO^- + HS^-$	4-12	7-11

Полученные результаты свидетельствуют о возможности определения катионов ( $NH_4^+$ ,  $K^+$ ) и анионов ( $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$ ) в щелочных растворах с более высокой точностью и воспроизводимостью во всем исследуемом диапазоне концентраций. Однако для ПД-сенсоров наблюдался меньший разброс результатов определения катионов, чем анионов.

Следует отметить, что более стабильную работу проявляют ПД-сенсоры с мембранами Nafion, что объясняется более плотной и упорядоченной структурой по сравнению с МФ-4СК [34]. Это подтверждается и более низкими значениями дрейфа окликов ПД-сенсоров на основе мембран Nafion, чем на основе мембран МФ-4СК (таблица 4.1).

Представленные результаты могут быть использованы при разработке мультисенсорных систем для экспресс-анализа технологических растворов, содержащих серосодержащие и органические ионы совместно с неорганическими.

## ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что причинами влияния модификации перфторированных сульфокатионообменных мембран наночастицами гидратированного амфотерного  $ZrO_2$  на чувствительность ПД-сенсоров к органическим и неорганическим ионам является изменение зарядового состояния допанта при его протонировании или депротонировании (в зависимости от pH раствора) и объема внутривыводного пространства за счет электростатического взаимодействия дебаевских слоев у поверхности допанта и у стенок пор мембраны.

2. Влияния присутствия и концентрации  $ZrO_2$ , в перфторированных сульфокатионообменных мембранах (МФ-4СК и Nafion) на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к ионам  $NovH^+$ ,  $LidH^+$  и  $H_3O^+$  в растворах  $NovHCl$ ,  $LidHCl$  и  $NovHCl+LidHCl$  связано с различиями размеров органических ионов и ионов  $H_3O^+$ , а также с различным расположением функциональных групп ионов  $NovH^+$  и  $LidH^+$ . Использование мембран с концентрацией  $ZrO_2$  2.4 масс.% позволило в 2 (1,6) раза увеличить чувствительность ПД-сенсоров к катионам  $NovH^+$  ( $LidH^+$ ) и в 4 (1,5) раза снизить чувствительность к ионам  $H_3O^+$ , мешающим определению органических катионов, в растворах  $NovHCl$  и  $LidHCl$ . В растворах  $NovHCl+LidHCl$  чувствительность ПД-сенсоров мембран в К-форме с концентрацией  $ZrO_2$  2.4 масс.% к  $NovH^+$  и  $LidH^+$  превышает чувствительность к  $H_3O^+$  в 6 и 1,6 раз соответственно.

3. Исследована перекрестная чувствительность ПД-сенсоров на основе допированных мембран к ионам  $NovH^+$  ( $LidH^+$ ),  $K^+$  и  $H_3O^+$ , совместно присутствующим в водных растворах. Для совместного определения  $NovH^+$  ( $LidH^+$ ) и  $K^+$  в растворах  $NovHCl+KCl$  ( $LidHCl+KCl$ ) были выбраны пары мембран, имеющие соизмеримую чувствительность ПД-сенсора к  $NovH^+$  ( $LidH^+$ ) и  $K^+$ . При этом допирование мембран позволило снизить чувствительность ПД-сенсоров к ионам  $H_3O^+$ , по сравнению с таковой для немодифицированных мембран.

4. Обнаружено, что введение наночастиц гидратированного  $ZrO_2$  в перфторированную сульфокатионообменную мембрану приводит к появлению чувствительности ПД-сенсоров на их основе к органическим анионам, если pH исследуемого раствора  $> 7$ . Причиной является депротонирование в щелочной среде гидратированного  $ZrO_2$  и электростатическое отталкивание дебаевских слоев допанта и стенок пор мембраны, приводящее к расширению внутривещного пространства и увеличению концентрации в нем коионов при малом объеме свободного раствора.

5. Разработаны мультисенсорные системы для совместного определения катионов  $NovH^+$ ,  $LidH^+$  и  $K^+$  в растворах  $NovHCl+LidHCl$ ,  $NovHCl+KCl$  и  $LidHCl+KCl$  с учетом влияния ионов  $H_3O^+$  на отклик сенсоров. Электрохимическая ячейка включает два перекрестно чувствительных ПД-сенсора, отличающихся концентрацией допанта в мембранах, стеклянный электрод для контроля pH, хлоридсеребряный электрод сравнения и многоканальный высокоомный потенциометр. Относительная погрешность определения концентрации  $NovH^+$ ,  $LidH^+$  и  $K^+$  в растворах  $NovHCl+LidHCl$ ,  $NovHCl+KCl$  и  $LidHCl+KCl$  с помощью ПД-сенсоров составила 0,5-18%, относительное стандартное отклонение результатов определения составило 0,5-20%.

6. Разработана мультисенсорная система для совместного определения концентрации катионов  $K^+$ ,  $NH_4^+$  и анионов  $CH_3COCO_2^-$ ,  $HS^-$  в щелочных растворах. Электрохимическая ячейка включает два перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе мембран Nafion с концентрациями  $ZrO_2$  2.0 и 2.4 масс.%, стеклянный электрод для контроля pH, хлоридсеребряный электрод сравнения и многоканальный высокоомный потенциометр. Наименьший разброс результатов определения при использовании мембран Nafion объясняется их более плотной и упорядоченной структурой по сравнению с МФ-4СК. Относительная погрешность определения концентрации катионов  $K^+$ ,  $NH_4^+$  и анионов  $CH_3COCO_2^-$ ,  $HS^-$  составила 0,3-7% и 4-12% соответственно. Относительное стандартное отклонение результатов определения катионов  $K^+$ ,  $NH_4^+$  и анионов  $CH_3COCO_2^-$ ,  $HS^-$  составило 1,7-4% и 7-11% соответственно.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ramanavičius A. Electrochemical sensors based on conducting polymer— polypyrrole / A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė, A. Malinauskas // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51, № 27. – P. 6025-6037.
2. Peighambardoust S.J. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications / S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35, № 17. – P. 9349-9384.
3. Lindbrathen Arne Membrane separation of chlorine gas / Arne Lindbrathen, May-Britt Hagg // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2009. – V. 48, № 1. – P. 1-16.
4. Rana Usman Ali Toward protic ionic liquid and organic ionic plastic crystal electrolytes for fuel cells / Usman Ali Rana, Maria Forsyth, Douglas R. MacFarlane [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 84. – P. 213-222.
5. Грибов Е.Н. Транспортные свойства нафionoвых мембран, модифицированных ионами тетрапропиламмония, в приложении к топливным элементам прямого окисления метанола/ Е.Н. Грибов, И.М. Кривобоков, Е.В. Пархомчук [и др.] // *Электрохимия*. – 2009, – Т. 45, №2. – С. 211-220.
6. Ярославцев А.Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4, № 3. – С. 44-63.
7. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны / Р.Е. Кестинг. – Москва: Химия, 1991. – 336 с.
8. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: каталог. – Москва: НИИТЭХИМ, 1977 – 32 с.
9. Исикавы Н. Новое в технологии соединений фтора / под ред. Н. Исикавы. – Москва: Мир, 1984. – 392 с.
10. Воропаева Е.Ю. Ионный перенос в мембранах МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония / Е.Ю. Воропаева,

- И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. №11. – С. 1797 – 1801.
11. Кузнецов Е.В. Синтез и исследование транспортных свойств гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных оксидом церия / Е.В. Кузнецов, Е.Ю. Сафронова, В.К. Иванов [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1, №4. – С. 276-281.
  12. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 395 с.
  13. Yeager H. J. Perfluorinated Ionomer Membranes / H. J Yeager, A. Eisenberg // American Chemical Society. – 1982. – P. 196.
  14. Hsu W.Y. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes / W.Y. Hsu, T.D. Gierke // Journal of Membrane Science. – 1983. – V. 13. – P. 307-326.
  15. Gierke T.D. The morphology in Nafion perfluorinated membrane. Products as determination by wide and small angle X-ray studies / T.D. Gierke, G.E. Munn, C. Wilson // Journal of Polymer Science. – 1981. – V. 19. – P. 1687-1704.
  16. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 490 с.
  17. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев. – Москва: Химия, 1988. – 240 с.
  18. Вольфкович Ю.М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства / Ю.М. Вольфкович // Электрохимия. – 1984. – Т.20, № 5. – С. 665-672.
  19. Berezina N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure / N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Demina [et al.] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2008. – V. 139. – P. 3-28.
  20. Haubold H.-G. Nano structure of Nafion: a SAXS study / H.-G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth [et al.] // Electrochimica Acta. – 2001. – V. 46. – P. 1559-1563.

21. Кононенко Н.А., Фрменко М.А., Березина Н.П., Вольфович Ю.М. Пористая структура мембранных материалов. // Учебное пособие. Краснодар: Кубанский гос. ун-т. 2013. 121 с.
22. Тимофеев С.В. Электрохимические и диффузионные характеристики модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК / С.В. Тимофеев, Н.А. Кононенко, Л.П. Боброва [и др.] // Фторные заметки. – 2011. – Т. 76, № 3 – С. 2-9.
23. Остроушко А.А. Химическое материаловедение: взгляд сквозь призму нанотехнологий / А.А. Остроушко // Известия Уральского Государственного Университета. – 2008. – №56. – С.15 – 24.
24. Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранных и ионообменных материалах / А.Б. Ярославцев, В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, №5. – С. 2935.
25. Arbizzani C. Methanol permeability and performance of Nafion–zirconium phosphate composite membranes in active and passive direct methanol fuel cells / C. Arbizzani, A. Donnadio, M. Pica [et al.] // Journal of Power Sources. – 2010. – V.195, № 12. – P.7751-7756.
26. Amirinejad M. Preparation and characterization of phosphotungstic acid-derived salt/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells / M. Amirinejad, S.S. Madaeni, M.A. Navarra [et al.] // Journal of Power Sources – 2011. – V.196, №3. – P.988-998.
27. Pyoung-Chan Lee P In situ formation of platinum nanoparticles in Nafion recast film for catalyst-incorporated ion-exchange membrane in fuel cell applications / Lee P. Pyoung-Chan, T. Han, D. Kim [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2008. – V.322, № 2. – P.441-445.
28. Ijeri V. Nafion and carbon nanotube nanocomposites for mixed proton and electron conduction / V. Ijeri, L. Cappelletto, S. Bianco [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2010. – V.363. – P.265-270.
29. Порфирьева А.В. Импедиметрический ДНК-сенсор на основе электродов, модифицированных углеродными нанотрубками, поли (метиленовым синим) и

