



УДК 543.25:577.164.15

## Потенциометрический сенсор для определения никотиновой кислоты, основанный на равновесии ее сорбции из водных растворов перфторсульфокатионообменником

Паршина А.В., Бобрешова О.В., Хохлов В.Ю.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

Поступила в редакцию 13.05.2009 г.

### Аннотация

Показана возможность потенциометрического определения никотиновой кислоты в водных растворах. Для разработки потенциометрического сенсора использовали перфторированные сульфокатионитовые полимеры в водородной форме. Откликом сенсора является доннановский потенциал на индивидуальной границе полимер/ анализируемый раствор. Предполагается, что определяющий вклад в формирование отклика сенсора вносит равновесие сорбции катионов никотиновой кислоты в фазе раствора и в фазе полимера, при этом вклад ионов гидроксония минимален. Тангенс угла наклона калибровочной функции сенсора, характеризующий чувствительность сенсора, в индивидуальных водных растворах никотиновой кислоты составил  $32 \pm 4$  мВ/lgС. Время отклика и относительная погрешность определения никотиновой кислоты в индивидуальных растворах не превышали 7 мин и 10% соответственно.

**Ключевые слова:** доннановский потенциал, сорбция, потенциометрический сенсор, перфторированный сульфокатионитовый полимер, никотиновая кислота.

Potentiometric sensor for determination of nicotinic acid in aqueous solutions is proposed. The response of this sensor is Donnan potential on the individual interface of PSP/ an investigated solution. The characteristics of the sensor were as follows: working range of concentrations was  $10^{-1}$ - $8 \cdot 10^{-2}$  M, the sensitivity was  $32 \pm 4$  mV/decade, the repeatability was  $\leq 10\%$ , the response time was 5-7 min.

**Key words:** Donnan potential, sorption, potentiometric sensor, perfluorinated sulfonic cation-exchange polymer, nicotinic acid

### Введение

Никотиновая кислота ( $\beta$ -пиридинкарбоновая кислота) и ее производные никотинамид, диэтиламид никотиновой кислоты составляют группу витаминов РР. Никотиновая кислота входит в состав многих продуктов питания, пищевых добавок, витаминов и лекарственных препаратов. Следствием недостатка никотиновой кислоты в организме человека являются бессонница, расстройство нервной системы, общая усталость, апатия, ослабление памяти, ухудшение качества крови, пеллагра [1].

Для разделения и количественного определения витаминов применяются различные хроматографические методики. Определение никотиновой кислоты методами ВЭЖХ и газовой хроматографии основано на реакциях ионного обмена [2] и реакциях окисления-восстановления [3] соответственно. Для определения никотиновой кислоты в натуральных продуктах и фармацевтических препаратах используют колориметрические методы [4-6]. Спектрофотометрическое определение никотиновой кислоты основано на сравнении спектров исследуемой пробы в окисленном и восстановленном состояниях [7-9]. Известны титриметрические методики определения никотиновой кислоты и ее производных, например кислотно-основное титрование для количественного определения витамина РР в субстанции [10], аргентометрическое титрование для определения витамина РР в таблетках и инъекционных растворах [11-13].

Недостатками известных методов количественного определения никотиновой кислоты и ее производных являются длительность, сложность анализа и пробоподготовки.

В работе [14] нами разработан потенциометрический сенсор для детектирования лизина в водных растворах. Сенсор организован на основе модифицированных перфторированных сульфокатионитовых полимеров. Откликом сенсора является доннановский потенциал. Использование сенсора для детектирования электролитов основано на реакциях ионного обмена и/или протолитических реакциях на границе ионообменный полимер/ раствор электролита. Чувствительность сенсора определяется, во-первых, ионной формой полимера, во-вторых, сродством полимера к определяемым ионам, в-третьих, возможностью протекания реакций протонирования/ депротонирования на границе ионообменный полимер/ раствор электролита. Относительная погрешность определения лизина в водных растворах в присутствии нейтральных аминокислот не превышала 5 %.

