



УДК 543.554.6:547.466.66

Потенциометрическое детектирование глицина, основанное на равновесии сорбции его ионных форм из водных растворов

Полуместная К.А., Паршина А.В., Бобрешова О.В., Коробова Д.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 28.09.2009 г.

Аннотация

Методом доннановского потенциала исследованы системы с ионообменными полимерами (ПСР, МА-41И) и водными растворами глицина. Показано, что в системах с катионообменными и анионообменными полимерами и водными растворами глицина при $\text{pH} \leq 7$ потенциалопределяющими являются соответственно равновесия ионов гидроксония/ гидроксила в фазе раствора и в фазе полимера. Показана возможность детектирования глицина в водных растворах в интервале $\text{pH} = 9,5-11,3$ методом доннановского потенциала с использованием МА-41И в исходной хлор-форме. Ошибка определения глицина не превышала 10%.

Ключевые слова: потенциометрия, водные растворы аминокислот, ионообменные полимеры, доннановский потенциал

The systems with ion-exchange polymers PSP, MA-41I and aqueous solutions of glycine are investigated by Donnan potential method. It is shown, that in systems with an anion-exchange and cation-exchange polymers and aqueous solutions of glycine at $\text{pH} \leq 7$ equilibriums of hydroxonium ions / hydroxyl ions in a phase of a solution and in a polymer phase determine the Donnan potential accordingly. The possibility of detecting of glycine in aqueous solutions in an interval $\text{pH} = 9,5-11,3$ by a Donnan potential method with use MA-41I in the initial chlorine-form is shown. The quantification error for determination of glycine did not exceed 10 %.

Keywords: potentiometry, aqueous solutions of amino acids, ion-exchange polymers, Donnan potential

Введение

На сегодняшний день в мире остро стоит проблема количественного контроля биологически активных веществ, в частности аминокислот, обусловленная возрастающей потребностью населения в продуктах пищевой и фармацевтической промышленности, содержащих данные вещества. В связи с этим необходимы методы контроля, использующие миниатюрные и простые измерительные приборы, которые позволяют получать информацию в режиме реального времени без сложных стадий пробоотбора и пробоподготовки.

Одним из наиболее перспективных методов количественного контроля биологически активных веществ в водных растворах является электрохимический

анализ. Для создания потенциометрических и амперометрических сенсоров используются ионообменные полимеры (ИП) [1].

В [2] разработан потенциометрический селективный сенсор на основе перфторированных сульфокатионитовых полимеров (ПСП) для определения моногидрохлорида лизина в индивидуальных и смешанных водных растворах нейтральных аминокислот. Аналитическим сигналом данного сенсора является доннановский потенциал на границе ионообменного полимера и исследуемого раствора. Следует отметить, что величина доннановского потенциала определяется, во-первых, свойствами ионов (заряд ионов, радиус гидратированного иона); во-вторых, соотношением концентраций ионов в фазе раствора и в фазе полимера; в-третьих, свойствами ионообменного полимера (гидрофильность, степень поперечной сшивки, обменная емкость, природа фиксированных групп). Таким образом, для создания сенсорных систем, аналитическим сигналом которых является доннановский потенциал, необходимо знать особенности электрохимического поведения аминокислот в фазах раствора и полимера, а также исследовать свойства межфазной границы раствор аминокислоты – ионообменный полимер.

Экспериментальная часть

Объекты исследования

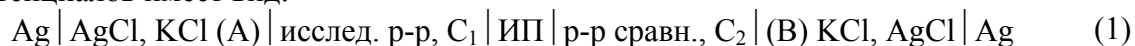
В работе использовали образцы гомогенных перфторированных сульфокатионитовых полимеров (ПСП), предоставленных ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург), и гетерогенных изопористых анионообменных мембран МА-41И. В качестве объектов исследования выбраны следующие электромембранные системы (ЭМС): ПСП – индивидуальные растворы глицина; МА-41И – индивидуальные растворы глицина; ПСП – смешанные растворы глицина и соляной кислоты; МА-41И – смешанные растворы глицина и гидроксида натрия. Концентрации глицина, соляной кислоты и гидроксида натрия в исследуемых ЭМС варьировались в интервале от 10^{-3} до 10^{-1} М. В работе использовали реактивы марки «ч.д.а.». Растворы готовили на дистиллированной воде, сопротивление которой составляло 0,35 МОм•см.

