



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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бобрешова Ольга Владимировна

Официальные оппоненты: **Заболоцкий Виктор Иванович**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет», кафедра физической химии, заведующий

Нифталиев Сабухи Ильич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Воронежский государственный университет инженерных технологий", кафедра неорганической химии и химической технологии, заведующий

Ведущая организация: Федеральное государственное автономно образовательное учреждение высшего профессионального образования "Казанский (При-волжский) федеральный университет", г. Казань.

Защита состоится «14» января 2015г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394006 Воронеж, Университетская пл., 1, ВГУ, химический факультет, ауд. 439.

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

Автореферат разослан «18» ноября 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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^[1]. 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 ≈ 5 нм), соединенных узкими каналами (≈ 1 нм). Изменение этих параметров возможно за счет введения в мембраны наночастиц неорганических оксидов^[2]. При этом происходит также изменение зарядового состояния этих частиц, что открывает возможность варьировать количество катионов и анионов в фазе мембран. Поскольку размеры пор и каналов сопоставимы с размерами органических катионов и анионов (новокаина, лидокаина, пировиноградной 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 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение № 14.577.21.0005, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0006), РФФИ (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_3COO^- и HS^- в водных растворах при $pH > 7$.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи.

^[1] 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.

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

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 зна-

чениях pH. Разработанные мультисенсорные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами на основе допированных мембран могут иметь практическую значимость для экспресс-определения ионов NovH^+ , LidH^+ , K^+ , NH_4^+ , HS^- , CH_3COCO^- 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 – 6 статей, опубликованных в журналах, входящих в утвержденный ВАК РФ перечень научных изданий, 1 статья в издательстве Elsevier, 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 "Фармообразование-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 Международная конференция «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (Белгород, 2012 г.); II Съезд аналитиков России «Аналитическая химия» (Москва, 2013 г.); научные сессии ВГУ (2010-2014 гг.).

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (139 источников). Работа изложена на 102 страницах, содержит 24 рисунка, 11 таблиц. Приложение к диссертации представлено на 19 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы. Проведен анализ литературных данных по теме исследования. Рассмотрены особенности организации структуры перфторированных сульфокатионообменных мембран, а также основные способы варьирования их электрохимических свойств. Отмечены преимущества использования массивов сенсоров, обладающих перекрестной чувствительностью, для анализа многокомпонентных растворов.

Проанализированы существующие в настоящее время методы определения лекарственных веществ в водных растворах. Отмечена перспективность использования ПД-сенсоров на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран для определения катионов в растворах, а также отсутствие в этом направлении разработок по определению анионов.

Глава 2. Объекты и методы исследования. Представлены физико-химические характеристики исследуемых органических электролитов (новокаина гидрохлорида NovHCl , лидокаина гидрохлорида LidHCl , пировиноградной кислоты CH_3COCOON). Приведены результаты определения ионного состава исследуемых растворов. Представлены физико-химические характеристики используемых для организации ПД-сенсоров модифицированных перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК и Nafion, а также используемого в качестве допанта оксида циркония (IV)^[3]. Схема электрохимической ячейки для градуировки ПД-сенсоров и определения ионов в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$, $\text{NovHCl}+\text{KCl}$, $\text{LidHCl}+\text{KCl}$, а также в растворах, содержащих ионы $\text{CH}_3\text{COCOON}^-$, OH^- , HS^- , K^+ , NH_4^+ , представлена на рисунке 1. 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).

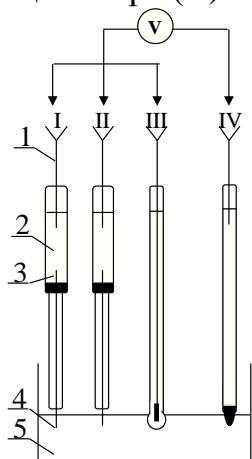
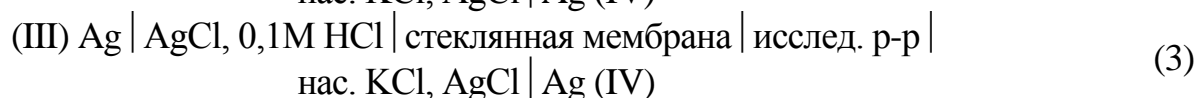
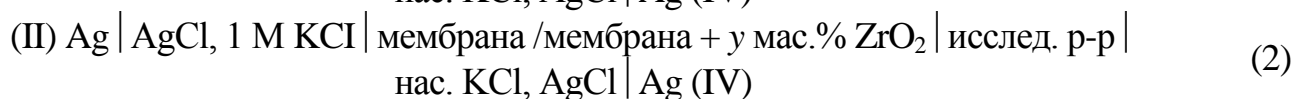
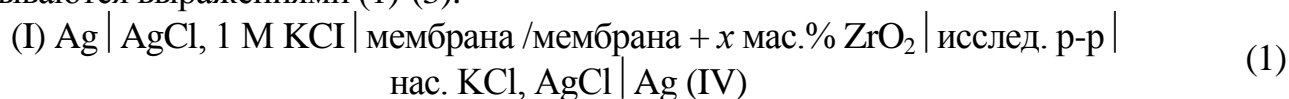


