



УДК 543.07:543.087.9:544.6.018

Потенциометрическое совместное определение катионов натрия, калия и магния в водных растворах с использованием разработанного программно-аппаратного комплекса

Бобрешова О.В., Паршина А.В., Разуваев Ю.Ю., Янкина К.Ю.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 17.09.2012 г.

Аннотация

Проведено количественное определение катионов натрия, калия и магния, совместно присутствующих в водных растворах, с использованием разработанного программно-аппаратного комплекса. Программно-аппаратный комплекс включает массив ионоселективных электродов, электрод сравнения, многоканальный потенциометр и программу для ЭВМ. Разработанный программно-аппаратный комплекс позволяет производить расчет многомерных градуировочных уравнений и концентраций компонентов в полиионных растворах. Использование программно-аппаратного комплекса снижает время измерения, увеличивает стабильность измеряемых откликов сенсоров и позволяет контролировать ошибки измерения и расчетов на всех стадиях выполнения анализа.

Ключевые слова: потенциометрия, мультисенсорная система, многомерный анализ, автоматизация измерений.

Simultaneous quantitative determination of sodium, potassium and magnesium cations in aqueous solutions using the developed hardware-software complex carried out. Hardware and software complex consist of array ion-selective electrodes, reference electrode, multi-pot potentiometer and a computer program. Developed hardware and software complex allows the calculation of multivariate calibration equations and the concentrations of the components in polyionic solutions. The use of hardware and software complex reduces the measurement time, increases stability of sensors response and allows controlling the measurement error at all stages of the analysis.

Keywords: potentiometry, multisensory systems, multivariate analysis, automation of measurements.

Введение

Перспективной тенденцией в развитии потенциометрических сенсоров является комплексный подход, заключающийся в использовании массива сенсоров с невысокой селективностью (перекрестно чувствительные сенсоры) в сочетании с хемометрическими методами обработки многомерных данных [1-5]. Такой подход позволяет компенсировать недостаточную селективность ионоселективных электродов (ИСЭ) и понизить предел обнаружения для определения концентрации ионов в многокомпонентных растворах [1, 2]. Основные принципы организации и

функционирования потенциометрических мультисенсорных систем, их возможности и преимущества для анализа многокомпонентных водных сред подробно описаны в обзорах [1, 2].

В [6-12] нами обосновано и практически реализовано использование потенциометрических мультисенсорных систем с небольшим количеством перекрестно чувствительных сенсоров, характеризующихся стабильным воспроизводимым откликом в полиионных растворах, и математическими методами многомерной градуировки для количественного определения органических и неорганических ионов в многокомпонентных растворах. Основой мультисенсорных систем для определения органических компонентов в водных растворах были перекрестно чувствительные ПД-сенсоры (сенсоры аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана на границе ионообменная мембрана/ раствор электролита). Недостатком разработанных в [6-12] мультисенсорных систем являлось последовательное измерение откликов сенсоров с помощью стандартного высокоомного вольтметра с последующим ручным вводом экспериментальных данных в программу Excel (Microsoft Office). Это существенно увеличивало время измерения откликов массива сенсоров, их градуировки и определения концентраций ионов в полиионных растворах.

Целью данной работы явилась использование разработанного программно-аппаратного комплекса (ПАК) для количественного определения ионов натрия, калия и магния, совместно присутствующих в водных растворах.

Эксперимент

Объекты исследования. Объектами исследования являлись водные растворы, содержащие NaCl, KCl и MgSO₄. Индивидуальные аналитические концентрации компонентов в растворах варьировались от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Значения pH растворов варьировались в интервале от 5,54 до 6,15. Использовали реактивы ч.д.а. Растворы готовили на дистиллированной воде (сопротивление 0,35 МОм·см).