Целью данной работы является исследование возможности потенциометрического определения никотиновой кислоты в водных растворах.

## Эксперимент

### *Объекты исследования*

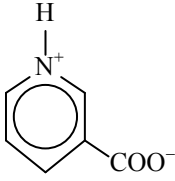
В качестве объектов исследования выбраны индивидуальные водные растворы никотиновой кислоты с концентрациями компонента от  $10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-2}$  М. Рабочий интервал концентраций ограничен, с одной стороны ( $10^{-4}$  М), лабораторными условиями выполнения эксперимента, с другой ( $8 \cdot 10^{-2}$  М) – предельной растворимостью никотиновой кислоты. В работе использовали реактивы марки ч.д.а. Растворы готовили на дистиллированной воде с сопротивлением  $0,35 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$ .

Некоторые физико-химические характеристики никотиновой кислоты представлены в табл. 1 [1].

Для разработки потенциометрического сенсора использовали перфторированные сульфокатионитовые полимерные (ПСП) трубки и мембраны (изготовленные ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург, Россия) в водородной форме. ПСП содержат три фазы: аморфную, кристаллическую и фазу ассоциатов сульфогрупп, противоионов и молекул воды, образующих «кластеры», расстояние между которыми не превышает 5 нм. Набухание ПСП значительно меньше, чем углеводородных и гетерогенных мембран. Это связано с гидрофобностью полимера, обусловленной его составом, меньшей обменной емкостью и отсутствием

межзерных пустот, куда входит раствор [15]. Обменная емкость и влагоемкость исследуемых полимеров определялись по известным методикам.

Таблица 1. Физико-химические свойства никотиновой кислоты [1]

Номенклатура	Никотиновая кислота, β-пиридинкарбоновая кислота
Структурная формула	
Молекулярная масса, г/моль	123,05
pI	8,2
pK <sub>1</sub> (-COOH)	4,81
pK <sub>2</sub> (=NH <sup>+</sup> )	11,69
Растворимость при 25 <sup>0</sup> С, г/100г воды	1
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,94

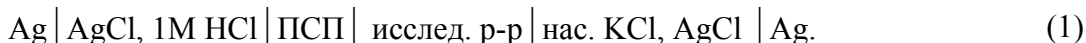
#### Оборудование и методы исследования

Все потенциометрические измерения выполняли на жидкостном анализаторе Эксперт–001–3 (0.1). Относительная погрешность прибора для измерения рН и ЭДС составляет 2,5% и 1,5% соответственно. Для контроля рН использовали стеклянный электрод марки ЭЛС-43-07 и хлоридсеребряный электрод сравнения марки ЭВС-1МЗ.1.

Схема электрохимической ячейки для детектирования никотиновой кислоты в водных растворах представлена на рис. 1. Измерительная система включает потенциометрический сенсор I на основе ПСП в водородной форме, откликом которого является доннановский потенциал, хлоридсеребряный электрод сравнения II и высокоомный электронный вольтметр V. Конструкция сенсора I включает два пластиковых корпуса 1 и 2 объемом соответственно 5 и 0,5 см<sup>3</sup>. Корпусы 1, 2 соединяются через резиновую пробку 3. Корпус 1 заполнен 1 М раствором HCl. Корпус 2 предохраняет ПСП от пересыхания. Внутренний электрод сравнения 4 (серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра), закрепленный в корпусе 1, погружен в 1 М раствор HCl. ПСП (трубка, стержень, мембрана) 5 длиной 6-8 см, закрепленный в пробках 3 и 6, свободным концом погружается в исследуемый раствор.

Измерение потенциала сенсора I осуществляется относительно электрода сравнения II с помощью высокоомного электронного вольтметра V. Значения отклика сенсора I фиксируются через 5-7 минут.