- аптамером на тромбин / А.В. Порфирьева, Г.А. Евтюгин, М.А. Савельева [и др.] // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. – 2009. – Т. 151, № 4. – С. 19-28.
30. Аруари V.V. Determination of cysteamine using label-free gold nanoparticles / V.V. Аруари, S.G. Dmitrienko, V.V. Arkhipova [et al.] // Analytical Methods. – 2012. – Т. 4, № 10. – С. 3193-3199.
31. Аруари V.V. Unusual application of common digital devices: potentialities of eye-one pro mini-spectrophotometer - a monitor calibrator for registration of surface plasmon resonance bands of silver and gold nanoparticles in solid matrices / V.V. Аруари, S.G. Dmitrienko, Y.A. Zolotov // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Т. 188. – С. 1109-1115.
32. Ahmad H. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications / H. Ahmad, S.K. Kamarudin, U.A. Hasran // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35, № 5. – P.2160-2175.
33. Adjemian K.T. Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C / K.T. Adjemian, S.J. Lee, S. Srinivasan // Journal of Electrochemical Society. – 2002. – V.149, № 3. – P.256-261.
34. Ярославцев А.Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта / А.Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7, № 9-10. – С. 8-18.
35. Jones D.J. In Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. / D.J. Jones, J. Roziere // Fuel Cell Technology and Applications. – 2003. – V.3 – P. 447.
36. Демина О. А. Влияние апротонного растворителя на селективность ионообменных мембран / О. А. Демина, А. В. Демин, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2011. – Т.17, №7. – С. 811-819.
37. Пат. 87260 РФ. Потенциометрический измерительный комплекс для определения органических электролитов в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия / 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. 27.09.09; бюл. № 27, 2 с.

38. 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 Воронеж. гос. ун-т. – № 2011106419; заявл. 21.02.11, опубл. 20.08.11; бюл. №23.

39. Bobreshova O.V. A new type of potentiometric sensors based on perfluorinated, sulfonated cation-exchange membranes for quantitative analysis of multicomponent aqueous solutions / O.V. Bobreshova, A.V. Parshina, K.A. Polumestnaya [et al.] // *Petroleum Chemistry*. – 2011. – Vol. 51, № 7. – P. 496-505.

40. Бобрешова О.В. Потенциометрическая мультисенсорная система для определения лизина в водных растворах с хлоридами калия и натрия / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Е.А. Рыжкова // *Журнал аналитической химии*. – 2010. – Т. 65, № 8. С. 885-891.

41. Бобрешова О.В. 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.

42. Bobreshova O. V. Potentiometric cross-sensitive PD-sensors for the simultaneous determination of nicotinic acid and pyridoxine hydrochloride in aqueous solutions / O. V. Bobreshova, A.V. Parshina, Yu. V. Pozhidaeva // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. V. 68, N. 4. – P. 321–327.

43. Muraviev Dmitri N. Novel routes for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices / Dmitri N. Muraviev, Jorge Macanás, Marinella Farre [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. –V. 118. – P. 408-417.

44. Hongcai Zhang. A novel amperometric sensor based on screen-printed electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and molecularly imprinted membrane



- for rapid determination of ractopamine in pig urine / Hongcai Zhang, Guoyan Liu, Chunyan Chai // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – V. 168. – P. 103-110.
45. Zhao F. Determination of matrine using a new voltammetric sensor based on L-cysteine / graphene oxide-chitosan composite film modified electrode / F. Zhao, L. Wang, Y. Liu [et al.] // *Electroanalysis*. – 2012. – V. 24, №3. – P. 691-698.
46. Macanás J. Preparation and characterisation of metal-polymer nanocomposite membranes for electrochemical applications / J. Macanás, M. Muñoz, S. Alegret [et al.] // *Physica Status Solidi*. – 2007. – V. 204, № 6. – P. 1699-1705.
47. Walcarius A. Voltammetric in situ investigation of an MCM-41-modified carbon paste electrode-a new sensor / A. Walcarius, C. Despas, P. Trens [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1998. – V. 453, №1-2. – P. 249-252.
48. Yola M.L. A novel voltammetric sensor based on p-aminothiophenol functionalized graphene oxide/gold nanoparticles for determining quercetin in the presence of ascorbic acid / M.L. Yola, N. Atar, Z. Üstündağ [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2013. – V. 698. – P. 9-16.
49. Wang Y. A novel poly(cyanocobalamin) modified glassy carbon electrode as electrochemical sensor for voltammetric determination of peroxyxynitrite / Y. Wang, Z.Z. Chen // *Talanta*. – 2010. – V. 82, №2. – P.534-539.
50. Li S. 3-Aminopropyltriethoxysilanes modified porous silicon as a voltammetric sensor for determination of silver ion / S. LI, W. MA, Y. Zhuo [et al.] // *International journal of Electrochemical Science*. . – 2013. – V. 8, №2. – P.1802-1812.
51. Karimi-Maleh H. Voltammetric determination of captopril using a novel ferrocene-based polyamide as a mediator and multi-wall carbon nanotubes as a sensor / H. Karimi-Maleh, S. Mehdipour-Ataei, M. Hatami [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 69. № 2. – P. 176.
52. Будников Г.К. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. Учебное пособие / Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин, В.Н.Майстренко // Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 327 с.

53. Budnikov G.K. Chemically modified electrodes with amperometric response in enantioselective analysis / G.K. Budnikov, G.A. Evtyugin, Yu.G. Budnikova [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2008. – Т. 63, № 1. – С. 2-12.
54. Проблемы аналитической химии. Том 14. Химические сенсоры / под ред. Ю.Г. Власова. – М.: Наука, 2011. – 399 с.
55. Власов Ю.Г. Электронный язык – системы химических сенсоров для анализа водных сред / Ю.Г. Власов, А.В. Легин, А.М. Рудницкая // *Рос.хим. ж.* (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 101-112.
56. Власов Ю.Г. Мультисенсорные системы типа электронный язык – новые возможности создания и применения химических сенсоров / Ю.Г. Власов, А.В. Легин, А.М. Рудницкая // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75, № 2. – С.141-150.
57. Di Natale C., D'Amico A., Vlasov Yu. G., Legin A.V., Rudnitskaya A. M. // *Proc. of the Intern. Conf. EUROSENSORS IX*. 1995. Stockholm, Sweden. P. 512.
58. Vlasov Yu. Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions Original Research Article / Yu. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1997. – V. 44, № 1– 3. – P. 532-537.
59. Вершинин В.И. Хемометрика в работах российских аналитиков / В.И. Вершинин // *Журнал аналитической химии*. – 2011. – Т. 66, № 11. – С. 1124-1134.
60. Власов Ю.Г. Катионная чувствительность стекол системы AgI-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и их применение в мультисенсорном анализе жидких сред / Ю.Г. Власов, А.В. Легин, А.М. Рудницкая // *Журнал аналитической химии*. – 1997. – Т. 52, № 8. – С. 837-843.
61. Legin A.V. The features of the electronic tongue in comparison with the characteristics of the discrete ion-selective sensors / A.V. Legin, A.M. Rudnitskaya, Yu.G. Vlasov [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – Vol. 58, № 1– 3. – P 464-468.
62. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных / К. Эсбенсен. – Барнаул: изд-во Алт. ун-та, 2003 – 159 с.

63. Pioggia G. Assessment of bioinspired models for pattern recognition in biomimetic systems / G. Pioggia, M. Ferro, A. Ahluwalia [et al.] // *Bioinspiration and Biomimetics*. – 2008. – V. 3, № 1. Art. No. 016004.
64. Guitierrez J.M. Wavelet neural network as a multivariate calibration method in voltammetric electronic tongues / J.M. Guitierrez, L. Moreno-Baron, M. Del Valle [et al.] // *Neural network world*. – 2009. – V. 19, № 1. – P. 53-64.
65. Cartas R. Multivariate calibration model for a voltammetric electronic tongues based on a multiple output wavelet neural network / R. Cartas, L. Moreno-Baron, A. Merkogi [et al.] // *Studies in computational Intelligence*. – 2007. – V. 188. – P. 137-167.
66. Симчера В.М. Методы многомерного анализа статистических данных: учебное пособие. – Москва: Финансы и статистика, 2008. – 400 с.
67. Халафян А.А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных. 3-е изд. Учебник - Москва: ООО «Бином-Пресс», 2007. – 512 с.
68. Нифталиев С.И. Оценка качества биотехнологических объектов с применением искусственных нейронных сетей и метода пьезокварцевого микровзвешивания / С.И. Нифталиев, Е.И. Мельникова, Я.И. Коренман [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2009. – Т. 75, № 6. – С. 13-16.
69. Ширунов М.О. Оптимизация параметров изомеризации D-галактозы в D-тагатозу методом искусственных нейронных сетей / М.О. Ширунов, Е.И. Мельникова, С.И. Нифталиев // *Хранение и переработка сельхозсырья*. – 2012. – № 9. – С. 33-35.
70. Нифталиев С.И. Искусственные нейронные сети в мультисенсорном анализе двухкомпонентной смеси бензилацетат – этилбензоат / С.И. Нифталиев, С.Е. Плотникова // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. – 2013. – № 1. – С. 41-46.
71. Verrelli G. Development of silicon-based potentiometric sensors: Towards a miniaturized electronic tongue / G. Verrelli, L. Francioso, R. Paolesse [et al.] // *Sensors and Actuators B*. – 2007. – V. 123. – P. 191-197.