Программно-аппаратный комплекс. Схема электрохимической ячейки для анализа многокомпонентных водных растворов, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов представлена на рис. 1. Массив мультисенсорной системы включает Na-СЭ (1), K-СЭ (2), Ca(Mg)-СЭ (3), стеклянный электрод для измерения pH (4), хлоридсеребряный электрод сравнения (5). Измерение потенциалов электродов 1-4 осуществляется относительно общего электрода сравнения 5) с помощью многоканального потенциометра (6). Значения откликов электродов фиксируются через 0,5-1,0 минут (время установления квазиравновесия).

Блок-схема многоканального потенциометра для измерения откликов электродов представлена на рис. 2. Входные буферы выполнены на операционных усилителях с высоким входным сопротивлением порядка 10^{12} Ом и входными токами, не превышающими $4 \cdot 10^{-12}$ А. 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 0 В до опорного напряжения 4,096 В, которое формируется специализированной микросхемой с точностью $\pm 0,02\%$. На электрод сравнения подаётся потенциал, равный половине опорного напряжения, что позволяет перейти от диапазона 0...4,096 В к диапазону -2,048...2,047 В, т.е. измерять отрицательные относительно электрода сравнения напряжения. Микроконтроллер установки

осуществляет сбор данных с АЦП, цифровую фильтрацию измеренных напряжений методом усреднения и вывод результатов на жидкокристаллический дисплей и персональный компьютер по интерфейсу USB.

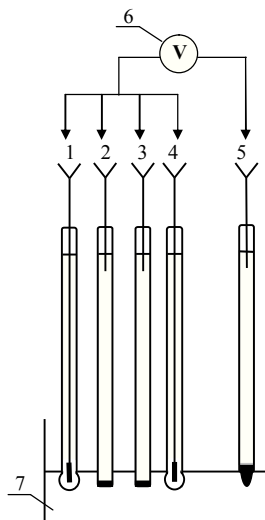


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для анализа многокомпонентных водных растворов, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов: 1 – Na-СЭ; 2– К-СЭ; 3 – Ca(Mg)-СЭ; 4 – стеклянный электрод для измерения рН; 5 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 6 – многоканальный потенциометр; 7 – исследуемый раствор