Электрохимическая цепь для определения отклика сенсора I аналогична цепи для оценки доннановского потенциала, исследованной в [14] и описывается выражением:



Общая ЭДС цепи (1), складывается из скачков потенциала на отдельных границах:

$$E_{(1)} = \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(I)} + \Delta\varphi_{\text{ПСП}}^{1\text{M HCl}} + \Delta\varphi_{\text{diff}} + \Delta\varphi_{\text{иссл.р.}}^{\text{ПСП}} - \Delta\varphi_{\text{нас. KCl}}^{0(IV)} \quad (2)$$

где  $\Delta\varphi_{Ag/AgCl}^{0(I/IV)}$  – стандартные потенциалы внутреннего электрода сравнения сенсора I и электрода сравнения IV;  $\Delta\varphi_{ПСП}^{1M\ HCl}$  – разность потенциалов на границе 1M HCl/ полимер;  $\Delta\varphi_{diff}$  – диффузионный потенциал в фазе полимера;  $\Delta\varphi_{иссл.р.}^{ПСП}$  – доннановская разность потенциалов на границе полимер/ исследуемый раствор;  $\Delta\varphi_{нас. KCl}^{иссл.р.}$  – разность потенциалов на границе исследуемый раствор/ насыщенный раствор KCl электрода сравнения IV.

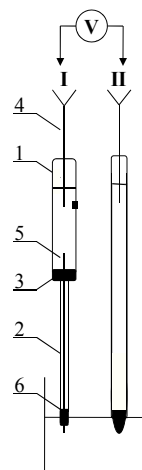
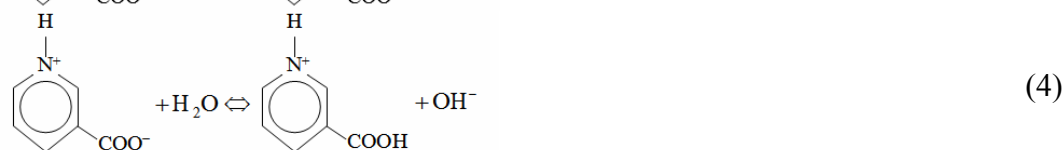
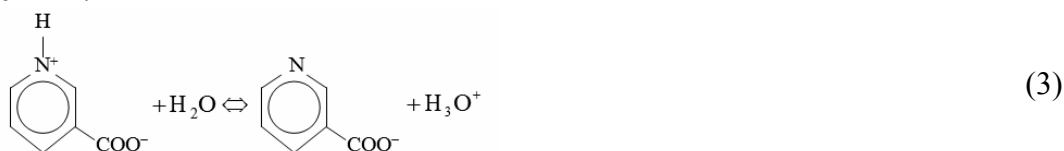


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для детектирования никотиновой кислоты в водных растворах: I – сенсор, откликом которого является доннановский потенциал; 1, 2 – пластиковые корпуса; 3, 6 – резиновые пробки; 4 – внутренний электрод сравнения; 5 – ПСП в водородной форме; 7 – 1M HCl; 8 – исследуемый раствор; II – хлоридсеребряный электрод; V – высокоомный вольтметр

Сенсор I организован таким образом, что вклады скачков потенциала в общую ЭДС цепи (1) на всех границах, кроме доннановского скачка потенциала на границе ПСП/ исследуемый раствор, либо пренебрежимо малы, либо компенсируют друг друга. Подробно вклады скачков потенциала на отдельных границах в общую ЭДС цепи рассмотрены в [14].