Рисунок 1 – Схема электрохимической ячейки для анализа многокомпонентных водных растворов: I, II – ПД-сенсоры; III – стеклянный электрод для измерения pH; IV – хлоридсеребряный электрод сравнения; V – многоканальный потенциометр; 1 – внутренний электрод сравнения Ag/AgCl ; 2 – внутренний раствор сравнения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

Электрохимические цепи для определения откликов массива сенсоров описываются выражениями (1)-(3).



где x, y – массовая доля ZrO_2 в мембране, $x \neq y$.

^[3] Образцы модифицированных мембран предоставлены сектором ионного переноса ИОНХ РАН (зав. сектором – чл.-корр. РАН, проф. Ярославцев А.Б.). Эксперименты по определению обменной емкости, влагосодержания модифицированных мембран, концентрации ZrO_2 в образцах, а также анализ микроструктуры мембран выполнены к.х.н. Е.Ю. Сафроновой в ИОНХ РАН.

Одновременные измерения и обработку откликов массива сенсоров при их градуировке и определении концентраций ионов в многокомпонентных растворах осуществляли с помощью многоканального потенциометра (с входными сопротивлениями $\approx 10^{12}$ Ом и входными токами $\approx 4 \cdot 10^{-12}$ А) и специализированных компьютерных программ. Для градуировки сенсоров в исследуемых растворах использовали многофакторный регрессионный анализ. Функциональная связь между концентрациями органических ионов и продуктов диссоциации воды в исследуемых растворах определила необходимость использования неортогональных схем эксперимента для оценки коэффициентов многомерных градуировочных уравнений.

Глава 3. Перекрестная чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 перфторированных мембран к катионам новокаина, лидокаина, калия и гидроксония в водных растворах. Обоснована необходимость использования модифицированных наночастицами ZrO_2 перфторированных мембран для увеличения чувствительности ПД-сенсоров к объемным органическим катионам $NovH^+$, $LidH^+$ по сравнению с таковой к ионам H_3O^+ в индивидуальных ($NovHCl$, $LidHCl$) и многокомпонентных ($NovHCl+LidHCl$, $NovHCl+KCl$ и $LidHCl+KCl$) растворах при $pH < 7$.

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

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pC_{NovH^+(LidH^+)} + b_2 \cdot pH \quad (4)$$

где b_1 (мВ/рС), b_2 (мВ/рН) – коэффициенты, характеризующие чувствительность ПД-сенсоров к ионам $NovH^+$ (или $LidH^+$) и H_3O^+ , соответственно.

Получено, что при увеличении концентрации ZrO_2 в модифицированном конце мембраны до 2.4 мас. % чувствительность ПД-сенсоров к $NovH^+$ и $LidH^+$ увеличивается по сравнению с исходной в 2 и 1.6 раза соответственно, а при дальнейшем увеличении концентрации допанта снижается до исходных величин (рис. 2). В то же время чувствительность ПД-сенсоров к H_3O^+ в растворах $NovHCl$ и $LidHCl$ снижается в 3.6 и 1.5 раза при концентрации ZrO_2 2.4 мас.%, а затем возрастает, достигая для мембран с 5.0 мас. % ZrO_2 значений в 2.6 и 3.5 раза больших по сравнению с исходными (рис. 2). Кроме того, использование мембран Nafion+2.4 мас. % ZrO_2 для ПД-сенсоров позволяет снизить пределы обнаружения и определения $NovH^+$ и $LidH^+$ в их индивидуальных растворах.