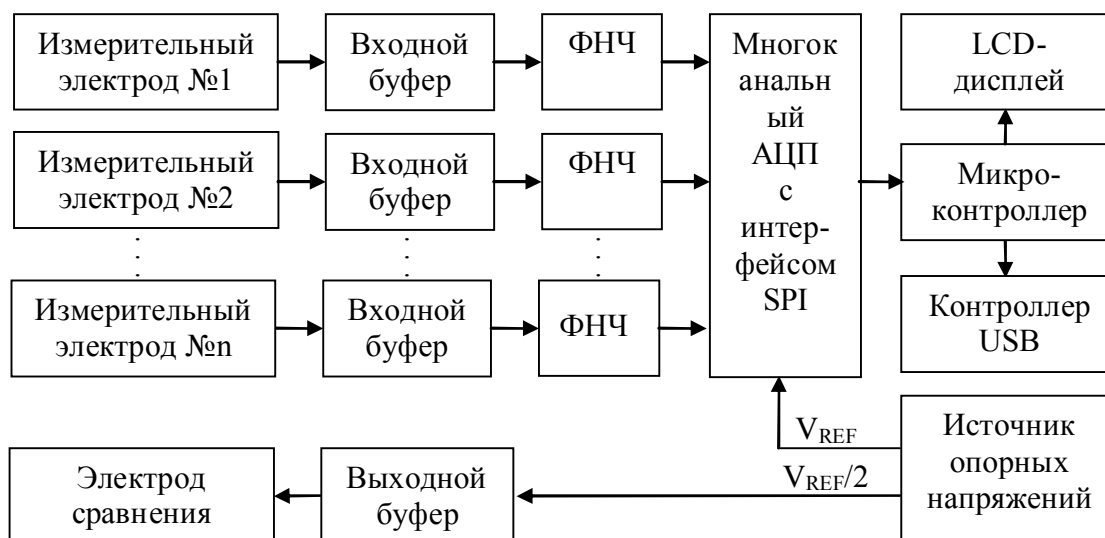


Рис. 2. Блок-схема многоканального потенциометра

Для обработки результатов измерений, а именно градуировки электродов и определения концентраций компонентов в полиионных растворах, была разработана специализированная компьютерная программа. Диалоговые окна программы изображены на рис. 3. В программе задаются параметры электрохимической системы, для которой осуществляется градуировка электродов: количество определяемых компонентов в растворе, значения отрицательного логарифма концентраций определяемых компонентов в растворе, количество электродов в массиве и их номера каналов измерительной установки (рис. 3, а). Программа формирует план эксперимента в виде таблицы, представленной на рис. 3, б.

Пользователь погружает электроды в раствор для градуировки, дожидается установления напряжений на электродах, нажимает кнопку «измерить напряжения» и измеренные напряжения для каждого электрода заносятся в соответствующую ячейку таблицы. На экране отображается таблица для одного из электродов. Для просмотра результатов измерений можно переключаться между таблицами (рис.3, б), выбирая интересующий электрод, например, для исключения грубых промахов.