## Результаты и их обсуждение

В водном растворе в зависимости от pH среды никотиновая кислота может существовать в катионной, анионной и цвиттерионной формах. Качественный и количественный состав водных растворов никотиновой кислоты определяется равновесиями:



Ионный состав исследуемых индивидуальных водных растворов никотиновой кислоты, рассчитывали на основании экспериментальных значений pH

с учетом величин констант диссоциации никотиновой кислоты (табл. 1) и уравнения материального баланса:

$$K_1 = \frac{[C_5H_4NHCOO^\pm] \cdot [H_3O^+]}{[C_5H_4NHCOOH^+]}, \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[C_5H_4NCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[C_5H_4NHCOO^\pm]}, \quad (6)$$

$$C = [C_5H_4NHCOO^\pm] + [C_5H_4NHCOOH^+] + [C_5H_4NCOO^-], \quad (7)$$

где  $K_1$ ,  $K_2$  – константы диссоциации групп  $-COOH$  и  $\equiv NH^+$ , соответственно;  $C$  – аналитическая концентрация никотиновой кислоты в растворе;  $[H_3O^+]$ ,  $[C_5H_4NHCOO^\pm]$ ,  $[C_5H_4NHCOOH^+]$ ,  $[C_5H_4NCOO^-]$  – равновесные концентрации гидроксония, цвиттерионной, катионной, анионной форм никотиновой кислоты в растворе соответственно.

Значения рН, а также качественный и количественный состав исследуемых растворов никотиновой кислоты представлены в табл. 2.

Таблица 2. рН и ионный состав индивидуальных водных растворов никотиновой кислоты

$C_{pp}$ , М	$pH \pm 0,04$	$[H_3O^+]$ , М	$[C_5H_4NHCOO^\pm]$ , М	$[C_5H_4NHCOOH^+]$ , М	$[C_5H_4NCOO^-]$ , М
$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,65	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$
$8 \cdot 10^{-4}$	4,18	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$
$4 \cdot 10^{-3}$	3,77	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$
$2 \cdot 10^{-2}$	3,52	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$
$4 \cdot 10^{-2}$	3,48	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-12}$
$8 \cdot 10^{-2}$	3,46	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$

Для разработки потенциометрического сенсора использовали ПСП в водородной форме. Откликом сенсора является доннановский потенциал на индивидуальной границе ПСП/ анализируемый раствор. С помощью электрохимической ячейки, схема которой представлена на рис.1. получены значения отклика сенсора I относительно электрода сравнения II в индивидуальных водных растворах никотиновой кислоты (рис. 2).

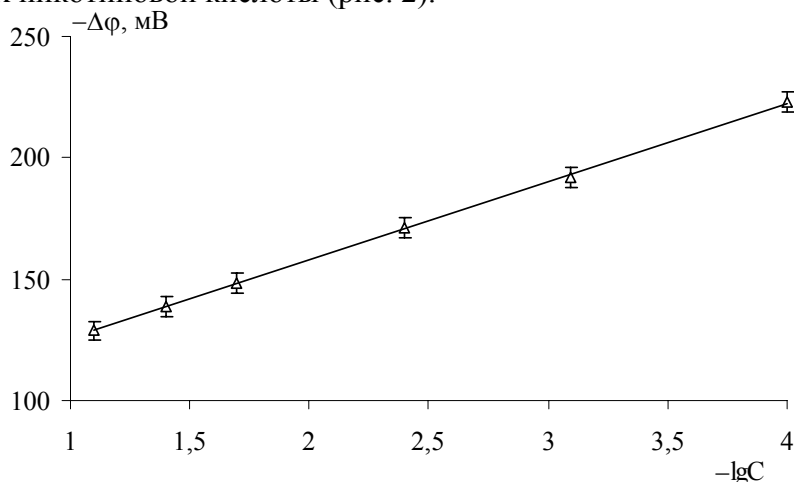
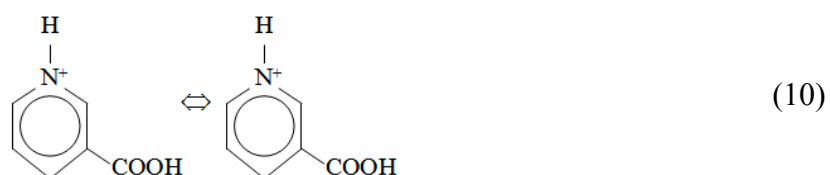
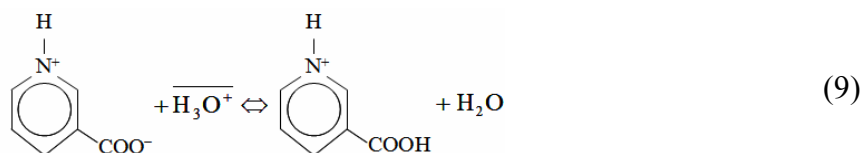