72. Winqvist F. A hybrid electronic tongue / F. Winqvist, S. Holmin, C. Krantz-Rulcker [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2000. – V. 406, № 2. – P. 147-157.
73. Алхасов С.С. Определение концентраций ионов тяжелых металлов посредством блока обработки данных мультисенсорной системы для мониторинга водных сред / С.С. Алхасов, Л.П. Милешко, А.А. Целых // *Известия Южного федерального университета. Технические науки*. – 2013. – Т. 141, № 4. – С.161–168.
74. Nuñez L. Development and application of an electronic tongue for detection and monitoring of nitrate, nitrite and ammonium levels in waters / L. Nuñez, M.V.B. Zanoni, X. Cetó [et al.] // *Microchemical Journal*. – 2013. – Т. 110. – С.273-279.
75. Gutiérrez J.M. Hybrid electronic tongue based on multisensory data fusion for discrimination of beers / J.M. Gutiérrez, Z. Haddi, A. Amari [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Т. 177. – С.989-996.
76. Mimendia A. A review of the potentiometric electronic tongue in the monitoring of environmental systems / A. Mimendia, J.M. Gutiérrez, L. Leija [et al.] // *Environmental modeling & software*. – 2010. – № 25. – P.1023-1030.
77. Rudnitskaya A. Multisensory system on the basis of an array of non-specific chemical sensors and artificial neural networks for determination of inorganic pollutants in a model groundwater / A. Rudnitskaya, A. Ehlert, A. Legin [et al.] // *Talanta*. – 2001. – № 55. – P. 425-431.
78. Gallardo J. Application of a potentiometric electronic tongue as a classification tool in food analysis / J. Gallardo, S. Alegret, M. Valle // *Talanta*. – 2005. – № 66. – P.1303-1309.
79. Riul A. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks / A. Riul Jr., H.C. Sousa, R.R. Malmegrim [et al.] // *Sensors and actuators*. – 2004. – № 98. – P. 77-82.
80. Ciosek P. Potentiometric electronic tongue based on integrated array of microelectrodes / P. Ciosek, R. Mamińska, A. Dybko [et al.] // *Sensors and actuators*. – 2007. – № 127. – P. 8-14.

81. Rudnitskaya A. Assessment of bitter taste of pharmaceuticals with multisensory system employing 3 way PLS regression / A. Rudnitskaya, D. Kirsanov, Y. Blinova [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2013. – Т. 770. – С.45-52.
82. Кулапина Е.Г. Массивы потенциометрических сенсоров для отдельного определения антибиотиков пенициллинового ряда с использованием метода искусственных нейронных сетей / Е.Г. Кулапина, С.В. Снесарев, Н.М. Макарова [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2011. – Т. 66, № 1. – С. 82-87.
83. Кулапина Е.Г. Потенциометрические сенсоры с пластифицированными поливинилхлоридными мембранами, селективные к антибиотикам пенициллинового ряда. Свойства, применение / Е.Г. Кулапина, Н.М. Макарова, О.И. Кулапина [и др.] // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2011. – Т. 1, № 3. – С. 1-10.
84. Jańczyk M. Resolution of amino acid mixtures by an array of potentiometric sensors based on boronic acid derivative in a SIA flow system / M. Jańczyk, A. Kutyla-Olesiuk, X. Cetó [et al.] // *Sensors and Actuators*. – 2013. – P. 179-186.
85. Бобрешова О.В. Потенциометрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК / О.В. Бобрешова, М.В. Агупова, А.В. Паршина // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т. 64, № 6. – С. 660-665.
86. Пат. 2376591 РФ. Потенциометрический сенсор для определения лизина в водном растворе / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В., заявитель и патентообладатель Ворон.гос. ун-т. – № 2008130748/28; заявл. 24.07.08, опубл. 20.12.09; бюл. №35, 6 с.
87. Бобрешова О.В. Определение аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах с использованием новых потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, М.В. Агупова [и др.] // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46, № 11. – С. 1338-1349.

88. Феттер К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – Москва: Химия, 1962. – 856 с. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – 2-е изд., испр. и перераб. – М.: Химия. – 2006. – 672с.
89. Lindenmeier M. Structural and Functional Characterization of Pronil-lysine, a Novel Protein Modification in Bread Crust Melanoidins Showing in Vitro Antioxidative and Phase I/II Enzyme Modulating Activity / M. Lindenmeier, V. Fast, T. Hofmann // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2002. – V.50. – P. 6997-7006.
90. Higa M. A novel measurement method of Donnan potential at an interface between a charged membrane and mixed salt solution / M. Higa, A. Tanioka, A. Kira // *Journal of Membrane Science*. – 1998. – V.140. – P. 213-220.
91. Davis T.A. Measurement of Donnan potentials in gels by in situ microelectrode voltammetry / T.A. Davis, L.P. Yezek, J.P. Pinheiro [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2005. – V. 584. – P. 100-109.
92. Бобрешова О.В. Потенциометрические сенсоры на основе ионообменников для анализа водных растворов: учебное пособие / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина // Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2012. – 154 с.
93. Камман К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман.– Москва: Мир, 1980. – 283 с.
94. Бобрешова О.В. Потенциометрические сенсоры нового типа на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран для количественного анализа многокомпонентных водных сред / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, К.А. Полуместная [и др.] // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2011. – Т.1, № 1. – С. 27-36.
95. Паршина А.В. ПД-сенсоры на основе перфторированных мембран для совместного определения витаминов В1, В6, РР в водных растворах / А.В. Паршина, О.В. Бобрешова // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2014. – Т. 4, № 3. – С. 219.



96. Кулешова М.И. Анализ лекарственных форм, изготавливаемых в аптеках / М.И. Кулешова, Л.Н. Гусева, О.К. Сивицкая. – пособие. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1989. – 288 с.
97. Перельман Я.М. Анализ лекарственных форм (практическое руководство) / Я.М. Перельман. Спб. : Медгиз, 1961. – 616 с.
98. Полуместная К.А. Определение новокаина, лидокаина в водных растворах и лекарственных формах с использованием потенциометрических ПД-сенсоров и титриметрических методик / К.А. Полуместная, С.А. Путинцева, К.Ю. Янкина [и др.] // Вестник ВГУ Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2012. №2. – С. 76-81.
99. Костарной Г. Б. Использование высокоэффективной жидкостной хроматографии для анализа многокомпонентных лекарственных препаратов / Г. Б. Костарной, А.В. Голубицкий, Е. М. Басова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 6. – С. 566-580.
100. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. Пятигорск: Пятигорская гос. фарм. акад., 2003. 713с.
101. Садыков З.К. Обнаружение новокаина и п-аминобензойной кислоты в трупном материале / З.К. Садыков, Л.Т. Икрамов // Судебно-медицинская экспертиза. – 2000. – №4. – С.28-31.
102. Hille B. The pH – dependent rate of action of local anesthetics on the node of Ranvier / B. Hille // Journal of General Physiology. – 1977. – V. 69, №4. – P. 475-496.
103. Коренман Я.И. Экстракционно-хроматографическое определение местных анестетиков в водных средах / Я.И. Коренман, Т.В. Чибисова, П.Т. Суханов [и др.] // Аналитика и контроль. – 2013. – Т.17, №4. – С.465-471.
104. Тиллаева Г.У. Использование тонкослойной хроматографии в анализе препарата комбинированного действия / Г.У. Тиллаева, Г.М. Убдуназарова, А.А. Тулаганов // Химия природных соединений. – 1999. – Т.35, №3. – С. 147-149.

105. Патент №1415159 Способ количественного определения новокаина / Чернова Р.К., Бендер К.Т., Гусакова Н.Н., Харитоновна О.М., Борисова Г.М., Подзорова Т.Н. // Заявитель и патентообладатель НИИ химии Саратов. гос. ун-т им. Н.Г. Чернышевского и Саратов. гос. мед. инст.-т – № 4312829/31-04; заявл. 05.10.1987 ; опубл. 15.12.1989. с.7.
106. Патент №:2293985 Способ количественного определения лидокаина гидрохлорида / Нохрин Д. Ф., Колмакова Л. С., Сараева О. А., Николайчик О. П. // Заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ТюмГМА Минздрава России – №2004132640/15; заявл. 09.10.04 ; опубл. 27.04.06. с.5.
107. Иванов В.М. Сорбционно-фотометрическое и цветометрическое определение некоторых местноанестезирующих органических оснований с помощью ализаринового красного С / В.М. Иванов, Е.М.Адамова, В.Н.Фигуровская // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, № 5. – С. 485.
108. Сараева О.А Селективный метод определения лидокаина гидрохлорида / О.А. Сараева, Д.Ф.Нохрин // Фармация. – 2006. – № 4. – С. 13-15.
109. Доронин С.Ю. Аналитические возможности реакций первичных ароматических аминов с п-диметиламинокоричным альдегидом в присутствии ионов и мицелл ПАВ / С.Ю. Доронин, Р.К. Чернова, Н.Н. Гусанова // Журнал аналитической химии – 2005. – Т.60, №5 – С.471-478.
110. Сударушкина А.К. Определение новокаина и анестезина при совместном присутствии / А.К. Сударушкина, К.Г. Петрович, Р.К. Чернова // Международная конференция молодых учёных по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ - 2006». – 2006, Москва. – С. 45.
111. Патент №2348925 Вольтамперометрический способ количественного определения лидокаина гидрохлорида / Евтухова Е.Н., Ивановская Е.А., Бадажкова И.Е., Пашкова Л.В., Вовченко И.А. // Заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО НГМУ Росздрава – №2007118844/28; заявл. 21.05.07; опубл. 21.05.09.



112. Евтухова Е.Н. Вольтамперометрическое определение лидокаина гидрохлорида / Е.Н. Евтухова, Л.В. Пашкова // Медицина и образование в Сибири. – 2007. – № 3. – С. 19.
113. Кулапина Е.Г. Ионселективные электроды для определения азотсодержащих лекарственных веществ / Е.Г. Кулапина, О.В. Барина // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56, № 5. – С. 518-522.
114. Кулапина Е.Г. Электрохимические свойства мембран на основе ассоциатов физиологически активных аминов с тетрафенилборатом / Е.Г. Кулапина, О.В. Барина // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 8. – С. 935-940.
115. Харитонов С.В. Ионселективные электроды для определения лекарственных веществ / С.В.Харитонов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 4. – С. 398-432.
116. Копытин А.В. Потенциометрические сенсоры с мембранами на основе ионной жидкости триэтиламмонио-клезододекабората тетрадециламмония / А.В. Копытин, К.Ю. Жижин, Ю.И. Урусов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, № 2. – С. 203.
117. Шведене Н.В. Селективные электроды на органические ионы / Н.В. Шведене // Соросовский Образовательный Журнал. – 2004. – №2. – С. 37-43.
118. Бобрешова О.В. ПД-сенсор для определения новокаина, лидокаина в водных растворах и лекарственных формах / О.В. Бобрешова, К.А. Полуместная, А.В. Паршина [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 4. – С. 22-25.
119. Каттралл Роберт В. Химические сенсоры/ Роберт В. Каттралл // М.: Научный мир, 2000. – 144с.
120. Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф.Шольца; пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 326с.
121. Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.