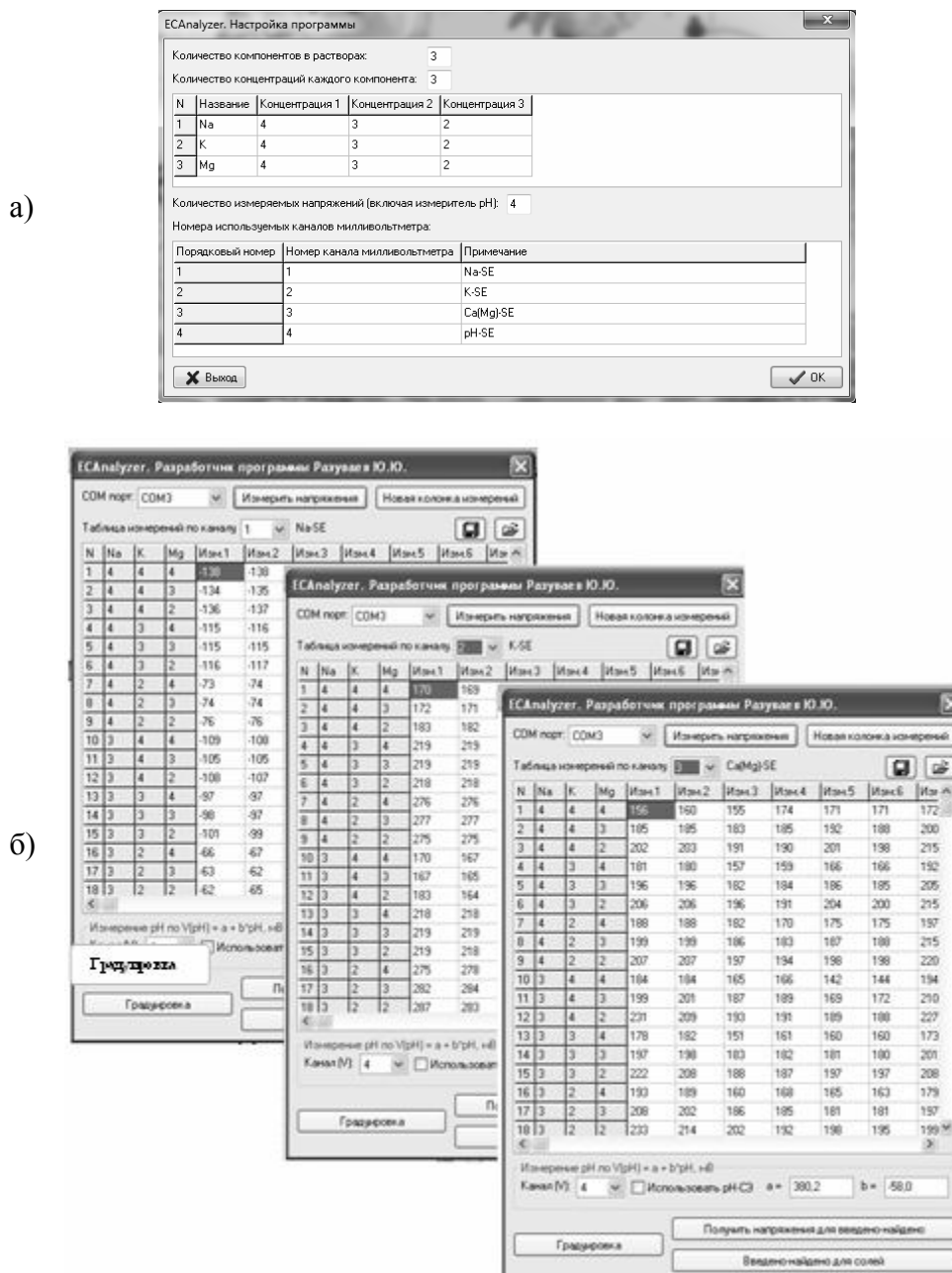


Рис. 3. Диалоговые окна программы для автоматизации градуировки массива сенсоров и определения концентраций компонентов в полиионных растворах:

а) – окно для задания параметров электрохимической системы; б) – окна с планом эксперимента и измеряемыми потенциалами сенсоров

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 электродов. Помимо градуировки массива электродов предусмотрено решение обратной задачи: по найденным градуировкам и измеренным напряжениям электродов в исследуемом растворе можно определить концентрации компонентов раствора. Для этого, нажатием клавиши «получить напряжение для введено-найденно», измеряются напряжения электродов в исследуемом растворе, которые автоматически или вручную вводятся на дополнительную страницу в Excel-файле с алгоритмом для расчета концентраций компонентов.

Дополнительно, была разработана компьютерная программа для выполнения хронопотенциометрических измерений. Программа фиксирует значения измеренных напряжений для всех электродов с частотой 1 измерение каждые 2 секунды. 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 разработанного многоканального потенциометра) со значениями напряжений для каждого электрода.

Планирование эксперимента и анализ многомерных данных при градуировке мультисенсорных систем. Выбор вида градуировочного уравнения для определения зависимости отклика перекрестно чувствительного сенсора от концентрации компонентов в растворе основывается на результатах предварительных исследований ионного состава растворов и типа корреляции отклика сенсора и концентрации определяемых компонентов. Градуировки откликов сенсоров строят в зависимости от отрицательного логарифма концентраций определяемых компонентов, т.к. корректное определение активности ионов в полиионных растворах, невозможно, а стандартизация условий для обеспечения постоянства коэффициентов активности в таких растворах создает ограничения для применения потенциометрических сенсоров.

Для градуировки сенсоров в исследуемых полиионных растворах используется многофакторный регрессионный анализ [13, 14]. С помощью компьютерной программы ПАК рассчитываются коэффициенты градуировочных уравнений, в которых учитывается влияние на отклик сенсора аналитической концентрации исследуемых веществ и рН растворов:

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

где k – количество определяемых компонентов в растворе.