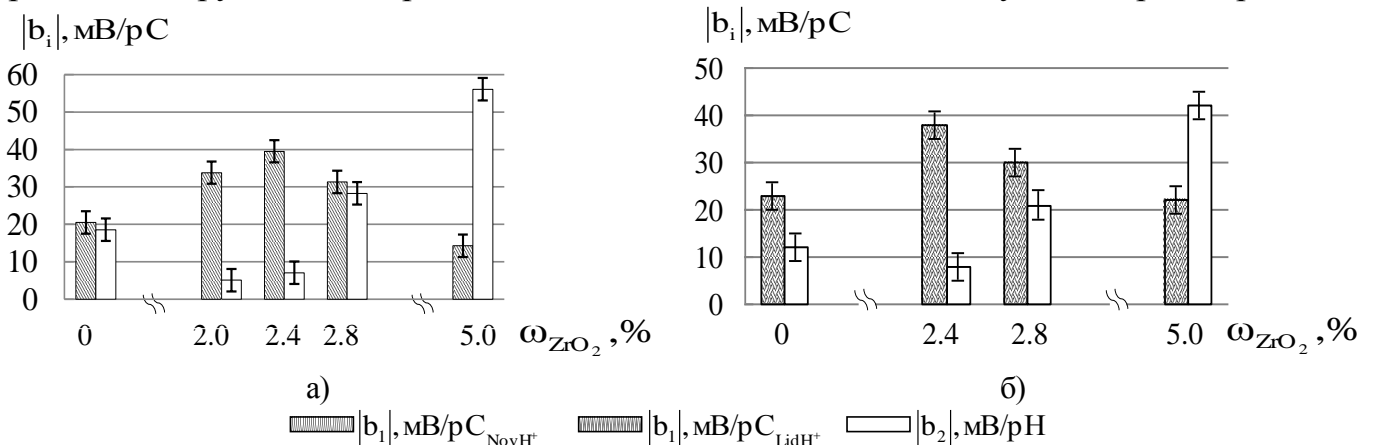


Рисунок 2 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК (5.0 мас. % ZrO_2) и Nafion (0-2.8 мас. % ZrO_2) в растворах $NovHCl$ (а), $LidHCl$ (б)

Для оценки перекрестной чувствительности ПД-сенсоров к NovH^+ , LidH^+ и H_3O^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ были выбраны градуировочные уравнения следующего вида:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pC_{\text{NovH}^+} + b_2 \cdot pC_{\text{LidH}^+} + b_3 \cdot p\text{H} \quad (5)$$

В растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$, также как в индивидуальных растворах NovHCl и LidHCl , максимум чувствительности ПД-сенсора к NovH^+ , LidH^+ и минимум чувствительности к H_3O^+ наблюдается при концентрациях допанта 2.4 мас. % (рис. 3). При этом чувствительность ПД-сенсоров к NovH^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ превышает таковую к LidH^+ для всех исследуемых мембран.

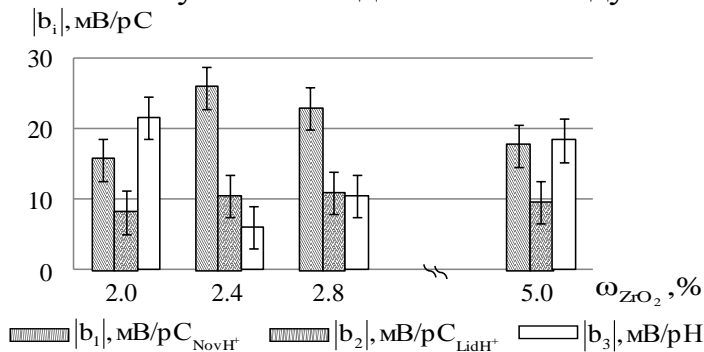


Рисунок 3 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран Nafion (2.0-2.8 мас. % ZrO_2) и МФ-4СК (5.0 мас. % ZrO_2) в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$

Использование модифицированных мембран позволяет снизить чувствительность ПД-сенсоров к H_3O^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ и $\text{LidHCl}+\text{KCl}$ в 1.7-6 раз, по сравнению с чувствительностью сенсоров на основе исходных мембран.

Причинами перераспределения чувствительности ПД-сенсоров на основе допированных мембран к органическим и неорганическим катионам является изменение концентрации определяемых ионов, поступающих в поры при установлении квазиравновесия на границе мембрана/ исследуемый раствор. Согласно модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны^[2] введение наночастиц гидрофильного ZrO_2 в матрицу мембраны приводит к вытеснению части «свободного» раствора, уменьшая при этом объем внутрипорового пространства. Кроме того, в кислой среде в результате протекания реакции протонирования ZrO_2 (6) вблизи его поверхности формируется дебаевский слой, противоположно направленный дебаевскому слою сформированному фиксированными сульфогруппами и положительно заряженными противоионами вблизи стенок пор мембраны (рис. 4). В результате этого происходит взаимное электростатическое притяжения стенок пор и частиц допанта. Это приводит к снижению размера пор и объема «свободного» раствора в них.

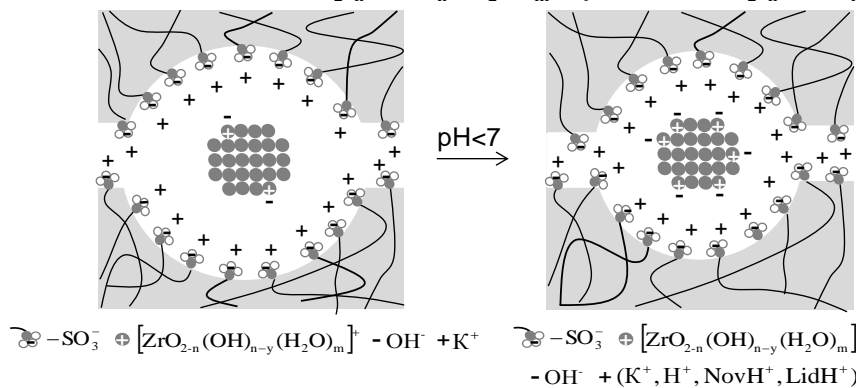


Рисунок 4 – Схема распределения ионов в фазе перфорированных мембран, содержащих наночастицы гидратированного ZrO_2 , при $\text{pH} < 7$