122. Zhao Y.Y. Determination of pyruvic acid by using enzymic fluorescence capillary analysis / Y.Y. Zhao, X.F. Gao, Y.S. Li [et al.] // *Talanta*. – 2008. – V.76, №2 – P. 265-270.
123. Zielinska D. Potentiometric detection of organic acids in liquid chromatography using polymeric liquid membrane electrodes incorporating macrocyclic hexaamines / D. Zielinska, I. Poels, M. Pietraszkiewicz [et al.] // *Journal of Chromatography*. – 2001. – V.915, № 1-2. – P.25-33.
124. Tam Y.Y. Determination of indole-3-pyruvic acid levels in arabidopsis thaliana by gas chromatography-selected ion monitoring-mass spectrometry / Y.Y. Tam, J. Normanly // *Journal of Chromatography*. – 1998. – V.800, № 1. – P.101-108.
125. Po C. Determination of lactic acid and pyruvic acid in serum and cerebrospinal fluid by ion-exclusion chromatography with a bulk acoustic wave detector / C. PO, N. Li-Hua, Y. Shou-Zhou // *Journal of Chromatography: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. – 1995. – V.673, № 2. – P.153-158.
126. Патент №2239194 Способ определения пировиноградной кислоты в слюне / Амиров Н.Х., Булатов В.П., Иванов А.В., Зыятдинов К.Ш., Рылова Н.В., Савельева Н.В. // Заявитель и патентообладатель Казанский гос. мед. ун-т – №2001112514/14; заявл. 07.05.2001; опубл. 20.03.03.
127. Catala Icardo M. Selective flow-injection biamperometric determination of sulfur-containing amino acids and structurally related compounds / M. Catala Icardo, O. Armenta Estrela, M. Sajewicz // *Analytica Chimica Acta*. – 2001. – V. 438, № 1-2. – P. 281-289.
128. Fadeeva V.P. Determination of sulfur in organic compounds using a barium-selective electrode / V.P. Fadeeva, V.I. Vershinin, E.A.Kuzmina // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2008. – V. 63, № 8. – P.775-778.
129. Hibner F. Determination of sulfur-containing inorganic anions by dual ion chromatography and capillary electrophoresis - application to the characterization of bacterial sulfur degradation / F. Hibner, J. Mattusch, K. Heinig // *Journal of Analytical Chemistry*. – 1999. – T. 365 № 8. – С. 0647-0653.

130. Spataru N. Voltammetric Determination of L-Cysteine at Conductive Diamond Electrodes / N. Spataru, B.V. Sarada // *Analytical Chemistry*. – 2001. – V.73. – P.514-519.
131. Патент 2238552 РФ. Способ вольтамперометрического определения цистеина / Алиева Э.Ш., Цюпко Т.Г., Темердашев З.А.// Заявитель и патентообладатель Казанский гос. ун-т – №2003114181; заявл. 13.05.2003; опубл. 20.10.2004, Бюл. №29. – 8с.
132. Шайдарова Л.Г. Инверсионно-вольтамперометрическое определение некоторых аминокислот на угольно-пастовом электроде, модифицированном краун эфиром / Л.Г. Шайдарова, И.Л. Федорова, Н.А. Улахович // *Журнал аналитической химии*. – 1997. – Т.52, №3. – С.238-242.
133. Шайдарова Л.Г. Электрокаталитическое окисление цистеина и цистина на угольно-пастовом электроде, модифицированном оксидом рутения (IV) / Л.Г. Шайдарова, Г.А. Зиганшина, Г.К. Будников // *Журнал аналитической химии*. – 2003. – Т.58, № 6. – С.640-645.
134. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. — М.,1991. нормативными документами ГН 2.1.5.1315-03 и ГН 2.1.5.1316-03.
135. Регистр лекарственных средств России (РЛС). Энциклопедия лекарств. - 14-й вып./ Гл. ред. Г.Л. Вышковский. – М.: РЛС – 2006, с. 1392.
136. Перечень наркотических средств, психотропных веществ и их прекурсоров, подлежащих контролю в Российской Федерации, утверждённый Постановлением Правительства РФ № 681 от 30 июня 1998.
137. Еремин С.К., Изотов Б.Н., Веселовская Н.В. Анализ наркотических средств: руководство по химико-токсикологическому анализу наркотических и других одурманивающих средств. М.: «Мысль», 1993. – 271 с.
138. Егорова Н. А. Классификация опасности веществ, загрязняющих воду / Н. А. Егорова, И. И. Быков // *Гигиена и санитария*. – 2006. – № 2 . – С. 5-8.

139. Солдатенков А.Т. Основы органической химии лекарственных веществ / А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, И.В. Шендрик. – 2-е изд., – М.: Мир, 2003. – 190с.
140. Морган-мл Эдвард Дж. Клиническая анестезиология. / Дж. Эдвард Морган-мл, Михаэл Мэгид С – М. – СПб.: Из-во БИНОМ – Невский Диалект, 2001. – 396 с.
141. Органическая химия: учебник для студ. вузов, обуч. по специальности "Фармация": в 2 кн., 1 кн.: Биоорганическая химия / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – М.: Медицина, 2002. – 528 с.
142. Юрин В.М. Основы ксенобиологии : учеб. пособие / В.М. Юрин. – Мир.: Новое знание, 2002. – 267 с.
143. Еремин С.К. Анализ наркотических средств: руководство по химико-токсикологическому анализу наркотических и других одурманивающих средств / С.К. Еремин, Б.Н. Изотов, Н.В. Веселовская // М.: «Мысль», 1993. – 271 с.
144. Ленинджер А. Биохимия / А. Ленинджер – пер. с англ. А.А. Баева – М.: Мир, 1976–957с.
145. Кржечковская В.В. Лекарственные средства в анестезиологии. Местные анестетики / В.В Кржечковская., Р.Ш. Вахтангишвили // Ростов н/Д: Феникс, 2006. – 192с.
146. Л. Физер, М. Физер Органическая химия. Т.II. М.: «Химия». 1966. 784с.
147. Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой - СПб.: «Иван Федоров», 2003 г. С. 193.
148. Филипович Ю.Б. Основы биохимии, изд-во «Агар», 1999.
149. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. — М.,1991. нормативными документами ГН 2.1.5.1315-03 и ГН 2.1.5.1316-03.
150. Alwaela H. Development of a rapid and sensitive method for determination of cysteine/cystine ratio in chemically defined media / H. Alwaela, L. Barron, B. Paull [et al.] // Journal of Chromatography. – 2010. – P. 3863-3870.

151. Tang X. Electrochemical determination of L-Tryptophan, L-Tyrosine and L-Cysteine using electrospun carbon nanofibers modified electrode / X. Tang, Y. Liu, H. Hou [et al.] // *Talanta*. – 2009. – P. 2182-2186.
152. Дэвени Т. Аминокислоты, пептиды и белки / Т. Дэвени, Я. Гергей // М.: Мир, 1976. – 364 с.
153. Ласкорин Б.Н. Ионообменные мембраны и их применение / Б.Н. Ласкорин, Н.М. Смирнова, М.Н. Гантман. – М.: Госатомиздат., 1961. – 163 с.
154. Химия и технология редких и рассеянных элементов // Под ред. К.А. Большакова. Учеб. пособие для вузов. М.: «Высш. школа». 1976. 360с.
155. Бобрешова О.В. Потенциометрическое совместное определение катионов натрия, калия и магния в водных растворах с использованием разработанного программно-аппаратного комплекса / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Ю.Ю. Разуваев [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2012. – Т.12, №5. – С. 693-701.
156. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Разуваев Ю.Ю. Программа для автоматизации хронопотенциометрических измерений откликов мультисенсорной системы: свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2013660973 / правообладатель Ворон. гос. ун-т. № заявки 2013618880, дата регистрации 25.11.2013.
157. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа: учебное пособие для вузов / А. К. Чарыков – Ленинград: Химия, 1984. – 168 с.
158. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. / Г. Кристиан; пер. с англ. // Т.1: Аналитическая химия.– Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 623 с.
159. ГОСТ Р 52361-2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. М.: 2005. 16 с.
160. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учебное пособие для хим. – технол. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / С.Л. Ахназарова. – Москва: Высшая школа, 1985. – 327 с.