Рис. 2. Концентрационная зависимость доннановского потенциала в системах с ПСП в водородной форме и индивидуальными водными растворами никотиновой кислоты

Концентрационная зависимость доннановского потенциала в системах с ПСП в водородной форме и индивидуальными водными растворами никотиновой кислоты описывается уравнением (8) с достоверностью аппроксимации 0,99.

$$\Delta\varphi = -93 + 32 \cdot \lg C. \quad (8)$$

Равновесие на границе катионообменного полимера в водородной форме и водного раствора, содержащего никотиновую кислоту, определяется уравнениями:



Следует отметить, что величина отклика сенсора и чувствительность сенсора (тангенс угла наклона калибровочной функции) определяются, во-первых, соотношением концентраций компонентов в исследуемых растворах, во-вторых, энергией активации перехода каждого компонента из фазы раствора в фазу полимера. Энергия активации перехода иона из фазы раствора в фазу полимера и, соответственно, вклад данного сорта ионов в формирование доннановской разности потенциалов тем больше, чем меньше его заряд, больше радиус и степень гидратации.

В табл. 2 показано, что концентрация ионов гидроксония в исследуемых растворах изменяется в узком интервале от  $2,2 \cdot 10^{-5}$  до  $3,5 \cdot 10^{-4}$  М, при этом концентрация катионной формы никотиновой кислоты превышает концентрацию ионов гидроксония в 3-200 раз. Кроме того, энергия межфазного перехода катионов никотиновой кислоты может быть достаточно высокой за счет большего размера, затрудняющего переход ионов из фазы раствора в фазу катионообменника. Об этом свидетельствуют высокие значения доннановского потенциала на границе ПСП/индивидуальный раствор никотиновой кислоты, превышающие аналогичные значения для систем с алифатическими аминокислотами и соизмеримые с аналогичными значениями для систем с неорганическими электролитами [16]. Таким образом, можно предположить, что вклад равновесия (11) в формирование общего потенциала на границе ПСП/ анализируемый раствор минимален.

Таблица 3. Теоретические и экспериментальные значения концентраций никотиновой кислоты для некоторых исследуемых растворов

Введено, М	Найдено, М	Относит. погр., %
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$\leq 10$
$8 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	
$4 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	
$2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	
$4 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	
$8 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	

Для оценки ошибки определения никотиновой кислоты с помощью сенсора, организованного на основе ПСП в водородной форме, использовали метод «введено-найденно». В табл. 3 представлены фактические и определенные методом калибровочного графика значения концентраций никотиновой кислоты для некоторых исследуемых растворов.

Основные характеристики потенциометрического сенсора для определения никотиновой кислоты в индивидуальных водных растворах представлены в табл. 4.

Таблица 4. Основные характеристики потенциометрического сенсора для определения никотиновой кислоты в индивидуальных водных растворах

Тангенс угла наклона калибровочной функции, мВ/lgC (чувствительность)	32
Достоверность аппроксимации калибровочной функции	0,99
$\Delta x$ , мВ (воспроизводимость)	$\pm 4$
Рабочий интервал рН	3,5-4,7
Рабочий интервал концентраций, М	$10^{-4}$ - $8 \cdot 10^{-2}$
Время отклика, мин	5-7
Относительная погрешность, %	$\leq 10$

### Заключение

Таким образом, разработан потенциометрический сенсор, откликом которого является доннановский потенциал, для определения никотиновой кислоты в водных растворах. Чувствительность сенсора в интервале концентраций  $10^{-4}$ - $8 \cdot 10^{-2}$  М индивидуальных растворов никотиновой кислоты составляет 32 мВ/lgC. Воспроизводимость и относительная ошибка определения не превышает 4 мВ и 10% соответственно.