При концентрации ZrO_2 в модифицированном конце мембраны до 2.4 мас. % возможен переход NovH^+ и LidH^+ в фазу мембраны за счет протекания реакций ионного

обмена с K^+ при установлении квазиравновесия на границе мембрана / исследуемый раствор. Поскольку размер $NovH^+$ и $LidH^+$ соизмерим с размерами пор мембран, то их присутствие в фазе мембраны приводит к понижению объема «свободного раствора» и к уменьшению влияния концентрации H_3O^+ на отклик ПД-сенсора. При этом большая чувствительность ПД-сенсоров к $NovH^+$, чем к $LidH^+$ при совместном присутствии в исследуемых растворах обусловлена различным расположением функциональных групп данных катионов.

При концентрации ZrO_2 в модифицированном конце мембраны более 2.4 мас. % переход объемных органических катионов из раствора в мембрану стерически ограничен. В этом случае чувствительность ПД-сенсоров к $NovH^+$ и $LidH^+$, по-видимому, обеспечивается, в основном, взаимодействием с поверхностными сульфогруппами мембран и снижается до величины, близкой к таковой для исходных образцов. Существенное возрастание чувствительности ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ для таких образцов обусловлено тем, что ионы $NovH^+$ и $LidH^+$ не проникают в объем пор, поэтому потенциал определяющими являются реакции ионного обмена и протолиза с участием ионов H_3O^+ .

Глава 4. Перекрестная чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 мембран МФ-4СК, Nafion к катионам (K^+ , NH_4^+) и анионам ($CH_3COCO O^-$, HS^- и OH^-) в щелочных растворах. Исследована чувствительность ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 мембран МФ-4СК и Nafion в К-форме к катионам (K^+ , NH_4^+) и анионам ($CH_3COCO O^-$, HS^-), совместно присутствующим в водных растворах при $pH > 7$. 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 K^+ , NH_4^+ ($C_{NH_4^+ + K^+}$, М), pH раствора и отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации анионов $CH_3COCO O^-$, HS^- ($C_{HS^- + CH_3COCO O^-}$, М):

$$\Delta \varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pC_{NH_4^+ + K^+} + b_2 \cdot pH + b_3 \cdot pC_{HS^- + CH_3COCO O^-}, \quad (7)$$

где 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 $CH_3COCO O^- + HS^-$, соответственно.

Наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к анионам $CH_3COCO O^-$, HS^- в исследуемых растворах получена при использовании мембран Nafion+2.4 мас. % ZrO_2 (рис. 5, а) и МФ-4СК+4.5 мас. % ZrO_2 (рис. 5, б).

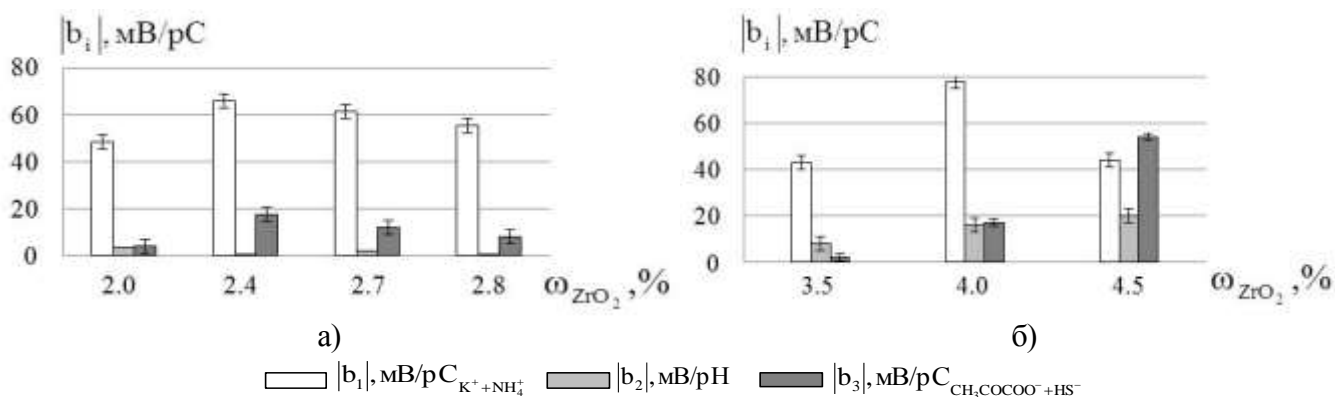


Рисунок 5 – Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 мембран Nafion (а), МФ-4СК (б) в растворах, содержащих ионы K^+ , NH_4^+ , $CH_3COCO O^-$, HS^- , OH^-