161. Основы анализа многомерных данных: методические указания к семинарским занятиям для направления 020100 – Химия, часть 2 / сост.: О.В. А.В. Паршина. – Воронеж: ВГУ, 2009.
162. Михельсон К.Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы / К.Н. Михельсон // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LI., № 2. – С. 30-36.
163. Midgley D. Systematic and random errors in known addition potentiometry a review / D.Midgley // Analyst. – 1987. – V.112. – P.557-572.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

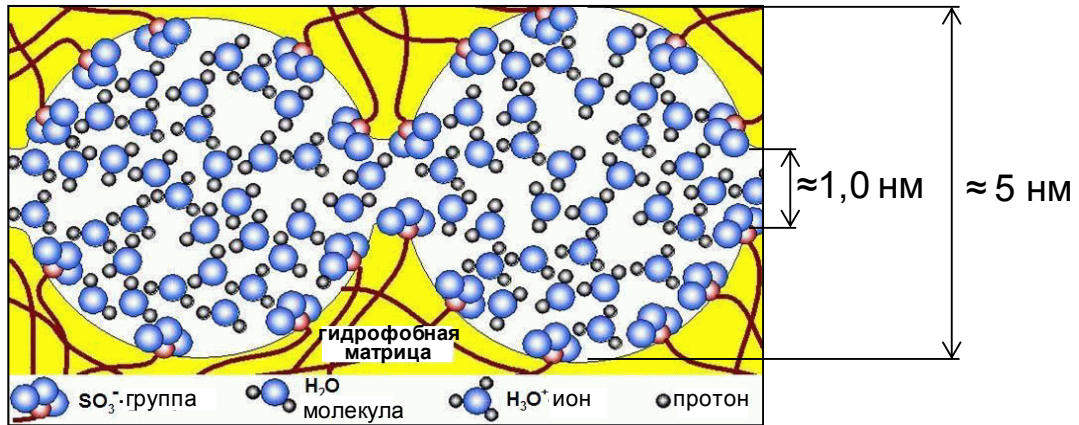


Рисунок 1 – Структура набухшей перфторированной мембраны [13-15]

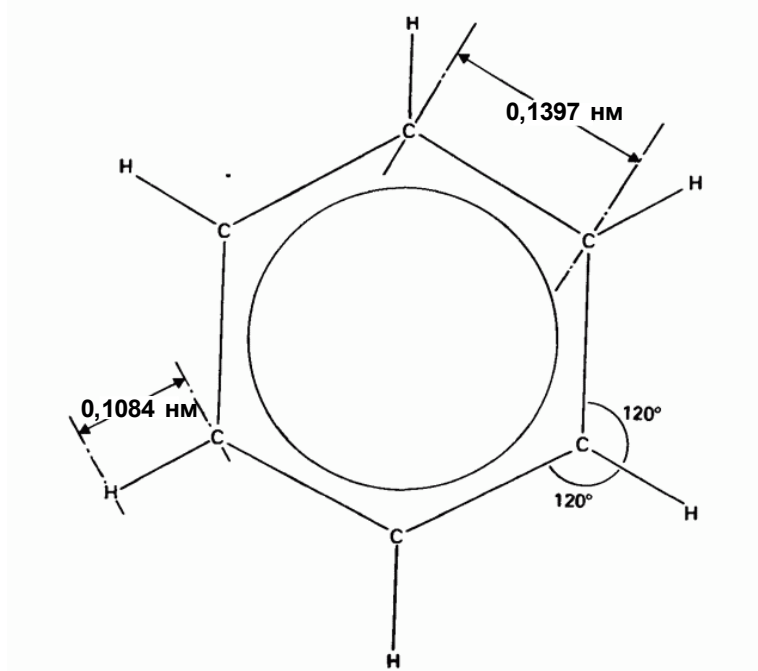


Рисунок 2 – Пример расчета длин связи в бензольном кольце [146].

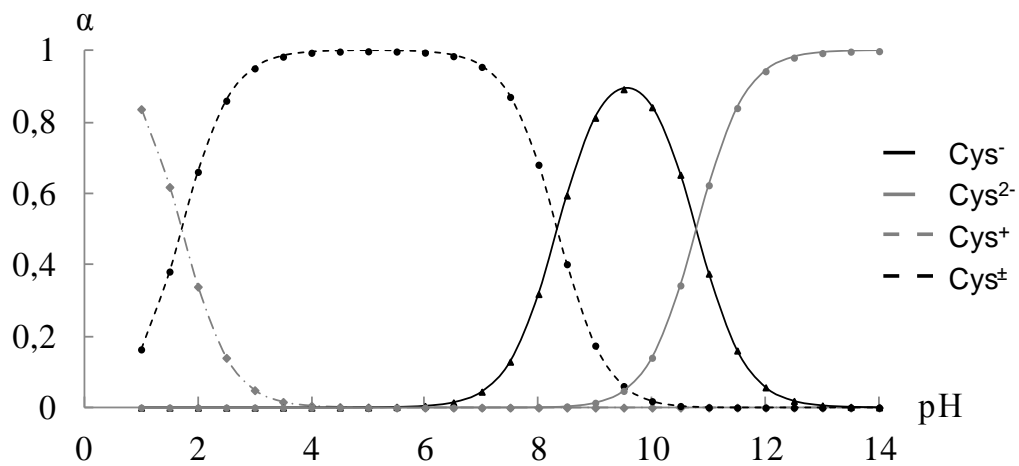


Рисунок 3 – Диаграмма распределения ионных форм цистеина в зависимости от pH



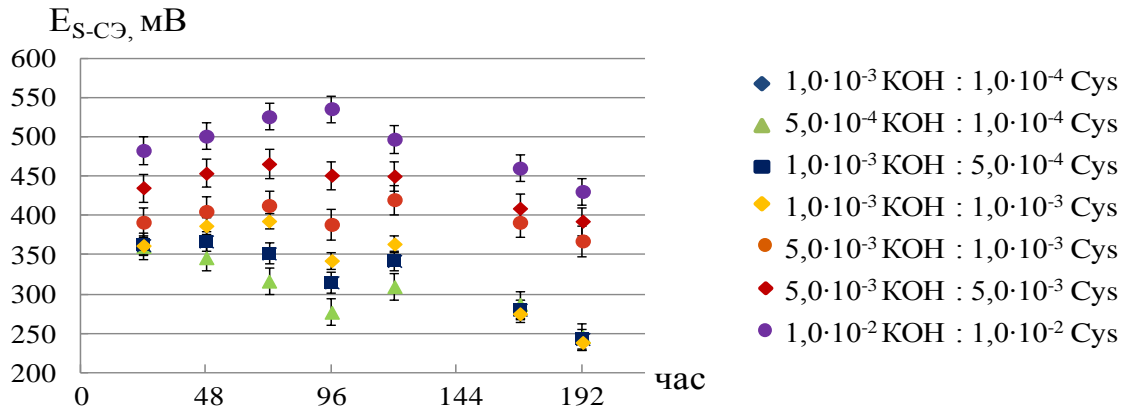


Рисунок 4 – Зависимость потенциала S-CЭ от времени в растворах, содержащих  $\text{CH}_3\text{COCO}_2^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ионы

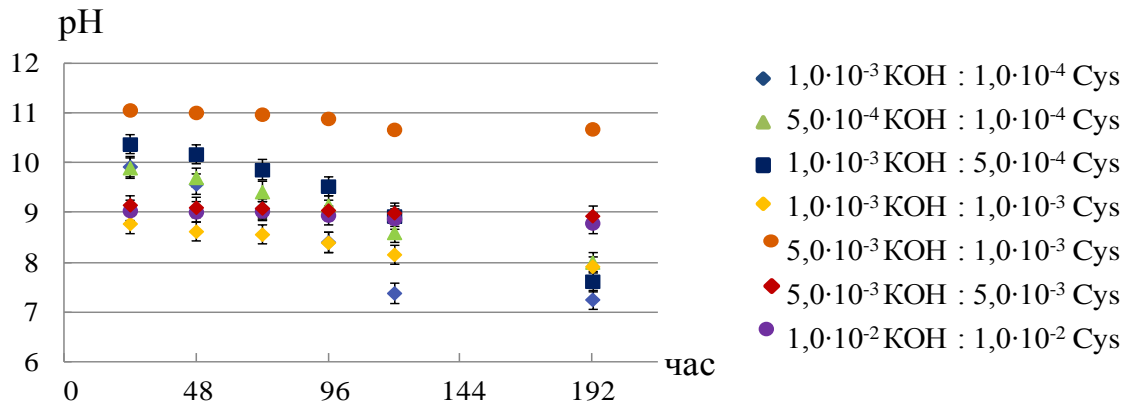


Рисунок 5 – Зависимость pH от времени в растворах, содержащих  $\text{CH}_3\text{COCO}_2^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ионы

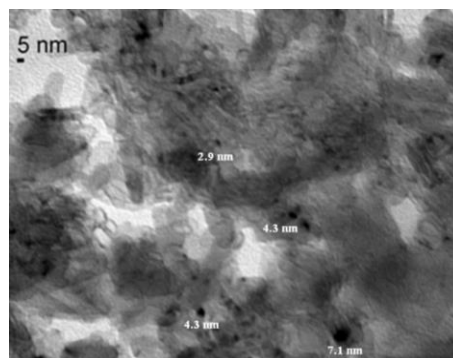
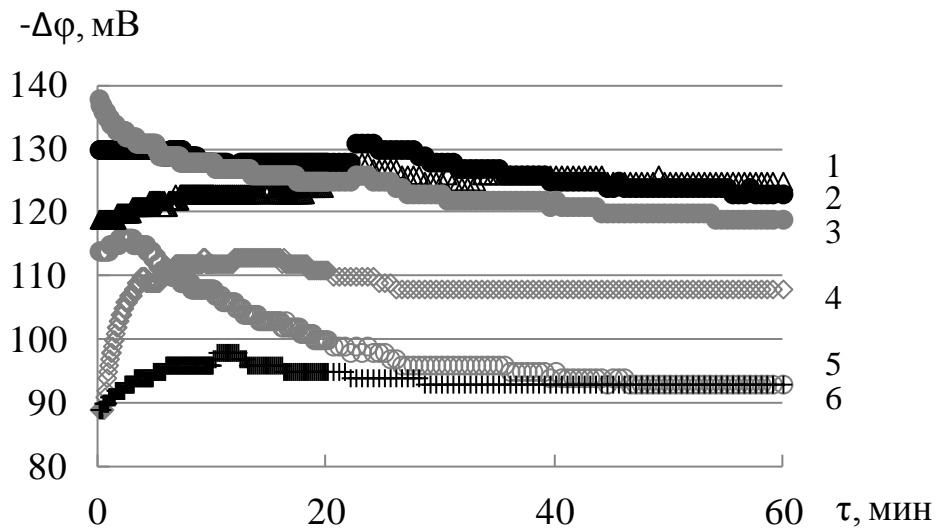


Рисунок 6 – ПЭМ микрофотографии мембран МФ-4СК+  $\text{ZrO}_2$  (2 цикла обработки)<sup>8</sup>

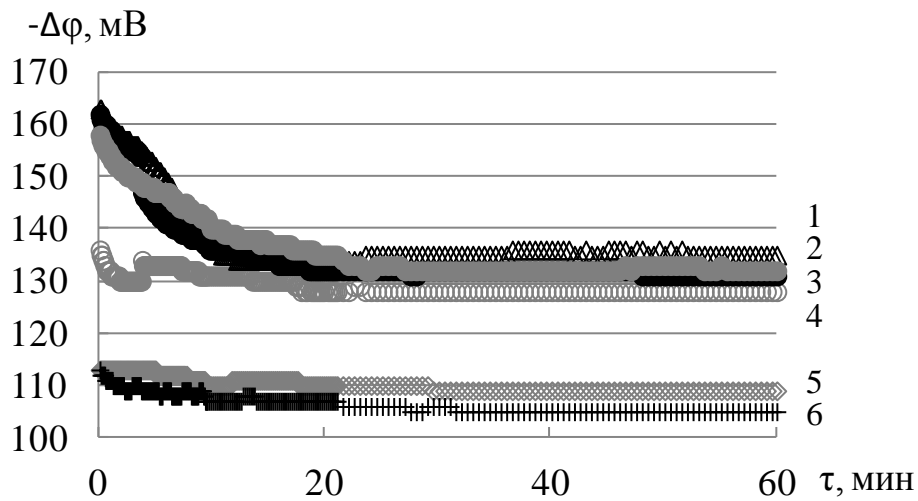
<sup>8</sup> Эксперимент по анализу микроструктуры модифицированных мембран выполнены Е.Ю. Сафроновой в ИОНХ РАН.