Экспериментальными данными для вывода уравнений многомерных градуировок служила матрица средних значений откликов сенсоров Y , измеренных относительно электрода сравнения в соответствующих многокомпонентных растворах неорганических электролитов. Матрица факторов X включала столбец фиктивной переменной равной единице, k столбцов задаваемых значений отрицательного логарифма аналитической концентрации определяемых компонентов pC_i , столбец контролируемых значений pH . Каждое из n средних значений Y получали при дублировании эксперимента в одних и тех же условиях, при одних и тех же значениях факторов. Таким образом, погрешности происходили при измерении функций откликов Y , а не при задании факторов X .

$$Y = \begin{bmatrix} \Delta\varphi_1 \\ \Delta\varphi_2 \\ \Delta\varphi_3 \\ \vdots \\ \Delta\varphi_n \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} 1 & (pC_1)_1 & (pC_2)_1 & \dots & (pC_k)_1 & \dots & (pH)_1 \\ 1 & (pC_1)_2 & (pC_2)_2 & \dots & (pC_k)_2 & \dots & (pH)_2 \\ 1 & (pC_1)_3 & (pC_2)_3 & \dots & (pC_k)_3 & \dots & (pH)_3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & (pC_1)_n & (pC_2)_n & \dots & (pC_k)_n & \dots & (pH)_n \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{k+1} \end{bmatrix} \quad (2)$$

Лучшими оценками коэффициентов регрессии являются такие, при которых сумма квадратов разности экспериментальных значений Y и определенных по уравнению регрессии минимальна:

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (3)$$

Следует отметить, что для существования обратной матрицы $(X^T X)^{-1}$ матрица $X^T X$ должна быть невырожденной, т.е. переменные pC_i , pH не должны быть линейно зависимыми.

Для градуировки Na-СЭ, К-СЭ и Ca(Mg)-СЭ в водных растворах, содержащих NaCl, KCl и MgSO₄ исследовали регрессионные уравнения, учитывающие (4) и не учитывающие (5) влияние pH на отклики электродов

$$E_{\text{ИСЭ}} = b_0 + b_1 pNa + b_2 pK + b_3 pMg + b_4 pH \quad (4)$$

$$E_{\text{ИСЭ}} = b_0 + b_1 pNa + b_2 pK + b_3 pMg \quad (5)$$

Для проверки значимости найденных оценок коэффициентов регрессии и адекватности уравнений регрессии использовали стандартные алгоритмы [13, 14].

Обсуждение результатов

С помощью разработанного ПАК были получены зависимости потенциалов Na-СЭ, К-СЭ и Ca(Mg)-СЭ от времени в водных растворах, содержащих NaCl, KCl и MgSO₄ с концентрациями каждого компонента $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Для оценки взаимного влияния ИСЭ на их отклики были исследованы хронопотенциметрические зависимости при последовательном и при одновременном погружении электродов в исследуемый раствор. Получено, что совместное погружение электродов в исследуемый раствор при измерении не оказывает значимого влияния на величину и стабильность откликов электродов (рис. 4). Получено, что квазиравновесие в исследуемой системе устанавливается в течение нескольких секунд и значения откликов электродов остаются постоянными в течении не менее 1 ч (рис. 4).

Кроме того проведено сравнение времени установления квазиравновесия в системе и стабильности откликов электродов в течение времени при использовании разработанного ПАК и при использовании стандартного высокоомного вольтметра (рис. 4). Показано, что увеличение стабильности измерения и снижение времени установления квазиравновесия в системе при использовании ПАК позволяет снизить время измерения откликов массива ИСЭ до 0,5-1,0 мин. При этом, время измерения отклика индивидуального ИСЭ с помощью стандартного высокоомного вольтметра составляет не менее 2 мин, а время измерения откликов массива электродов пропорционально числу электродов.

С помощью ПАК были рассчитаны коэффициенты регрессионных уравнений для градуировки Na-СЭ, К-СЭ и Ca(Mg)-СЭ в водных растворах, содержащих NaCl, KCl и MgSO₄ с концентрациями каждого компонента от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Получено, что дисперсии адекватности для градуировок с учетом влияния pH на отклики ИСЭ выше соответствующих значений для градуировок без учета влияния

pH. В таблице 1 представлены коэффициенты градуировочных уравнений без учета влияния pH на отклики Na-СЭ, К-СЭ и Са(Мg)-СЭ в исследуемых растворах, а также ошибки определения коэффициентов и дисперсии адекватности уравнений.