Авторы выражают благодарность к.х.н. зав. лабораторией мембранных процессов ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия) Тимофееву Сергею Васильевичу за предоставление образцов перфторированных сульфокатионитовых полимеров.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-97505 р\_центр\_а.*

### Список литературы

1. Леутский К. М. Никотиновая кислота. Витамин РР. Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1980. 156 с.
2. Арбатский А. П., Афоньшин Г. Н., Востоков В. М. Определение витаминов в кормовых и пищевых продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // ЖАХ. 2004. № 12. С. 1304-1307.
3. Яковлева Е.Ю., Белоцерковская В.Ю., Скрыпник О.В. Исследование удерживания компонентов реакции каталитического окисления  $\beta$ -пиколина в никотиновую кислоту методом газовой хроматографии // ЖАХ. 2008. Т. 63. №9. С. 948-952.
4. Fridman Y. Frazier E. Vitamin Methods. Academic Press, New York, 1960. P. 300.
5. Wang S. X., Tan Z. C., Wang M. H. Calorimetric study and thermal analysis of crystalline nicotinic acid // J. Therm. Anal. and Calorim. 2004. № 1. P. 335-342.

6. Биохимия и физиология витаминов. Методы определения витаминов. Под ред. Н.М. Сисакяна., В.Н. Букина. М.: Из-во. ИЛ. 1952. 516 с.
7. ГОСТ 7047-55. Витамины А, С, Д, В1, В2 и РР. Отбор проб, методы определения витаминов и испытания качества витаминных препаратов. М.: Изд-во стандартов, 1999. 56 с.
8. Фроленко И. Ю. Проблемы теоретической и экспериментальной химии, Екатеринбург, 20-23 апр., 2004 г.: тез. докл. Екатеринбург. 2004. С. 58-59.
9. Методы определения витаминов: [сб. науч. труд.]. Глав. управление витаминной пром-сти СССР // Всесоюзный науч.-исслед. витаминный инст-т. М.: Пищепромиздат, 1971. С. 96.
10. Британская фармакопея. Под ред. А. Роквилле. М.: ИЛ., 1998. 568 с.
11. Экспериментальная витаминология. Под ред. Ю. М. Островского. Минск: Наука и техника, 1980. 550с.
12. Стачинский А.Н. Арчинова Т.Ю. Титриметрические методы определения водорастворимых витаминов в таблетках и инъекционных растворах // Фармация. 1988. Т.37. №3. С. 29-31.
13. Государственная фармакопея СССР, 11-е изд., М.: Медицина, 1990.
14. Бобрешова О.В., Агупова М.В., Паршина А.В. Потенциометрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК// ЖАХ. 2009. Т. 64. №6. С. 1-6.
15. Тимашов С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
16. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Новикова Л.А. Межфазная разность потенциалов в электромембранных системах с растворами аминокислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. В. 3. С. 310-319.

---

**Бобрешова Ольга Владимировна** – д.х.н. проф. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Паршина Анна Валерьевна** – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Хохлов Владимир Юрьевич** – к.х.н. доц. кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Bobreshova Olga V.** – d.ch.sc. professor of analytical chemistry department, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: [olgal@box.vsi.ru](mailto:olgal@box.vsi.ru)

**Parshina Anna V.** – the post graduate student of analytical chemistry department, Voronezh state university, Voronezh

**Khokhlov Vladimir Yu.** – can.ch.sc. associate professor of analytical chemistry department, Voronezh state university, Voronezh