а)



$\omega$  ( $\text{ZrO}_2$ ), мас. %: 1 – 2.4; 2 – 2.0; 3 – 2.8; 5 – 0 (Nafion в К-форме);  
4 – 0; 6 – 5.0 (МФ-4СК в К-форме).

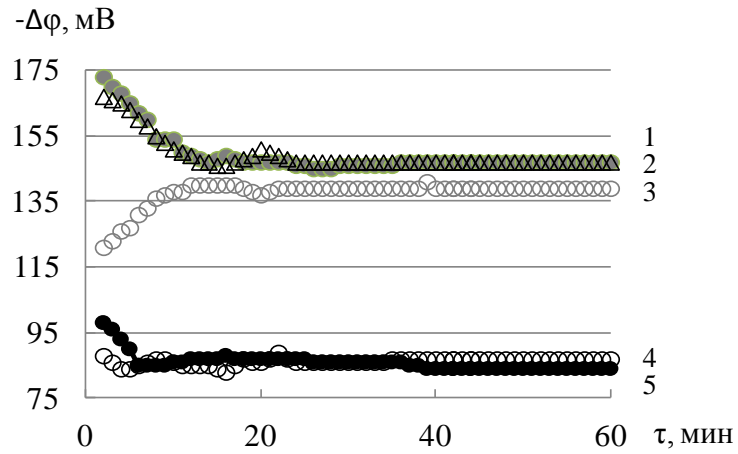
б)



$\omega$  ( $\text{ZrO}_2$ ), мас. %: 1 – 2.4; 2 – 2.8; 3 – 2.0; 4 – 0 (Nafion в К-форме);  
5 – 0; 6 – 5.0 (МФ-4СК в К-форме).

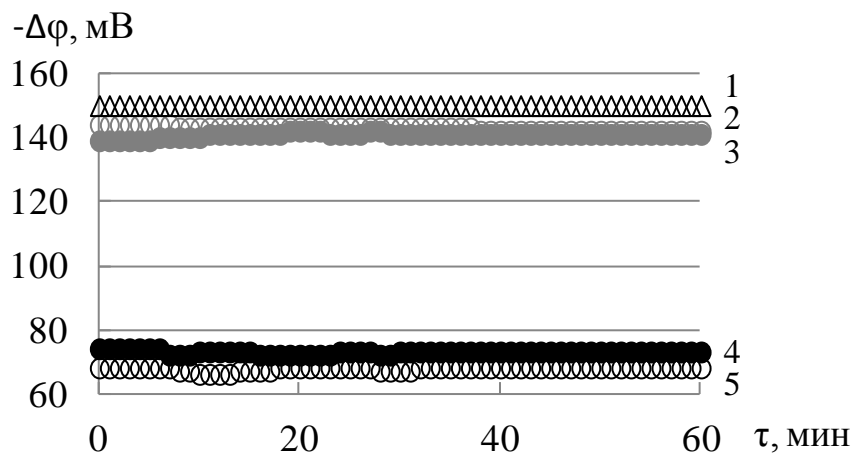
Рисунок 7 – Зависимости величин откликов ПД-сенсоров от времени в растворах новокаина (а) и лидокаина (б).

а)



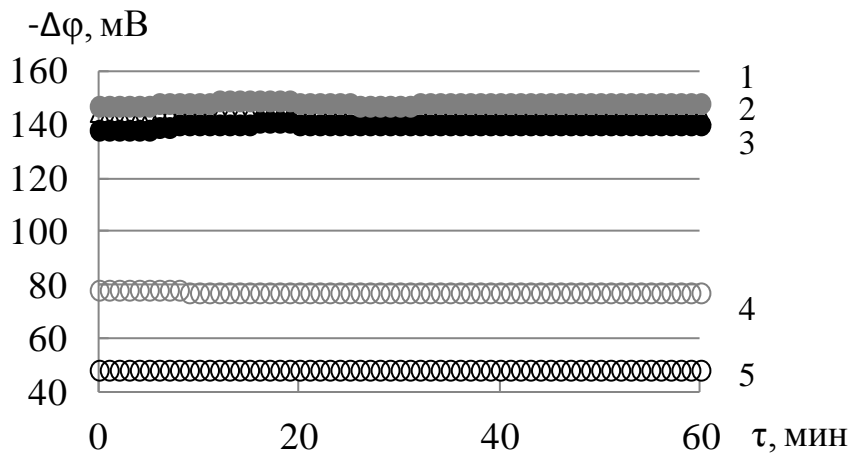
$\omega$  ( $\text{ZrO}_2$ ), мас. %: 1 – 2.8; 2 – 2.4; 3 – 0; 4 – 5.0; 5 – 2.0.

б)



$\omega$  ( $\text{ZrO}_2$ ), мас. %: 1 – 2.4; 2 – 0; 3 – 2.8; 4 – 2.0; 5 – 5.0.

в)



$\omega$  ( $\text{ZrO}_2$ ), мас. %: 1 – 2.8; 2 – 2.4; 3 – 2.0; 4 – 0; 5 – 5.0.

Рисунок 8 – Зависимости величин откликов ПД-сенсоров от времени в растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$  (а),  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  (б),  $\text{LidHCl}+\text{KCl}$  (в)

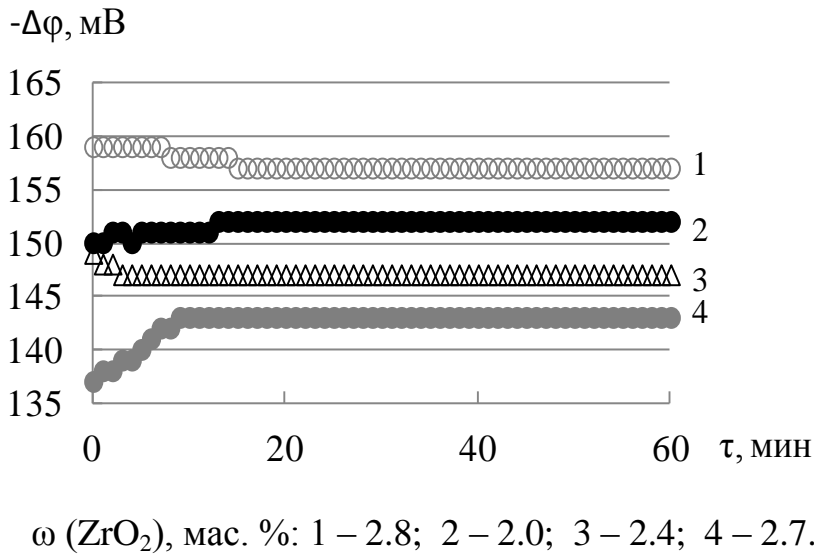
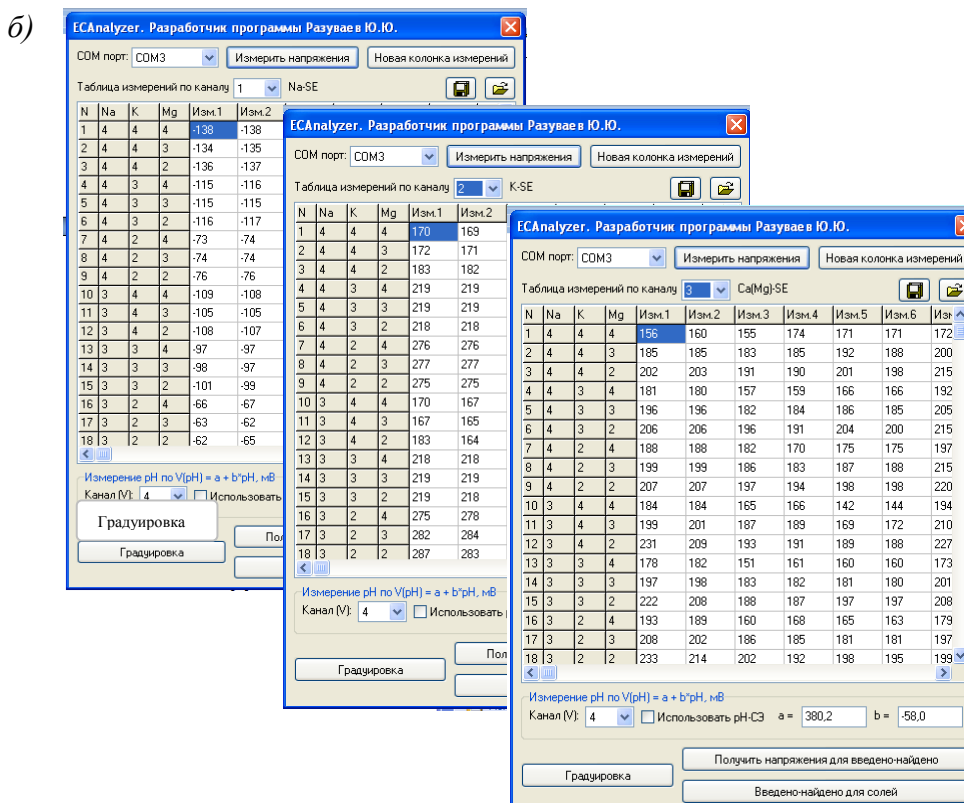
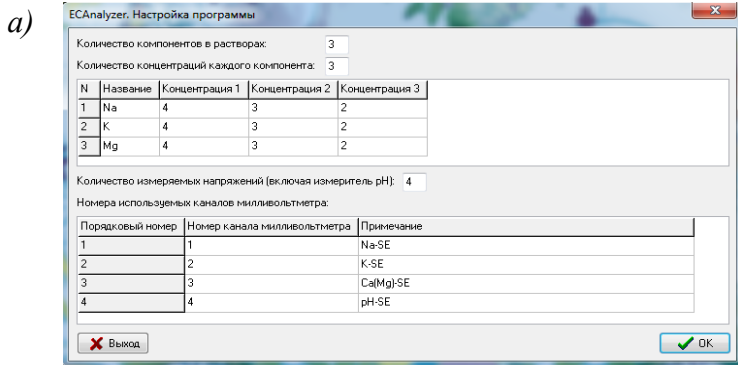