Появление чувствительности ПД-сенсоров к анионам при введении наночастиц гидратированного ZrO_2 в матрицу перфторированных сульфокатионообменных мембран обусловлено следующим. В щелочной среде амфотерный ZrO_2 проявляет кислотные свойства и его депротонирование (8) приводит к формированию вблизи поверхности наночастиц дебаевского слоя, одноименно заряженного с дебаевским слоем, сформированным фиксированными сульфогруппами и положительно заряженными противоионами вблизи стенок пор мембраны (рис. 6).

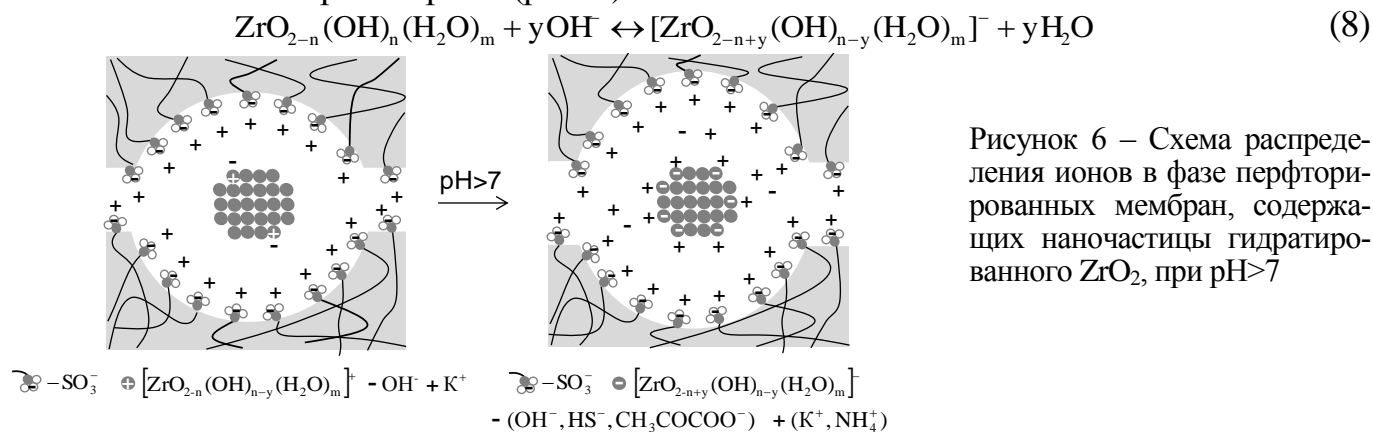


Рисунок 6 – Схема распределения ионов в фазе перфторированных мембран, содержащих наночастицы гидратированного ZrO_2 , при $pH > 7$

В результате этого происходит электростатическое отталкивание стенок пор и частиц допанта, которое, в соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор мембраны^[2], может приводить к некоторому расширению пор и каналов. Поэтому такие мембраны не являются идеально селективными и, с учетом малого объема «свободного» раствора, концентрация коионов в них увеличивается по сравнению с немодифицированными мембранами. При этом электрохимический потенциал анионов в фазе допированной мембраны существенно отличается от их электрохимического потенциала во внешнем растворе, что вызывает рост межфазного потенциала на границе мембрана / раствор и, следовательно, чувствительности ПД-сенсоров к анионам. Максимальная чувствительность ПД-сенсоров к анионам, по-видимому, достигается при минимально возможном для прохождения органических ионов CH_3COO^- расстоянии между стенкой мембраны и частицами допанта.

Отмечена более высокая стабильность характеристик ПД-сенсоров при использовании мембран Nafion по сравнению с МФ-4СК. Кроме того, концентрация допанта в мембранах Nafion ниже, а наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к анионам достигается при меньших концентрациях допанта. Это обусловлено более плотной и упорядоченной структурой мембран Nafion по сравнению с МФ-4СК.

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.

Мультисенсорная система для определения катионов $NovH^+$ и $LidH^+$ в растворах $NovHCl+LidHCl$. В состав массива мультисенсорной системы для совместного определения катионов $NovH^+$ и $LidH^+$ в водных растворах входили два перекрестно чувствительных ПД-сенсора (рис. 1) на основе модифицированных мембран Nafion в К-форме с концентрациями ZrO_2 2.4 и 2.8 мас. %, стеклянный электрод для контроля pH и хлоридсеребряный электрод сравнения. Выбор данных образцов мембран обусловлен про-

явлением наибольшей чувствительности ПД-сенсоров к катионам NovH^+ и LidH^+ и наименьшей чувствительности к ионам H_3O^+ в исследуемых растворах.

Система градуировочных уравнений для определения NovH^+ и LidH^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ с учетом влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсоров имеет вид:

$$\begin{cases} \Delta\varphi_D^I = 68 + 26 \cdot \text{pC}_{\text{NovH}^+} - 10 \cdot \text{pC}_{\text{LidH}^+} + 6 \cdot \text{pH}; \\ \Delta\varphi_D^{II} = -10 + 23 \cdot \text{pC}_{\text{NovH}^+} + 11 \cdot \text{pC}_{\text{LidH}^+} + 10 \cdot \text{pH}. \end{cases} \quad (9)$$

В таблице 1 представлены результаты определения катионов NovH^+ и LidH^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ с помощью ПД-сенсоров на основе мембран Nafion, модифицированных ZrO_2 .

Таблица 1 – Определение катионов NovH^+ и LidH^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ с помощью ПД-сенсоров на основе мембран Nafion+2.4 мас. % ZrO_2 и Nafion+2.8 мас. % ZrO_2 (n=10, p=0.95)

Введено ($C_{\text{вв}}$), М		Найдено ($C_{\text{экс}}$), М	
NovHCl	LidHCl	NovH ⁺	LidH ⁺
$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$(1.03 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$	$(9.53 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$
$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$(8.35 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(9.19 \pm 0.17) \cdot 10^{-4}$
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$(9.9 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$	$(9.8 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$
$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$(1.00 \pm 0.15) \cdot 10^{-2}$	$(1.01 \pm 0.14) \cdot 10^{-4}$

Относительная погрешность определения концентрации NovH^+ и LidH^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ находится в интервале 0.5-16% и 1.4-8% соответственно. Воспроизводимость (s_r) результатов определения NovH^+ и LidH^+ находится в интервале 3-14% и 10-15% соответственно. Разработанная мультисенсорная система с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами на основе модифицированных мембран может иметь практическую значимость для совместного экспресс-определения катионов NovH^+ и LidH^+ в фармацевтических формах и медицинских стоках.

Мультисенсорные системы для определения катионов NovH^+ (LidH^+) и K^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ ($\text{LidHCl}+\text{KCl}$). Для совместного определения NovH^+ и K^+ в растворах $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ были выбраны ПД-сенсоры (рис. 1) на основе мембран в К-форме с концентрациями ZrO_2 2.0 и 2.8 мас. %, а для определения LidH^+ и K^+ в растворах $\text{LidHCl}+\text{KCl}$ – ПД-сенсоры на основе мембран, содержащих 2.4 и 2.8 мас. % ZrO_2 . ПД-сенсоры на основе данных образцов мембран характеризовались снижением чувствительности к ионам H_3O^+ , по сравнению с таковой для сенсоров на основе немодифицированных мембран.

В таблице 2 представлены значения коэффициентов градуировочных уравнений перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 мембран в растворах $\text{NovHCl}+\text{KCl}$ и $\text{LidHCl}+\text{KCl}$.

Таблица 2 – Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 мембран к $NovH^+$ ($LidH^+$), K^+ и H_3O^+ в растворах $NovHCl+KCl$ ($LidHCl+KCl$).

Исследуемый раствор	NovHCl+KCl		LidHCl+KCl	
	2.0	2.8	2.4	2.8
$\omega (ZrO_2)$, мас. %	2.0	2.8	2.4	2.8
$b_0 \pm \Delta b_{0(p=0.95; f=90)}$, мВ	-34±1.4	-104±9	-124±4	-36.6±6
$b_1 \pm \Delta b_{1(p=0.95; f=90)}$, мВ/рС ($NovH^+$) / ($LidH^+$)	30.9±1.0	8.4±0.9	12.6±0.4	15.3±0.6
$b_2 \pm \Delta b_{2(p=0.95; f=90)}$, мВ/рС (K^+)	29.4±0.8	24.4±0.9	31.0±0.4	22.0±0.6
$b_3 \pm \Delta b_{3(p=0.95; f=90)}$, мВ/рН	-15.0±0.4	27.2±0.4	21.81±0.12	8.9±0.12

* b_1 , b_2 и b_3 – коэффициенты чувствительности ПД-сенсора к ионам $NovH^+$ (или $LidH^+$), K^+ и H_3O^+ соответственно.

Значения относительной погрешности и воспроизводимости (s_r) определения концентрации $NovH^+$ ($LidH^+$) и K^+ в растворах $NovHCl+KCl$ ($LidHCl+KCl$) представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Систематические и случайные ошибки определения катионов $NovH^+$ ($LidH^+$) и K^+ с использованием ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 мембран

Мембраны ПД-сенсоров	Сорт ионов	$\frac{\bar{C}_{эксп} - C_{ев}}{C_{ев}}$, %	s_r , %
I – Nafion+2.0 мас. % ZrO_2 II – Nafion+2.8 мас. % ZrO_2	$NovH^+$	0.6-14	2-15
	K^+	1.4-10	5-14
I – Nafion+2.4 мас. % ZrO_2 II – Nafion +2.8 мас. % ZrO_2	$LidH^+$	3-14	0.8-13
	K^+	3-6	7-14

Следует отметить, что величины ошибок определения K^+ в присутствие органических катионов с помощью разработанных мультисенсорных систем, соизмеримы с величинами ошибок определения K^+ с помощью стандартных К-СЭ в отсутствии мешающих ионов.

Мультисенсорные системы для совместного определения катионов (NH_4^+ , K^+) и анионов (CH_3COCO^- , HS^-) в щелочных растворах. Для совместного определения катионов (NH_4^+ , K^+) и анионов (CH_3COCO^- , HS^-) в щелочных растворах были выбраны перекрестно чувствительные ПД-сенсоры (рис. 1) 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.

Система градуировочных уравнений для определения катионов (NH_4^+ , K^+) и анионов (CH_3COCO^- , HS^-) в щелочных растворах имеет вид:

$$\begin{cases} \Delta\phi_D^I = 63 + 66 \cdot pC_{NH_4^+ + K^+} + 0.83 \cdot pH + 18 \cdot pC_{HS^- + CH_3COCO^-}; \\ \Delta\phi_D^{II} = 25 + 55 \cdot pC_{NH_4^+ + K^+} + 0.12 \cdot pH + 8 \cdot pC_{HS^- + CH_3COCO^-}. \end{cases} \quad (10)$$

В таблице 4 представлены результаты определения катионов (NH_4^+ , K^+) и анионов (CH_3COCO^- , HS^-) в щелочных растворах с помощью двух перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе модифицированных ZrO_2 мембран.

Таблица 4 – Определение ионов NH_4^+ , K^+ , $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ и HS^- при $\text{pH} > 7$ с помощью ПД-сенсоров на основе мембран Nafion+2.0 мас. % ZrO_2 и Nafion+2.4 мас. % ZrO_2 ($n=8$, $p=0.95$).

Введено ($C_{\text{вв}}$), М		Найдено ($\bar{C}_{\text{экс}}$), М	
$\text{K}^+ + \text{NH}_4^+$	$\text{CH}_3\text{COCOO}^- + \text{HS}^-$	$\text{K}^+ + \text{NH}_4^+$	$\text{CH}_3\text{COCOO}^- + \text{HS}^-$
$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$(1.02 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$(5.98 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$
$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$(1.069 \pm 0.018) \cdot 10^{-2}$	$(1.11 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$(2.08 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$	$(2.12 \pm 0.13) \cdot 10^{-2}$

Для всего исследуемого диапазона концентраций получена достаточно высокая правильность и воспроизводимость определения катионов (NH_4^+ , K^+) и анионов ($\text{CH}_3\text{COCOO}^-$, HS^-) с помощью перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран (табл. 5). Как и предполагали, наблюдался меньший разброс результатов определения катионов, чем анионов. При этом ошибки определения K^+ и NH_4^+ в исследуемых полиионных растворах с помощью разработанной мультисенсорной системы ниже соответствующих величин для определения неорганических катионов с помощью стандартных ИСЭ.

Таблица 5 – Систематические и случайные ошибки определения катионов (NH_4^+ , K^+) и анионов ($\text{CH}_3\text{COCOO}^-$, HS^-) при $\text{pH} > 7$ с помощью ПД-сенсоров на основе мембран Nafion+2.0 мас. % ZrO_2 и Nafion+2.4 мас. % ZrO_2

Мембраны ПД-сенсоров	Сорт ионов	$\frac{\bar{C}_{\text{экс}} - C_{\text{вв}}}{C_{\text{вв}}}, \%$	$s_r, \%$
I – Nafion+2.0 мас. % ZrO_2	$\text{K}^+ + \text{NH}_4^+$	0.3-7	1.7-4
II – Nafion+2.4 мас. % ZrO_2	$\text{CH}_3\text{COCOO}^- + \text{HS}^-$	4-12	7-11

Полученные результаты могут иметь практическую значимость для экспресс-определения серосодержащих и органических ионов совместно с неорганическими в технологических растворах.

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 внутрипорового 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 $\text{NovHCl} + \text{LidHCl}$ 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. Впервые 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_3COCOO^- , 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_3COCOO^- , HS^- составила 0.3-7% и 4-12% соответственно. Относительное стандартное отклонение результатов определения катионов K^+ , NH_4^+ и анионов CH_3COCOO^- , HS^- составило 1.7-4% и 7-11% соответственно.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.

1. Perfluorinated sulfocation-exchange membranes modified with zirconia for sensors sensible for organic anions in multiionic aqueous solutions / O. V. Bobreshova, A. V. Parshina, K. A. Polumestnaya, E. Yu. Safronova, K. Yu. Yankina, A. B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Communications*. – 2012. – V. 22, № 2. – P. 83-84.
2. Потенциометрические мультисенсорные системы для определения новокаина и лидокаина в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия / О.В. Бобрешова, К.А. Полуместная, К.Ю. Янкина, А.В. Паршина, В.И. Попов // *Журнал аналитической химии*. – 2012. – Т. 67, № 12. – С.1072.
3. Sensors based on zirconia-modified perfluorinated sulfonic acid membranes sensitive to organic anions in multiionic aqueous solutions / O.V. Bobreshova, A.V. Parshina, K.A. Polumestnaya, K.Y. Yankina, E.Y. Safronova, A.B. Yaroslavtsev // *Petroleum Chemistry*. – 2012. – Т. 52, № 7. – С. 499-504.
4. Гибридные перфторированные сульфосодержащие мембраны с наночастицами оксида циркония (IV) – электродноактивный материал потенциометрических сенсоров / О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, К.Ю. Янкина, Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев // *Российские нанотехнологии*. – 2013. – Т. 8, № 11–12. – С. 24-30.
5. Пат. 134655 РФ Потенциометрический перекрестно чувствительный к катионам и анионам ПД-сенсор на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Янкина К.Ю., Титова Т.С., Ярославцев А.Б. // Заявитель и патентообладатель Ворон. гос. ун-т. – № 2013112405/28; заявл. 19.03.2013, опубли. 20.11.13; бюл. №32.
6. 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, К.Ю. Янкина // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2012. – Т.12, №5. – С. 693-701.
7. Увеличение чувствительности наномодифицированных оксидом циркония (IV) мембран МФ-4СК и Nafion к катионам новокаина и лидокаина в водных растворах / К.Ю. Янкина, С.А. Путинцева, О.В. Бобрешова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2013. – Т.13, №1. – С.16-22.
8. Совместное количественное определение катионов и анионов, основанное на равновесии их сорбции из щелочных растворов, допированными перфторированными мембранами / К.Ю. Янкина, О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Т.С. Денисова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2013. – Т.13, №5. – С.687-694.
9. Yankina K.Yu. Potentiometric determination of novocaine, lidokaine in aqueous solutions, drugs and physiological liquids of the person / K.Yu. Yankina, K.A. Polumestnaja, A.V. Parshina, O. V. Bobreshova // *International conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes»*. – 2011. – Krasnodar. – P. 71-73.
10. Yankina K.Yu. Potentiometric determination of anions glycine, cysteine by using of the perfluorinated sulfocation-exchange membranes modified with zirconia based PD-sensors / K.Yu. Yankina, O.V. Bobreshova, A. V. Parshina, E.Yu. Safronova, A.B. Yaroslavtsev // *International conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes»*. – 2012. – Krasnodar. – P. 248-249.

11. Янкина К.Ю. Использование модифицированных оксидом циркония (IV) мембран МФ-4СК для определения глицина, цистеина, тиогликолевой кислоты / К.Ю. Янкина, О.В. Бобрешова // VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012. Аналитическая химия». – 2012. – С. 328.
12. Янкина К.Ю. Чувствительность наномодифицированных ZrO_2 мембран МФ-4СК и Nafion в растворах аминокислот и лекарственных веществ / К.Ю. Янкина, С.А. Путинцева, Т.С. Титова, А.В. Паршина, Е.Ю. Сафронова, О.В. Бобрешова, А.Б. Ярославцев // VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах – ФАГРАН-2012». – 2012. – Воронеж. – С. 486-487.
13. Янкина К.Ю. Мультисенсорные системы для определения новокаина, лидокаина в водных растворах / К.Ю. Янкина, К.А. Полуместная, А.В. Паршина, О.В. Бобрешова // IV Международная конференция «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». – Белгород. 2012г. – С. 385-387.
14. Yankina K. Yu. Potentiometric multisensory systems with PD-sensors based on membranes containing ZrO_2 for determination of anions and cations in aqueous solutions / K. Yu. Yankina, O. V. Bobreshova, A. V. Parshina, T. S. Denisova, E. Yu. Safronova, A. B. Yaroslavtsev // International conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes ». – 2013. – Krasnodar. – P. 291-294.
15. Янкина К.Ю. Мультисенсорные системы для количественного определения компонентов в водных растворах цистеина, новокаина и лидокаина / К.Ю. Янкина, А.В. Паршина, Т.С. Денисова, О.В. Бобрешова // II Съезд аналитиков России. 2013. – Москва. – С. 93.
16. Янкина К.Ю. Перфторированные сульфокатионообменные мембраны для определения новокаина гидрохлорида и лидокаина гидрохлорида в водных растворах / К.Ю. Янкина, О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев // Всероссийская научная конференция с международным участием «МЕМБРАНЫ-2013». 2013. – Владимир. – С. 364.

Работы № 2-4, 6-8 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации содержания диссертации.

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