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 $\pm 2\%$ и $\pm 1,5\%$ соответственно. Для контроля рН использовали стеклянный электрод марки ЭЛС-43-07 и хлоридсеребряный электрод сравнения марки ЭВС-1МЗ.1.

Для оценки доннановского потенциала использовали метод [3], в котором исследуемый ионообменный полимер одним концом, уподобляемым датчику в ионоселективном электроде, погружается в исследуемый раствор C_1 . Другим концом полимер погружен в раствор сравнения C_2 , концентрация которого близка к концентрации внутреннего раствора полимера. Измерение производится с использованием двух хлоридсеребряных электродов сравнения. Значение потенциала фиксируют чрез 7-10 минут. Схема измерительной ячейки представлена на рис. 1.

Электрохимическая цепь для определения доннановской разности потенциалов имеет вид:



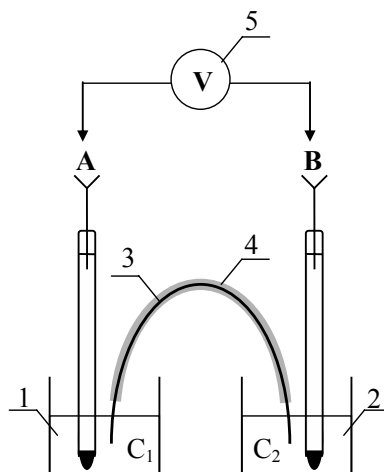


Рис. 1. Схема ячейки для определения доннановского потенциала на границе исследуемый раствор/ ионообменный полимер: 1 – исследуемый раствор, C_1 ; 2 – раствор сравнения, C_2 ; 3 – ИП; 4 – защитный полиэтиленовый кожух; 5 – вольтметр; А, В – хлоридсеребряные электроды

Общая ЭДС такой цепи складывается из разности потенциалов на каждой межфазной границе:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_A^0 + \Delta\varphi_{C_1}^{KCl} + \Delta\varphi_{ИП}^{C_1} + \Delta\varphi_{diff} + \Delta\varphi_{C_2}^{ИП} + \Delta\varphi_{KCl}^{C_2} - \Delta\varphi_B^0, \quad (2)$$

где $\Delta\varphi_{A(B)}^0$ – стандартный потенциал хлоридсеребряного электрода А (В); $\Delta\varphi_{C_1}^{KCl}$ – разность потенциалов на границе насыщенный раствор КСl/исследуемый раствор C_1 ; $\Delta\varphi_{ИП}^{C_1}$ – разность потенциалов на границе исследуемый раствор C_1 /ИП; $\Delta\varphi_{diff}$ – диффузионный потенциал в фазе ИП; $\Delta\varphi_{C_2}^{ИП}$ – разность потенциалов на границе ИП/раствор сравнения C_2 ; $\Delta\varphi_{KCl}^{C_2}$ – разность потенциалов на границе раствор сравнения C_2 /насыщенный раствор КСl.

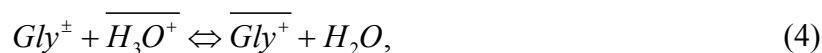
Вклады скачков потенциала в общую ЭДС цепи на всех границах, кроме доннановского потенциала на границе исследуемый раствор/ ИП пренебрежимо малы либо компенсируют друг друга [4].

Результаты и их обсуждение

Доннановская разность потенциалов в ЭМС с индивидуальными водными растворами глицина

Первым этапом работы явилось исследование систем с ИП и индивидуальными водными растворами глицина.