Рисунок 9 – Зависимости величин откликов ПД-сенсоров от времени в растворах, содержащих ионы CH<sub>3</sub>COCO<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, K<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>



в)

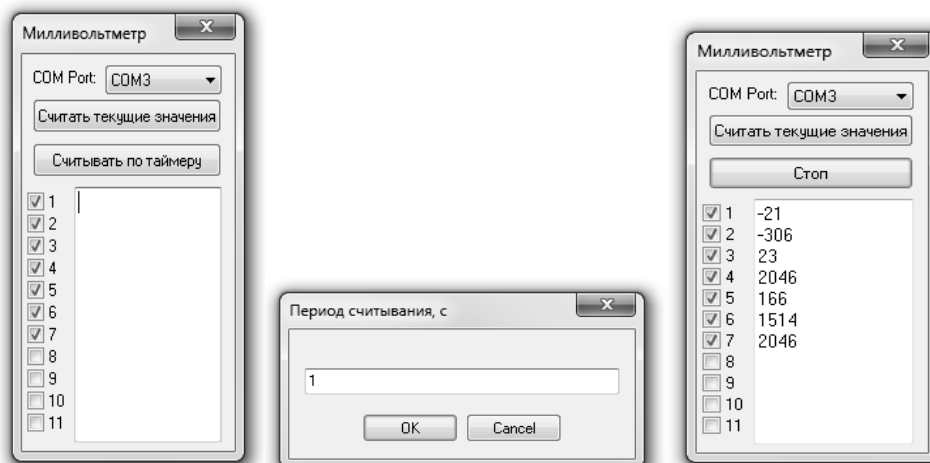


Рисунок 10 – Диалоговые окна программы для автоматизации градуировки массива сенсоров и определения концентраций компонентов в полиионных растворах: а) окна для задания параметров электрохимической системы; б) окна с планом эксперимента и измеряемыми потенциалами сенсоров; в) окна для хронопотенциометрических измерений откликов сенсоров в исследуемых растворах [92, 155, 156]

Таблица 1 – Значения длин связей в соответствующих соединениях.

Тип связи	Соединения	Длина связи, нм
N-H	NH <sub>3</sub>	0,1012
	RNH <sub>2</sub>	0,1010
C-H	RCH <sub>3</sub>	0,1096
	R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0,1073
	Бензол	0,1084
C-C	Алканы	0,1537
	Бензол	0,1397
C-N	Алканы	0,134
C-O	Карбоновые кислоты	0,1426
C=O	Эфиры	0,1215
O-H	Спирты	0,094
	Тирозин (C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> )	0,77
Значения r получены усреднением по подобным молекулам		

Таблица 2 – pH и ионный состав индивидуальных водных растворов новокаина (а) и лидокаина (б)

а)

C (NovHCl), M	pH±0,05	[NovH <sup>+</sup> ], M	[NovH <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ], M	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ], M
1,0·10 <sup>-4</sup>	5,92	3,7·10 <sup>-8</sup>	4,8·10 <sup>-12</sup>	3,4·10 <sup>-6</sup>
5,0·10 <sup>-4</sup>	5,44	7,7·10 <sup>-8</sup>	4,1·10 <sup>-12</sup>	8,2·10 <sup>-6</sup>
1,0·10 <sup>-3</sup>	5,25	8,0·10 <sup>-8</sup>	2,2·10 <sup>-12</sup>	1,6·10 <sup>-5</sup>
5,0·10 <sup>-3</sup>	4,72	1,3·10 <sup>-7</sup>	1,1·10 <sup>-12</sup>	4,9·10 <sup>-5</sup>
1,0·10 <sup>-2</sup>	4,39	1,9·10 <sup>-7</sup>	1,2·10 <sup>-12</sup>	6,8·10 <sup>-5</sup>
5,0·10 <sup>-2</sup>	4,42	1,7·10 <sup>-6</sup>	1,9·10 <sup>-11</sup>	3,8·10 <sup>-5</sup>

Продолжение таблицы 2

б)

C (LidHCl), М	pH±0,05	[LidH <sup>+</sup> ], М	[LidH <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ], М	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ], М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,76	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$5,0 \cdot 10^{-4}$	5,42	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,29	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	5,12	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,95	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$5,0 \cdot 10^{-2}$	4,79	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-1}$	4,74	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3 – pH и ионный состав многокомпонентных водных растворов NovHCl+LidHCl (а), NovHCl+KCl (б) и LidHCl+KCl (в)

а)

C (NovHCl), М	C (LidHCl), М	pH±0,05	[NovH <sup>+</sup> ], М	[LidH <sup>+</sup> ], М	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ], М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,09	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,53	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,52	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,61	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,38	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,33	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,89	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,68	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,06	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$

## Продолжение таблицы 3

б)

C (NovHCl), M	C (KCl), M	pH±0,05	[NovH <sup>+</sup> ], M	[K <sup>+</sup> ], M	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ], M
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,31	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,96	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,47	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,24	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,90	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,47	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	5,26	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,90	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,31	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$

в)

C (LidHCl), M	C (KCl), M	pH±0,05	[LidH <sup>+</sup> ], M	[K <sup>+</sup> ], M	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ], M
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,20	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,32	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,44	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,20	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,18	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,41	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	4,73	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	5,05	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	5,10	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$



Таблица 4 – pH и ионный состав растворов, содержащих ионы  $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$

C (KOH), М	C (Cys), М	pH $\pm$ 0,05	[OH $^-$ ], М	[HS $^-$ , NH $_4^+$ , CH $_3$ COCOO $^-$ ], М	[K $^+$ ], М
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	8,22	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	8,25	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	9,16	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	9,22	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	9,71	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	9,89	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	10,50	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Таблица 5 – Исходные данные для определения коэффициентов градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран в К-форме к катионам  $\text{NovH}^+$  (или  $\text{LidH}^+$ ) и  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}$  (а),  $\text{LidHCl}$  (б)

а)

Средние значения откликов ПД-сенсоров ( $-\Delta\varphi_D$ , мВ) на основе мембран Nafion (0-2.8) и МФ-4СК (5.0)							
n	pNovHCl	pH $\pm$ 0,05	$\omega$ ( $\text{ZrO}_2$ ), мас. %				
			0	2.0	2.4	2.8	5.0
1	4	5,92	137	177	178	187	160
2	3,3	5,44	108	158	152	153	116
3	3	5,25	92	139	129	131	94
4	2,3	4,72	75	120	105	105	62
5	2	4,39	62	101	88	78	44
6	1,3	4,42	48	80	62	59	34
Коэффициенты градуировочных уравнений							
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f=42)}$ , мВ			-58,2 $\pm$ 1,7	14,1 $\pm$ 1,4	-21 $\pm$ 2	-106 $\pm$ 2	-232,4 $\pm$ 1,1
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f=42)}$ , мВ/pC ( $\text{NovH}^+$ )			20,7 $\pm$ 0,3	33,8 $\pm$ 0,4	39,5 $\pm$ 0,3	31,3 $\pm$ 0,3	14,4 $\pm$ 0,5
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f=42)}$ , мВ/pH			18,53 $\pm$ 0,11	5,07 $\pm$ 0,12	7,0 $\pm$ 0,10	28,3 $\pm$ 1,0	55,63 $\pm$ 0,15

## Продолжение таблицы 5

б)

Средние значения откликов ПД-сенсоров ( $-\Delta\varphi_D$ , мВ) на основе мембран Nafion (0-2.8) и МФ-4СК (5.0)						
n	pLidHCl	pH $\pm$ 0,05	$\omega$ (ZrO <sub>2</sub> ), мас. %			
			0	2.4	2.8	5.0
1	4	5,76	129	164	149	133
2	3,3	5,42	115	140	136	121
3	3	5,29	101	121	107	98
4	2,3	5,12	80	96	85	76
5	2	4,95	63	77	54	70
6	1,3	4,79	51	54	42	41
Коэффициенты градуировочных уравнений						
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f=49)}$ , мВ			-30,7 $\pm$ 1,2	-94,1 $\pm$ 1,7	-102,5 $\pm$ 1,2	-132 $\pm$ 2
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f=49)}$ , мВ/рС (LidH <sup>+</sup> )			24,6 $\pm$ 0,5	38,3 $\pm$ 0,3	30,6 $\pm$ 0,7	24,5 $\pm$ 0,8
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f=49)}$ , мВ/рН			12,03 $\pm$ 0,13	8,42 $\pm$ 0,09	21,93 $\pm$ 0,16	42,61 $\pm$ 0,11

Таблица 6 – Оценка адекватности градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных  $ZrO_2$  мембран в водных растворах  $NovHCl$ ,  $LidHCl$ ,  $NovHCl+LidHCl$ ,  $NovHCl+KCl$ ,  $LidHCl+KCl$ .