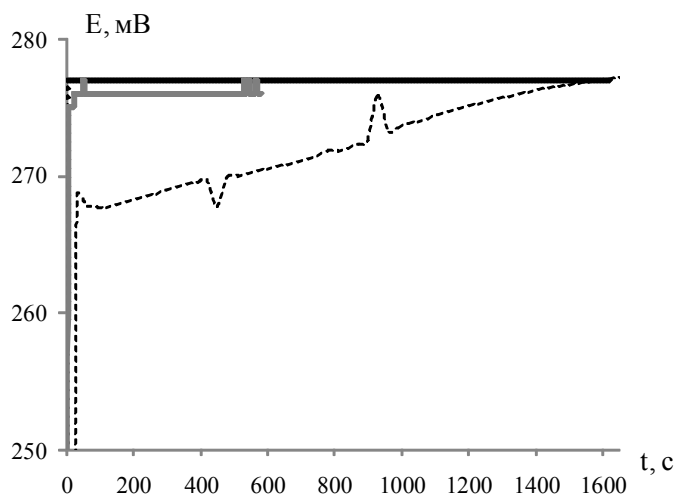


Рис. 4. Зависимости величины отклика К-СЭ от времени в растворах NaCl+KCl+MgSO₄ с концентрациями каждого компонента 1,0·10⁻² М: — измерение с помощью ПАК при индивидуальном погружении К-СЭ в раствор; — измерение с помощью ПАК при совместном погружении Na-СЭ, К-СЭ и Са(Мg)-СЭ в раствор; - - - измерение с помощью стандартного высокоомного вольтметра при индивидуальном погружении К-СЭ в раствор;

Таблица 1. Характеристики градуировочных уравнений Na-СЭ, К-СЭ и Са(Мg)-СЭ в растворах NaCl+KCl+MgSO₄

Характеристика	Na-СЭ	К-СЭ	Са(Мg)-СЭ
$b_0 \pm \Delta b_0$ ($p=0.95; f=243$), мВ	58.6±1.8	381±4	215±19
$b_1 \pm \Delta b_1$ ($p=0.95; f=243$), мВ/pNa	-28.2±0.2	-3.9±0.4	4±2
$b_2 \pm \Delta b_2$ ($p=0.95; f=243$), мВ/pK	-19.4±0.2	-46.9±0.4	—
$b_3 \pm \Delta b_3$ ($p=0.95; f=243$), мВ/pMg	0.6±0.2	—	-15±2
$S_{ад}^2 / S_{восп}^2$	$2.1 \leq F_{(p=0.95; f1=27; f2=243)}$	$1.06 < F_{(p=0.95; f1=27; f2=243)}$	$0.14 < F_{(p=0.95; f1=27; f2=243)}$

Полученные градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05. Получено, что Na-СЭ, К-СЭ и Са(Мg)-СЭ преимущественно чувствительны соответственно к ионам Na⁺, K⁺ и Mg²⁺, но не являются высокоселективными в исследуемых растворах. В частности, чувствительность стеклянного Na-СЭ к ионам K⁺ соизмерима с его чувствительностью к ионам Na⁺, что обусловлено снижением селективности Na-СЭ в области pH исследуемых растворов. Более низкая воспроизводимость отклика для Са(Мg)-СЭ, по сравнению с Na-СЭ и К-СЭ может быть обусловлена некоррелированным влиянием однозарядных и двух зарядных катионов на отклик Са(Мg)-СЭ. Данное предположение согласуется с тем, что в градуировочном уравнении Са(Мg)-СЭ знаки коэффициентов чувствительности (b_i) определяемого и мешающего иона противоположные, в отличие от градуировок Na-СЭ и К-СЭ (табл. 1).

Для оценки правильности определения концентраций ионов Na⁺, K⁺ и Mg²⁺ в водных растворах использовали метод «введено-найдено». Правильность

определения составляла не менее 85%. Относительное стандартное отклонение (s_r) определения концентраций ионов не превышало 1,1.