В индивидуальных водных растворах ($pH=5,4\div 6,5$) глицин находится преимущественно в форме цвиттер-ионов. Таким образом, для исследования индивидуальных водных растворов глицина методом доннановского потенциала были выбраны ионообменные полимеры в водородной и гидроксильной форме, на границе которых с данными растворами устанавливаются следующие равновесия:





Концентрационные зависимости доннановского потенциала для систем ПСП/ Gly и МА-41И/ Gly описываются уравнениями (7) и (8) с достоверностью аппроксимации 0,92:

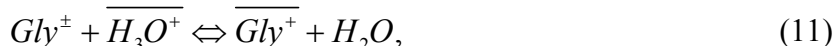
$$\Delta\varphi_D = -19 \cdot \ln C_{\text{Gly}} - 187 \quad (7)$$

$$\Delta\varphi_D = -609 \cdot C_{\text{Gly}} + 231 \quad (8)$$

Следует отметить, что воспроизводимость отклика доннановского потенциала в системах с индивидуальными растворами глицина составляет 10 мВ, кроме того, для систем с ПСП тангенс угла наклона менее 20 мВ/лгС свидетельствует о низкой чувствительности данного метода, что не позволяет проводить количественное определение глицина в данных системах.

Доннановская разность потенциалов в ЭМС с кислыми растворами глицина

Следующим этапом работы явилось исследование ЭМС с ПСП в водородной форме и смешанными растворами глицина и соляной кислоты. При контакте кислого раствора глицина и ПСП в водородной форме на межфазной границе устанавливаются следующие равновесия:



На рисунке 2 представлены значения доннановского потенциала в системах с ПСП в водородной форме и кислыми растворами глицина.

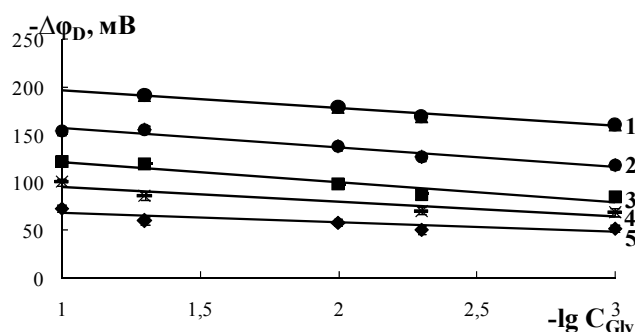


Рис. 2. Зависимость доннановского потенциала в ЭМС ПСП/ HCl+Gly от концентрации глицина при концентрациях соляной кислоты C_{HCl} , М:
1 – 0,001; 2 – 0,005; 3 – 0,010; 4 – 0,050; 5 – 0,100

Показано, что концентрационные зависимости доннановского потенциала являются логарифмическими с высокой достоверностью аппроксимации, а тангенс угла наклона при концентрациях соляной кислоты от 10^{-3} до 10^{-2} М приблизительно равен 20 мВ/лгС.

Для оценки вклада равновесий (9)-(11) в формирование доннановского потенциала были исследованы растворы с эквимольным соотношением глицина и соляной кислоты, в которых присутствуют все три компонента в соизмеримых концентрациях.

На рисунке 3 представлены концентрационные зависимости доннановского потенциала в ЭМС со смешанными растворами глицина и соляной кислоты и индивидуальными растворами соляной кислоты.