Мембрана ПД-сенсора	Nafion			МФ-4СК
	2.0	2.4	2.8	
$\omega (ZrO_2)$ , мас. %	2.0	2.4	2.8	5.0
Исследуемый раствор	NovHCl			
$s_{ад}^2$ , $MB^2$	19,35	14,58	15,34	28,09
$s_{восп}^2$ , $MB^2$	9,46	7,39	6,59	12,11
$F_{эксп}=s_{ад}^2/s_{восп}^2$ ( $p=0,95$ ; $f_1=6$ ; $f_2=42$ )=2,34	2,05	1,97	2,33	2,32
Исследуемый раствор	LidHCl			
$s_{ад}^2$ , $MB^2$	-	24,38	25,58	65,35
$s_{восп}^2$ , $MB^2$	-	35,04	19,88	183,56
$F_{эксп}=s_{ад}^2/s_{восп}^2$ ( $p=0,95$ ; $f_1=7$ ; $f_2=49$ )=2,00	-	0,69	1,28	0,36
Исследуемый раствор	NovHCl+LidHCl			
$s_{ад}^2$ , $MB^2$	44,9	33,0	149	365
$s_{восп}^2$ , $MB^2$	20,6	15,8	11,9	17,8
$F_{эксп}=s_{ад}^2/s_{восп}^2$ ( $p=0,95$ ; $f_1=5$ ; $f_2=72$ )=2,35	2,18	2,08	1,25	2,18
Исследуемый раствор	NovHCl+KCl			
$s_{ад}^2$ , $MB^2$	102,23	59,04	62,95	188,33
$s_{восп}^2$ , $MB^2$	65,97	76,49	64,95	101,24
$F_{эксп}=s_{ад}^2/s_{восп}^2$ ( $p=0,95$ ; $f_1=15$ ; $f_2=90$ )=2,20	1,55	0,77	0,97	1,86
Исследуемый раствор	LidHCl+KCl			
$s_{ад}^2$ , $MB^2$	54,73	45,29	88,20	137,50
$s_{восп}^2$ , $MB^2$	54,50	29,52	43,49	76,58
$F_{эксп}=s_{ад}^2/s_{восп}^2$ ( $p=0,95$ ; $f_1=15$ ; $f_2=90$ )=2,20	1,00	1,53	2,03	1,79

Таблица 7 – Оценка пределов обнаружения и определения в индивидуальных растворах  $\text{NovHCl}$  (а) и  $\text{LidHCl}$  (б).

а)

Мембрана ПД-сенсора	Nafion				МФ-4СК
	0	2.0	2.4	2.8	
$\omega (\text{ZrO}_2)$ , мас. %	0	2.0	2.4	2.8	5.0
$C^{\text{NovHCl}}$ , М	0,0001				
$\Delta\varphi_D^{\text{исслед}}$ , мВ	137	177	178	187	160
$\Delta\varphi_D^{\text{фон}}$ , мВ	175	218	223	212	170
$S^{\text{фон}}$ , мВ	19	18	12	16	13
$C_{\text{min}}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
$C_{\text{опр}}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$

б)

Мембрана ПД-сенсора	Nafion			МФ-4СК
	0	2.4	2.8	
$\omega (\text{ZrO}_2)$ , мас. %	0	2.4	2.8	5.0
$C^{\text{LidHCl}}$ , М	0,0001			
$\Delta\varphi_D^{\text{исслед}}$ , мВ	129	164	160	158
$\Delta\varphi_D^{\text{фон}}$ , мВ	176	223	212	170
$S^{\text{фон}}$ , мВ	19	13	16	13
$C_{\text{min}}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$
$C_{\text{опр}}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$

Таблица 8 – Исходные данные для определения коэффициентов градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран Nafion (0-2.8) и МФ-4СК (5.0) в К-форме к катионам  $\text{NovH}^+$  (или  $\text{LidH}^+$ ) и  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$

Средние значения откликов ПД-сенсоров ( $-\Delta\varphi_D$ , мВ) на основе мембран Nafion (0-2.8) и МФ-4СК (5.0)						
n	pNovHCl	pLidHCl	$\omega (\text{ZrO}_2)$ , мас. %			
			2.0	2.4	2.8	5.0
1	4	4	191	161	192	174
2	3	4	160	130	160	140
3	2	4	111	108	123	108
4	4	3	164	180	173	164
5	3	3	140	152	147	134
6	2	3	112	116	120	100
7	4	2	144	178	155	130
8	3	2	117	151	125	103
9	2	2	101	118	103	86
Коэффициенты градуировочных уравнений						
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f=72)}$ , мВ			-44,9±1,0	67,5±1,3	-10±2	-46,4±1,2
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f=72)}$ , мВ/рС (NovH <sup>+</sup> )			14,9±0,5	25,8±0,4	22,8±0,3	17,6±0,4
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f=72)}$ , мВ/рС (LidH <sup>+</sup> )			7,0±0,5	-10,4±0,4	10,9±0,3	9,5±0,4
$b_3 \pm \Delta b_{3(p=0,95; f=72)}$ , мВ/рН			23,26±0,17	5,94±0,14	10,44±0,10	18,29±0,14

Таблица 9 – Исходные данные для определения коэффициентов градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран Nafion (0-2.8) и МФ-4СК (5.0) в К-форме катионам  $\text{NovH}^+$  (или  $\text{LiH}^+$ ),  $\text{K}^+$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворах  $\text{NovHCl}+\text{KCl}$  (а),  $\text{LiHCl}+\text{KCl}$  (б)

а)

Средние значения откликов ПД-сенсоров ( $-\Delta\varphi_D$ , мВ) на основе мембран Nafion и МФ-4СК							
n	pNovHCl	pK	$\omega$ ( $\text{ZrO}_2$ ), мас. %				
			0	2.0	2.4	2.8	5.0
1	4	4	158	156	149	172	159
2	3.3	4	151	161	144	172	153
3	3	4	149	139	153	159	144
4	2.3	4	107	118	127	139	117
5	2	4	75	90	104	124	99
7	4	3	134	141	135	131	143
8	3.3	3	133	118	129	138	130
9	3	3	131	111	114	135	136
10	2.3	3	116	101	107	122	104
11	2	3	86	94	102	113	79
12	4	2	118	96	104	125	83
13	3.3	2	94	85	92	113	98
14	3	2	91	73	94	97	93
15	2.3	2	84	64	87	86	85
16	2	2	82	59	81	74	84
Коэффициенты градуировочных уравнений							
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f=90)}$ , мВ			142±7	-34±1,4	77±14	-104±9	-78±14
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f=90)}$ , мВ/pC ( $\text{NovH}^+$ )			46,2±0,7	30,9±1,0	24,4±1,1	8,4±0,9	23,0±1,5
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f=90)}$ , мВ/pC ( $\text{K}^+$ )			21,4±0,7	29,4±0,8	23,7±1,0	24,4±0,9	20,4±1,4
$b_3 \pm \Delta b_{3(p=0,95; f=90)}$ , мВ/pH			-46,4±0,3	-15,0±0,4	-19,5±0,4	27,2±0,4	10,9±0,4

## Продолжение таблицы 9

б)

Средние значения откликов ПД-сенсоров ( $-\Delta\varphi_D$ , мВ) на основе мембран Nafion и МФ-4СК							
n	pLidHCl	pK	$\omega$ (ZrO <sub>2</sub> ), мас. %				
			0	2.0	2.4	2.8	5.0
1	4	4	161	160	174	174	168
2	3.3	4	149	143	160	157	154
3	3	4	141	149	160	144	140
4	2.3	4	109	133	144	130	121
5	2	4	89	119	141	119	99
7	4	3	189	134	147	141	135
8	3.3	3	163	133	146	136	143
9	3	3	145	132	140	135	116
10	2.3	3	132	123	133	132	111
11	2	3	115	112	127	111	102
12	4	2	131	106	97	103	94
13	3.3	2	117	93	91	103	95
14	3	2	98	83	94	101	91
15	2.3	2	91	84	90	95	92
16	2	2	77	73	86	98	80
Коэффициенты градуировочных уравнений							
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f=90)}$ , мВ			-328±24	-91±8	-124±4	-36,6±6	-47±11
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f=90)}$ , мВ/рС (LidH <sup>+</sup> )			37±2	16,2±0,8	12,6±0,4	15,3±0,6	21,6±1,1
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f=90)}$ , мВ/рС (K <sup>+</sup> )			11±2	25,9±0,7	31,0±0,4	22,0±0,6	20,1±1,0
$b_3 \pm \Delta b_{3(p=0,95; f=90)}$ , мВ/рН			55,4±0,7	15,0±0,2	21,8±0,12	8,9±0,12	12,4±0,3



Таблица 10 – Исходные данные для определения коэффициентов градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран Nafion (2.0-2.8) в К-форме в растворах, содержащих ионы  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$ ,  $OH^-$

Средние значения откликов ПД-сенсоров ( $-\Delta\varphi_D$ , мВ) на основе мембран Nafion						
n	pC( $K^+$ )	pC( $NH_4^+ + HS^- + CH_3COCOO^-$ )	$\omega (ZrO_2)$ , мас. %			
			2.0	2.4	2.7	2.8
1	3.3	4	174	170	169	173
2	3	4	157	157	154	161
3	3	3.3	156	155	154	157
4	3	3	153	159	152	154
5	2.3	3	121	123	115	124
6	2.3	2.3	118	119	115	114
7	2	2	104	103	97	102
Коэффициенты градуировочных уравнений						
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0,95; f=56)}$ , мВ			65±2	62,6±0,8	36,5±0,8	25,1±1,1
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0,95; f=56)}$ , мВ/pC ( $NH_4^+ + K^+$ )			48,4±0,3	65,9±0,8	61,4±0,8	55,3±0,6
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0,95; f=56)}$ , мВ/pH			3,55±0,03	0,83±0,06	2,11±0,06	0,12±0,05
$b_3 \pm \Delta b_{3(p=0,95; f=56)}$ , мВ/pC ( $CH_3COCOO^- + HS^-$ )			4,4±0,3	17,7±0,7	12,2±0,7	8,1±0,5

Таблица 11 – Оценка адекватности градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран Nafion в растворах, содержащих ионы  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$ ,  $OH^-$ .

Мембрана ПД-сенсора	Nafion			
	2.0	2.4	2.7	2.8
$\omega (ZrO_2)$ , мас. %	2.0	2.4	2.7	2.8
$s_{ад}^2$ , мВ <sup>2</sup>	2,4	12,4	9,2	7,0
$s_{восп}^2$ , мВ <sup>2</sup>	7,8	18,2	18,7	13,2
$F_{эксп} = s_{ад}^2 / s_{восп}^2$ (p=0,95; $f_1=8$ ; $f_2=56$ )=2,18	0,3	0,7	0,5	0,5

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