Таким образом, использование разработанного ПАК для измерения откликов сенсоров, их градуировки и определения концентраций ионов в полиионных растворах позволяет повысить экспрессность и стабильность анализа. Кроме того, автоматическое представление результатов анализа в виде Excel-файла позволяет контролировать ошибки измерения и расчетов на всех стадиях выполнения анализа и создавать своего рода «библиотеку градуировок», в которой каждая система полностью описывается отдельным файлом.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 12-08-00743-а) и программой «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты № 9591р/14212 от 01.08.2011, № 8080р/14016 от 30.04.2011).

Список литературы

1. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Электронный язык – системы химических сенсоров для анализа водных сред // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII, № 2. С. 101-112.
2. Власов Ю.Г. Мультисенсорная система с использованием массива химических сенсоров и искусственных нейронных сетей («Электронный язык») для количественного анализа многокомпонентных растворов // Журнал прикладной химии. 1996. Т.69., № 6. С. 958-964.
3. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Легин А.В., Мурзина Ю.Г. Мультисенсорные системы для анализа технологических растворов // Журн. аналит. хим. 1999. Т.54., №5. С. 542-549.
4. Legin A.V., Rudnitskaya A.M., Vlasov Yu.G., Natale C. Di, D'Amico A. The features of the electronic tongue in comparison with the characteristics of the discrete ion-selective sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 1999. Vol. 58., № 1-3. P 464-468.
5. Legin A.V., Bychkov E.A., Vlasov Yu.G. Analytical applications of chalcogenide glass chemical sensors in environmental monitoring and process control // Sensors and Actuators B: Chemical. 1995. Vol. 24. P. 309-311.
6. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А. Потенциометрическая мультисенсорная система для определения лизина в водных растворах с хлоридами калия и натрия // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 8. С. 885.
7. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А. Потенциометрическая мультисенсорная система для совместного определения ионов лизина, натрия, калия и магния в водных растворах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77, №10. С.22-25.
8. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Полуместная К.А., Тимофеев С.В. Потенциометрические сенсоры нового типа на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран для количественного анализа многокомпонентных водных сред // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т.1, № 1. С. 27.
9. Bobreshova O.V., Parshina A.V., Polumestnaya K.A., Timofeev S.V. A new type of potentiometric sensors based on perfluorinated, sulfonated cation-exchange membranes for quantitative analysis of multicomponent aqueous solutions // Petroleum Chemistry. 2011. V. 51, №.7. P. 496.

10. Бобрешова О.В., Полуместная К.А., Паршина А.В., Янкина К.Ю., Тимофеев С.В. ПД-сенсор для определения новокаина, лидокаина в водных растворах и лекарственных формах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 4. – С. 22-25.

11. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Пожидаева Ю.В. Потенциометрические перекрестно чувствительные ПД-сенсоры для совместного определения никотиновой кислоты и пиридоксина гидрохлорида в водных растворах // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 11.

12. Бобрешова О.В., Полуместная К.А., Янкина К.Ю., Паршина А.В., Попов В.И. Потенциометрические мультисенсорные системы для определения новокаина и лидокаина в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 12.

13. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Барнаул: изд-во Алт. ун-та, 2003. 159 с.

14. Вершинин В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Учебное пособие. Омск: ОмГУ, 2005. 215 с.

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

Паршина Анна Валерьевна – к.х.н., н.с. кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Янкина Кристина Юрьевна – асп. кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Разуваев Юрий Юрьевич – к.ф.-м.н., ассистент кафедры электроники физического 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 Valerevna – k.c.s., s.em. of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Jankina Kristina Yurevna – the post graduate student of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Razuvaev Yury Yurievich – k. p.-m.s., assistant of electronics department of physics faculty, Voronezh state university, Voronezh