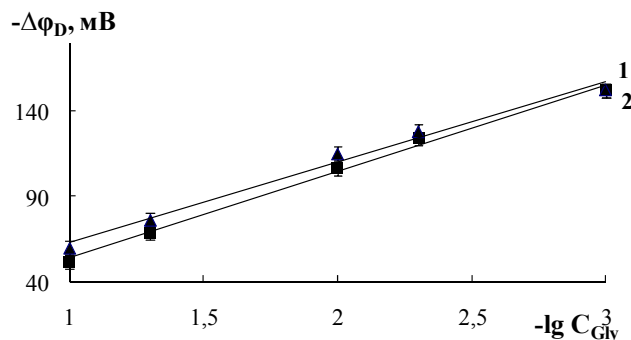


Рис. 3. Зависимость доннановского потенциала от логарифма концентрации:
1 – HCl+Gly; 2 – HCl

Показано, что зависимости доннановского потенциала в системах со смешанными растворами глицина и соляной кислоты и индивидуальными растворами соляной кислоты совпадают в пределах ошибки. Это свидетельствует о том, что потенциалопределяющей реакцией в ЭМС с кислыми растворами глицина является равновесие ионов гидроксония в фазе раствора и в фазе полимера.

Таким образом, детектирование глицина в кислых растворах с помощью ПСП в исходной водородной форме методом доннановского потенциала невозможно.

Доннановская разность потенциалов в ЭМС с щелочными растворами глицина

Следующим этапом работы явилось исследование ЭМС с МА-41И в гидроксильной форме и щелочными растворами глицина. На межфазной границе МА-41И в гидроксильной форме / раствор устанавливаются следующие равновесия:



На рисунке 4. представлены концентрационные зависимости доннановского потенциала в ЭМС с анионообменными мембранами МА-41И в гидроксильной форме и щелочными растворами глицина.

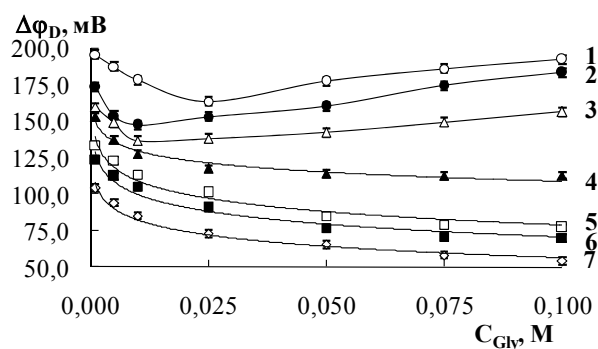


Рис. 4. Зависимость доннановского потенциала на границе водный раствор NaOH + Gly/ MA-41 от концентрации глицина при концентрациях щелочи C_{NaOH} , М:
1 – 0,001; 2 – 0,005; 3 – 0,010; 4 – 0,025; 5 – 0,050; 6 – 0,075; 7 – 0,100

Показано, что при содержании щелочи в растворах более 10^{-2} М логарифмический вид концентрационных зависимостей доннановской разности потенциалов соблюдается. При концентрациях щелочи менее 10^{-2} М наблюдаются минимумы, которые свидетельствуют о различных вкладах ионов гидроксила и

анионов глицина в формирование потенциала при различных соотношениях концентраций ионов гидроксила и анионов глицина в растворе. Рост доннановской разности потенциалов при концентрациях аминокислоты, превышающих концентрацию щелочи, обусловлен упорядочением структуры раствора за счет образования водородных связей между молекулами воды, цвиттер-ионами и анионами глицина. Возможность формирования цепочек водородных связей между цвиттер-ионами и анионами глицина была показана в работе [5] на основании кондуктометрического и вискозиметрического анализа исследуемых растворов.

Для оценки чувствительности доннановского потенциала к анионам глицина нами были исследованы растворы с эквимольным соотношением глицина и гидроксида натрия. Выбор такой системы обусловлен тем, что в данных растворах глицин находится преимущественно в виде анионов, а концентрации гидроксил ионов и цвиттер-ионов аминокислоты незначительны.

На рисунке 5 представлены концентрационные зависимости доннановского потенциала в ЭМС со смешанными растворами глицина и гидроксида натрия и индивидуальными растворами гидроксида натрия.

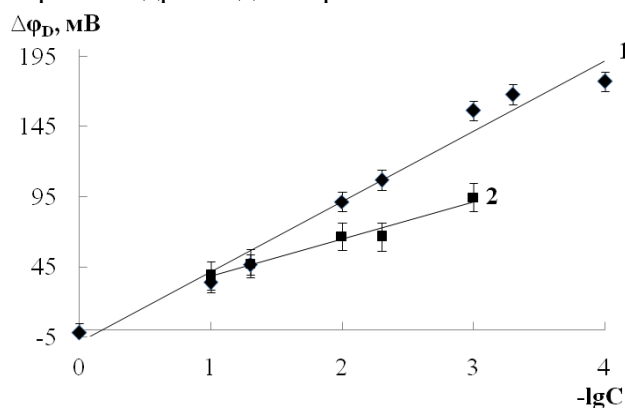


Рис. 5. Зависимость доннановского потенциала от логарифма концентрации электролита: 1 – МА-41И/ NaOH; 2 – МА-41И/ NaOH+Gly

Значения межфазной разности потенциалов в ЭМС со щелочными растворами глицина значительно меньше соответствующих значений в системах с индивидуальными растворами гидроксида натрия. Поскольку концентрация гидроксил ионов в данных растворах незначительна, то основной вклад в формирование доннановского потенциала вносят анионы глицина. Следует отметить, что величина тангенса угла наклона концентрационной зависимости доннановского потенциала в щелочных растворах глицина в интервале pH=9,5-11,3 составляет 25 ± 4 мВ/lgC, что позволяет использовать ее в качестве калибровочной.

Потенциометрическое детектирование глицина в щелочных растворах

С целью разработки сенсорной системы для потенциометрического детектирования глицина в щелочных растворах мы использовали гетерогенные анионообменные мембраны МА-41И в гидроксильной и хлоридной формах.

Выбор ионной формы анионообменных мембран МА-41И для организации сенсора зависел от чувствительности сенсора к компонентам исследуемых растворов. В табл. 1 представлены значения тангенса угла наклона (мВ/рС) калибровочных функций в исследуемых растворах для сенсоров, организованных на основе мембран МА-41И в гидроксильной и хлоридной формах.

Таблица 1. Чувствительность сенсора, организованного на основе анионообменных мембран МА-41И в гидроксильной и хлоридной формах к анионам OH^- и Gly^-

Ионная форма МА-41И	Чувствительность (тангенс угла наклона калибровочной функции (мВ/рС)) к компонентам исследуемых растворов	
	ОН ⁻	Gly ⁻
ОН ⁻	50±5	27±4
СГ	33±4	25±3

Показано, что чувствительность сенсора, откликом которого является доннановский потенциал, на основе анионообменных мембран МА-41И, к анионам глицина не зависит от ионной формы ионообменного полимера. Следует отметить, что чувствительность сенсора на основе мембран МА-41И в СГ-форме к гидроксил-ионам меньше, чем в ОН⁻-форме. Таким образом, хлоридная форма мембран МА-41И оптимальна для создания потенциометрического сенсора для детектирования глицина в щелочных растворах.

Для определения глицина в щелочных растворах использовали метод калибровочного графика. Зависимость доннановского потенциала на границе мембрана МА-41И/ исследуемый раствор от концентрации аминокислоты определяется уравнением (15) с достоверностью аппроксимации 0,98:

$$\Delta\varphi_D = 25 \cdot \lg Gly + 8, \quad (15)$$

Значительное отличие тангенса угла наклона калибровочной функции от нернстовского (58,1 мВ/рС при 20⁰С) связано с высокой гидрофильностью гетерогенных мембран, в результате чего в фазу мембраны поступают молекулы растворителя и необменносорбированного электролита, ухудшая электрохимические свойства гетерогенных мембран.

Для оценки ошибки определения глицина в щелочных растворах с помощью сенсора, организованного на основе гетерогенных анионообменных мембран в хлоридной форме, использовали метод «введено-найденно». В табл. 2 представлены фактические и определенные методом калибровочного графика значения концентраций глицина для некоторых исследуемых растворов.

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные значения концентраций глицина для некоторых исследуемых растворов

Введено, М	Найдено, М	Относит. погр., %
10 ⁻³	10 ⁻³	≤ 10
10 ⁻²	10 ⁻²	
10 ⁻¹	10 ⁻¹	

Характеристики предлагаемого потенциометрического сенсора для определения глицина в щелочных растворах представлены в таблице 3.

Таблица 3. Основные характеристики потенциометрического сенсора для определения глицина в щелочных растворах

Тангенс угла наклона калибровочной функции, мВ/лгС (чувствительность)	25
Достоверность аппроксимации калибровочной функции	0,98
Dx, мВ(воспроизводимость)	±3
Рабочий интервал рН	9,6-11,5
Рабочий интервал концентраций, М	10 ⁻³ -10 ⁻¹
Время отклика, мин	7-10
Относительная погрешность, %	≤10

Заключение

Методом доннановского потенциала исследованы системы с ПСП, МА-41И и индивидуальными водными растворами глицина. Показано, что воспроизводимость доннановского потенциала в исследуемых системах составляет 10 мВ, кроме того, для систем с ПСП тангенс угла наклона, характеризующий чувствительность отклика, менее 20 мВ. Таким образом, использование ИП в исходных водородной и гидроксильной формах для детектирования глицина в индивидуальных растворах методом доннановского потенциала невозможно.

Методом доннановского потенциала исследованы системы с ПСП и кислыми растворами глицина. Показано, что детектирование глицина методом доннановского потенциала в водных растворах при $\text{pH} < 7$ невозможно, так как в таких системах потенциалопределяющим является равновесие ионов гидроксония в фазе раствора и в фазе полимера.

Методом доннановского потенциала исследованы ЭМС с анионообменными мембранами МА-41И и щелочными растворами глицина. Отмечено, что при концентрациях щелочи в растворах более 10^{-2} М межфазная разность потенциалов снижается по логарифмическому закону, т.е. в соответствии с соотношением Доннана. В слабо щелочных растворах глицина при концентрациях аминокислоты, превышающих концентрацию щелочи, наблюдается рост межфазной разности потенциалов. Это обусловлено упорядочением структуры раствора за счет водородных связей между молекулами воды, цвиттер-ионами и анионами глицина. Показана возможность детектирования глицина в водных растворах методом доннановского потенциала с использованием МА-41И в исходной гидроксильной форме в интервале $\text{pH} = 9,5-11,3$.

Разработан потенциометрический сенсор на основе гетерогенных анионообменных мембран МА-41И для определения глицина в щелочных растворах с эквимольным соотношением компонентов. Откликом сенсора является доннановский потенциал на индивидуальной границе мембрана/ исследуемый раствор. Ошибка определения глицина составила менее 10%.

Список литературы

1. Carla Heitner-Wirgin Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications // *Journal of Membrane Science*. – 1996. – № 120. – P. 1-33.
2. Бобрешова О.В., Агупова М.В., Паршина А.В. Потенциометрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т. 64, №6. – С. 660-665.
3. Патент, приоритет от 24.04.2008. № 2008 1307448 Потенциометрический сенсор для определения лизина в водных растворах / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В.
4. Способ определения доннановского потенциала: пат. № 2250456 / Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Новикова Л.А.; заявл. № 2003125467 от 18.08.2003; опубл. 20.04.2005.
5. Бобрешова О.В., Полуместная К.А., Федосова А.А. Ион-ионные и ион-дипольные взаимодействия в кислых и щелочных растворах глицина // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 367-341.

Бобрешова Ольга Владимировна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Паршина Анна Валерьевна – аспирант 3-ого г/о кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Полуместная Ксения Андреевна – магистр кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Коробова Дарья Александровна – бакалавр кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Bobreshova Olga V. – d.c.s., the professor of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

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

Polumestnaja Ksenia A. – the undergraduate of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Korobova Darya A. – the bachelor of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh