



УДК 543.07:543.087.9.543.89

## Использование программно-аппаратного комплекса для определения ионов лизина, калия, натрия и магния в водных растворах

Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 15.01.2014 г.

### Аннотация

В работе продемонстрировано использование программно-аппаратного комплекса для количественного определения катионов лизина, калия, натрия и магния, как в водных растворах, так и в образцах лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия». Для автоматизации хронопотенциометрических измерений откликов массива сенсоров, многомерной градуировки сенсоров в водных растворах использовали разработанные оригинальные компьютерные программы. Дрейф откликов сенсоров после установления квазиравновесия не превышал 7 мВ/час. Предел обнаружения катионов в смешанных водных растворах составил  $2,1 \cdot 10^{-6}$  М. Относительная погрешность и воспроизводимость результатов определения катионов  $\text{Lys}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в исследуемых растворах не превышала 10 % и 0,004 соответственно.

**Ключевые слова:** потенциометрия, ПД-сенсор, автоматизация измерений, мультисенсорная система, многомерный анализ, лечебно-профилактическая соль

The use of hardware-software complex for the quantitative determination of cations lysine, potassium, sodium and magnesium in aqueous solutions and in samples of therapeutic «Mineral salt with low content of sodium chloride» were demonstrated. Developed original computer software for automation chronopotentiometric measurement of responses array sensors and multivariate calibration of sensors in aqueous solutions was used. Drift response sensors after the establishment of the quasiequilibrium does not exceed 7 mV/hour. The limit of detection of cations in the mixed aqueous solution was  $2,1 \cdot 10^{-6}$  M. The relative error of measurement was not more 10 %.

**Keywords:** potentiometry, PD-sensor, automation of measurements, multisensory systems, hardware-software complex, multivariate analysis, the therapeutic salt

### Введение

Для осуществления многокомпонентного анализа некоторых продуктов питания и лекарственных препаратов одним из эффективных подходов является использование мультисенсорных систем на основе массивов потенциометрических перекрестно чувствительных сенсоров (чувствительных одновременно к нескольким компонентам раствора) и хемометрических методов анализа многомерных данных. Термин «массив сенсоров», используемый для характеристики таких систем относится, скорее, не к конструкции измерительных ячеек, а к устройствам, позволяющим обрабатывать сигналы нескольких электродов [1]. При этом возможность объединения нескольких сенсоров в единый блок для облегчения обработки сигналов не выходит за рамки традиционных потенциометрических

измерений, поскольку объединение их в единую систему не меняет характеристик отдельных измерений. Компьютер, используемый при оцифровке сигналов, воспринимает отклики сенсоров, которые содержат информацию о различных присутствующих компонентах, анализирует сигналы, давая на выходе результат анализа. Создание таких систем связано, в основном, с автоматизацией измерений. При количественном анализе нескольких компонентов полиионных растворов, взаимно влияющих друг на друга и на отклики большинства (или всех) сенсоров в массиве, одновременные автоматизированные измерения и обработка сигналов становятся принципиально важными для выполнения анализа с высокой точностью.

В работах [2-4] показана возможность использования ПД-сенсоров (датчиков, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана) в массиве мультисенсорных систем для анализа многокомпонентных водных растворов, содержащих органические и неорганические электролиты.

Особенность организации ПД-сенсора, состоящая в пространственном разделении границ мембраны с исследуемым раствором и концентрированным раствором, позволяет нивелировать влияние миграции и диффузии на аналитический сигнал и повысить, таким образом, точность, стабильность и чувствительность анализа [2]. Стабильность анализа с помощью разрабатываемых мультисенсорных систем определяется также электрохимической стабильностью перфторированных сульфокатионообменных мембран [5], выбранных в качестве электродноактивного материала сенсоров. Преимуществами таких систем для практического применения являются экспрессность и простота в эксплуатации, за счет автоматизации многопараметрических измерений и компьютерной обработки данных, а также возможность миниатюризации и портативности измерительных приборов.

Таким образом, целью данной работы стала разработка автоматизированной потенциометрической мультисенсорной системы, которая позволяет проводить количественное определение катионов лизина, калия, натрия и магния в полиионных водных растворах.

## Эксперимент

Объекты исследования. В качестве модельных растворов исследовали индивидуальные водные растворы лизина моногидрохлорида ( $\alpha$ ,  $\epsilon$  диаминокапроновой кислоты моногидрохлорид,  $\text{LysHCl}$ ), хлоридов калия и натрия, сульфата магния, а также смешанные водные растворы  $\text{LysHCl} + \text{KCl} + \text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ . Концентрации компонентов в индивидуальных водных растворах варьировались от  $10^{-4}$  до  $10^{-1}$  М, в смешанных от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  М. Величина pH смешанных растворов слабо зависит от концентрации компонентов и при указанных концентрациях составляет  $5,27 \pm 0,05$ . Использовали реактивы ч.д.а. Растворы готовили на дистиллированной воде (сопротивление  $0,35 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ ). Реальными объектами анализа были образцы лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия» [6]. Массовые соотношения  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{LysHCl}$  составляли 0,35-0,58; 0,31-0,40; 0,05-0,10; 0,02-0,10 соответственно.

Электрохимическая ячейка потенциометрической мультисенсорной системы для анализа водных растворов [7]. Ранее авторами [7] разработана потенциометрическая мультисенсорная система для совместного определения ионов лизина и щелочных металлов в водных растворах и измерения откликов сенсоров осуществлялись последовательно с помощью стандартных высокоомных вольтметров (Эксперт-001-3(0.1)), как на стадии градуировки сенсоров, так и при

определении концентраций основных компонентов лечебно-профилактической соли. Для осуществления автоматизации измерений откликов сенсоров и обработки сигналов сенсоров в данной работе использован программно-аппаратный комплекс (ПАК).

Массив перекрестно чувствительных сенсоров мультисенсорной системы состоит из набора стандартных ионоселективных электродов (К-СЭ, Na-СЭ, Mg(Ca)-СЭ), используемых для определения ионов калия, натрия и магния. В массив также включен перекрестно чувствительный ПД-сенсор [8], аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана, на основе перфторированной сульфокатионообменной мембраны МФ-4СК в К-форме для определения ионов лизина. Измерение потенциалов сенсоров осуществляется относительно общего хлоридсеребряного электрода сравнения с помощью многоканального потенциометра. Значения откликов сенсоров фиксируются через 2,5-4,0 минут (время установления квазиравновесия). В работе использовали К-СЭ ЭЛИС-121К, Mg(Ca)-СЭ ЭЛИТ-092 на основе поливинилхлоридных мембран, Na-СЭ стеклянный электрод ЭЛИС-112Na, хлоридсеребряный электрод ЭВС-1М3.1. Описание блок-схемы и других технических характеристик многоканального потенциометра представлено в [9].

#### Планирование эксперимента. Разработка специализированных компьютерных программ для анализа многомерных данных

Экспериментальными данными для вывода уравнений многомерных градуировок служила матрица средних значений откликов сенсоров  $Y$ , измеренных относительно электрода сравнения в соответствующих многокомпонентных растворах. Матрица факторов  $X$  включала столбец фиктивной переменной равной единице,  $k$  столбцов задаваемых значений отрицательного логарифма аналитической концентрации определяемых компонентов  $pC_i$  и  $h$  столбцов значений произведения отрицательных логарифмов аналитической концентрации определяемых компонентов  $pC_i pC_j$  (в случае если для получения уравнений градуировок использовали уравнения с учетом взаимовлиянием компонентов). Каждое из  $n$  средних значений  $Y$  получали при дублировании эксперимента в одних и тех же условиях, при одних и тех же значениях факторов:

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

$$Y = \begin{bmatrix} \Delta\varphi_1 \\ \Delta\varphi_2 \\ \Delta\varphi_3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \Delta\varphi_{81} \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} 1 & (pC_1)_1 \cdot (pC_2)_1 \cdot (pC_3)_1 \cdot (pC_4)_1 \dots (pC_i pC_j)_{h1} \\ 1 & (pC_1)_2 \cdot (pC_2)_2 \cdot (pC_3)_2 \cdot (pC_4)_2 \dots (pC_i pC_j)_{h2} \\ 1 & (pC_1)_3 \cdot (pC_2)_3 \cdot (pC_3)_3 \cdot (pC_4)_3 \dots (pC_i pC_j)_{h3} \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 & (pC_1)_{81} \cdot (pC_2)_{81} \cdot (pC_3)_{81} \cdot (pC_4)_{81} \dots (pC_i pC_j)_{h81} \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ b_5 \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Для существования обратной матрицы  $(X^T X)^{-1}$  матрица  $X^T X$  должна быть невырожденной, т.е. переменные  $pC_i$ ,  $pC_i pC_j$ , не должны быть линейно зависимыми.

Для расчета концентраций компонентов в исследуемых многокомпонентных растворах был использован многомерный регрессионный анализ. При выборе системы уравнений были рассмотрены градуировочные уравнения без учета (3) и с учетом (4) взаимного влияния компонентов на отклики ПД-сенсора и ИСЭ:

$$Y_i = b_0 + b_1 pLys + b_2 pK + b_3 pNa + b_4 pMg, \quad (3)$$



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 (метод «введено-найденно»), которые автоматически или вручную вводятся на дополнительную страницу в Excel-файле с алгоритмом для расчета концентраций компонентов.

Для автоматизации хронопотенциометрических измерений откликов сенсоров использовали оригинальную компьютерную программу [9], диалоговые окна которой изображены на рис. 2.

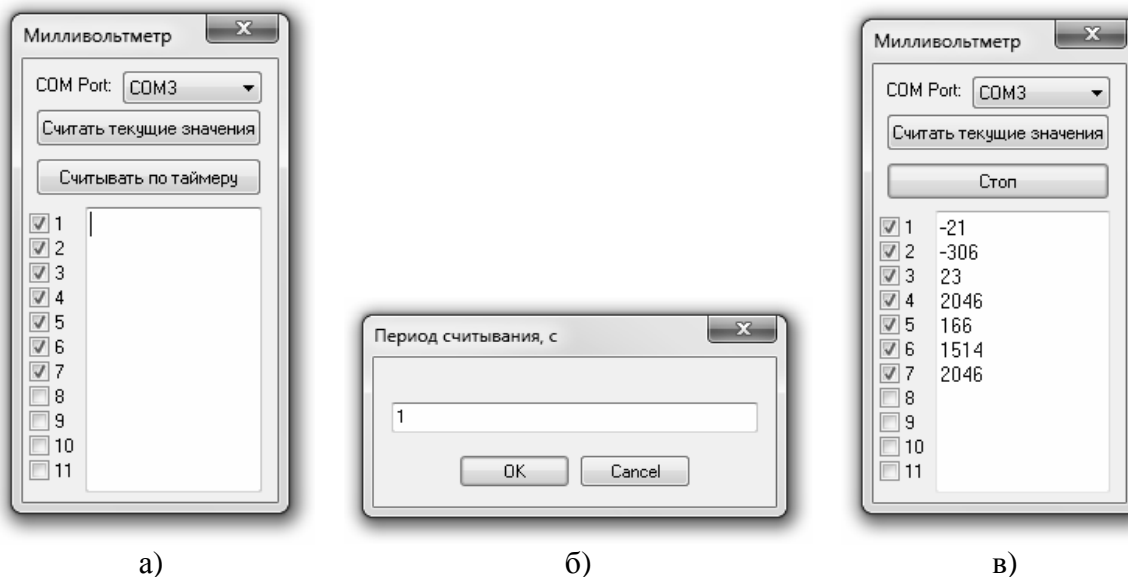


Рис. 2. Диалоговые окна программы для хронопотенциометрических измерений откликов сенсоров в исследуемых растворах

Программа фиксирует значения измеренных напряжений для всех сенсоров с задаваемой частотой (не чаще 1 измерения в секунду, рис. 2, б). По завершении времени эксперимента (рис. 2, в) генерируется файл программы Excel пакета Microsoft Office, в котором входные данные представлены в виде таблицы, включающей столбец со значениями времени измерения и со значениями напряжений для каждого сенсора.

## Обсуждение результатов

### Многомерная градуировка и количественное определение ионов лизина, калия, натрия и магния в растворах $LysHCl+KCl+NaCl+MgSO_4$

Для оценки возможности объединения сенсоров в массив мультисенсорной системы и оценки взаимовлияния массива сенсоров на стабильность откликов отдельных сенсоров сравнивали время установления квазиравновесия и дрейф отклика сенсора в условиях, когда в исследуемый раствор погружен только один сенсор и когда в раствор погружен массив сенсоров (рис. 3).

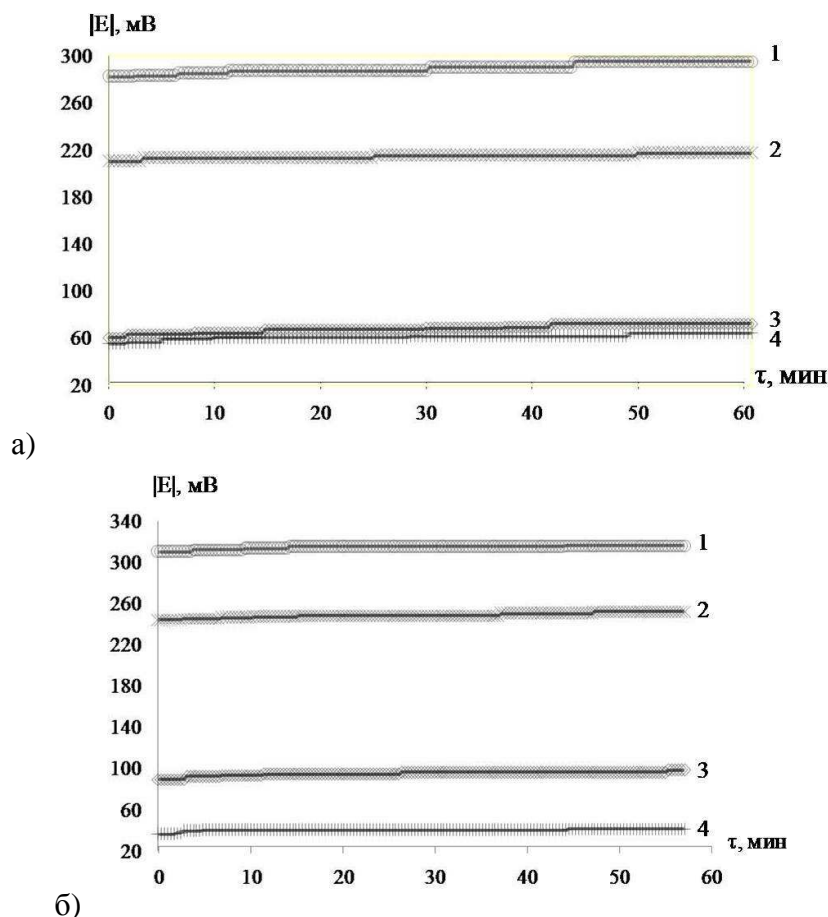


Рис. 3. Зависимости величин откликов сенсоров от времени в одном из растворов  $\text{LysHCl} + \text{KCl} + \text{NaCl} + \text{MgSO}_4$ , измеренные с помощью ПАК при индивидуальном погружении сенсоров (а) и при совместном погружении всех сенсоров (б) в исследуемый раствор: 1-К-СЭ, 2-Мg(Сa)-СЭ, 3-ПД-сенсор, 4-Na-СЭ

Получено, что совместное погружение электродов в исследуемый раствор при измерении не оказывает значимого влияния на величину и стабильность откликов электродов (рис. 3,б). Квазиравновесие в исследуемой системе устанавливается в течение первых 4-5 минут. Дрейф откликов сенсоров после установления квазиравновесия не превышал 7 мВ/час.

Были рассчитаны коэффициенты регрессионных уравнений для градуировки сенсоров в водных растворах (рис. 4). Полученные градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05, так как отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости не превышает табличное значение критерия Фишера. Согласно значениям полученных коэффициентов градуировочных уравнений ПД-сенсор значимо чувствителен к ионам  $\text{Lys}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . ИСЭ не являются высокоселективными в исследуемых растворах. Чувствительность стеклянного Na-СЭ к ионам  $\text{K}^+$  соизмерима с его чувствительностью к ионам  $\text{Na}^+$ . Более низкая воспроизводимость отклика для Mg(Ca)-СЭ, по сравнению с Na-СЭ и К-СЭ может быть обусловлена некоррелированным влиянием однозарядных и двух зарядных катионов на отклик Mg(Ca)-СЭ.

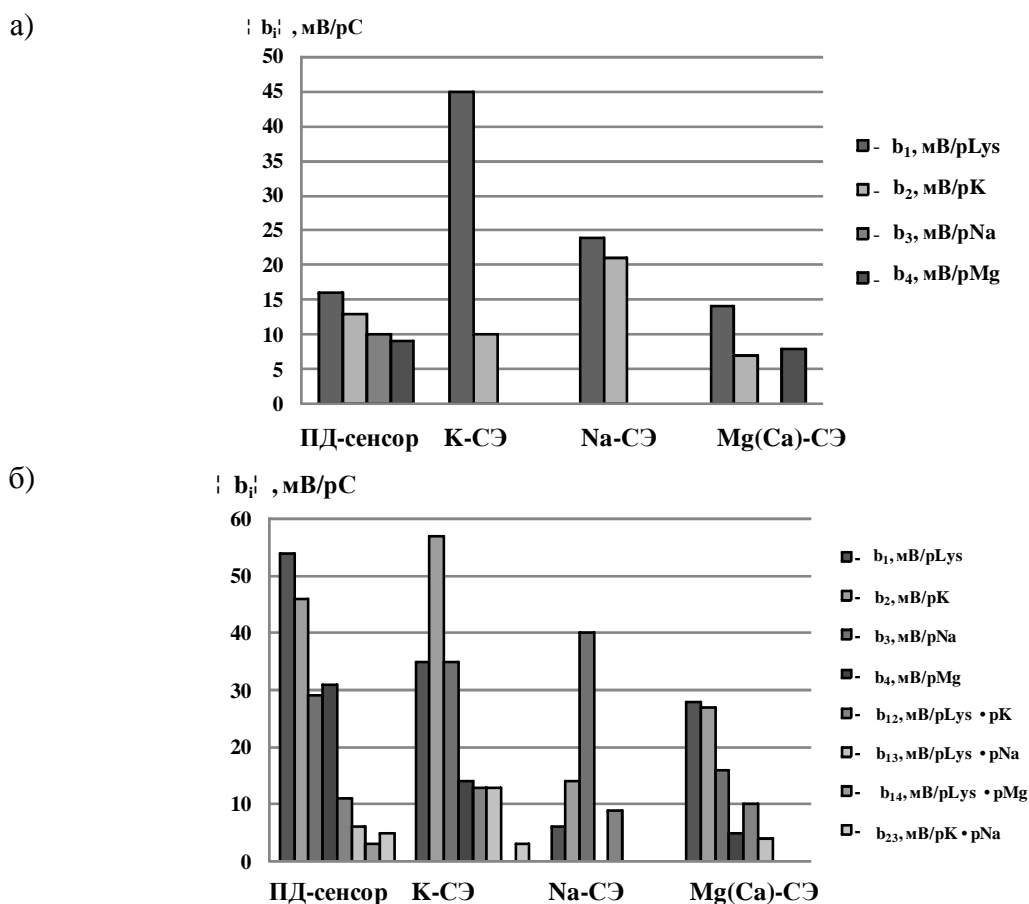


Рис. 4. Коэффициенты градуировочных уравнений в растворах  $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$  без учета (а) и с учетом (б) взаимного влияния компонентов растворов на отклики сенсоров

В табл. 1 представлены значения относительных погрешностей определения откликов сенсоров в многокомпонентных водных растворах.

Таблица 1. Относительные погрешности определения откликов ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ в растворах  $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$  с помощью градуировочных уравнений без учета и с учетом взаимного влияния факторов

Уравнения регрессии	Средняя относительная погрешность ( $\Delta E/E$ , %)			
	ПД-сенсор	К-СЭ	Na-СЭ	Mg(Ca)-СЭ
без учета взаимодействия факторов	3.0	2.9	4.0	0.66
с учетом взаимодействия факторов	1.4	2.5	3.5	0.61

Применение градуировочных уравнений позволяет снизить ошибки определения откликов в 2,1 раза для ПД-сенсора и в 1,1 раза для Na-СЭ и Mg(Ca)-СЭ, а ошибки К-СЭ не изменились (табл. 1). Для ПД-сенсора и Na-СЭ были выбраны градуировочные уравнения с учетом взаимного влияния компонентов растворов на отклики сенсора, а для К-СЭ и Mg(Ca)-СЭ градуировочные уравнения без учета влияния компонентов на отклики.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\varphi_D = -271 + 54pK + 46pNa + 29pLys + 3lpMg - 1lpK \cdot pNa - \\ - 6pK \cdot pNa - 5pLysH \cdot pNa, \\ E_{K-CЭ} = 551 - 45pK - 10pNa, \\ E_{Na-CЭ} = -46 + 6pLys + 14pK + 40pNa - 9pLys \cdot pK, \\ E_{Mg(Ca)-CЭ} = 288 - 14pNa - 7pMg. \end{array} \right. \quad (5)$$

Характеристики мультисенсорной системы с перекрестно чувствительным сенсором и ИСЭ для количественного определения компонентов в исследуемых растворах представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики потенциометрической мультисенсорной системы для количественного определения компонентов в растворах  $LysHCl+KCl+NaCl+MgSO_4$  с использованием ПАК

Характеристика	Величина
Относительная ошибка определения (%)	$\leq 9$
Воспроизводимость определения ( $s_r$ )	$\leq 0.04$
Предел обнаружения (М)	$2.1 \cdot 10^{-6}$
Предел определения (М)	$1.7 \cdot 10^{-5}$
Диапазон рН	$5.27 \pm 0.05$
Дрейф потенциала (мВ/час)	7-9
Время отклика (мин.)	2-3

Согласно данным, представленным в табл. 2, относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) не превышало 0,04. Относительная погрешность совместного определения ионов  $Lys^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  в водных растворах, рассчитанная по методу «введено-найдено» на основании данных представленных в табл. 2, не превышала 9 %.

Определение катионов  $Lys^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  в лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия»

Значения откликов ПД-сенсора, К-СЭ, Na-СЭ, Mg(Ca)-СЭ измеряли относительно электрода сравнения с помощью многоканального потенциометра в водных растворах 1 г/л соли. Число определений составляло 5-7. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95. Определенные с помощью системы уравнений (5) концентрации ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Lys^+$  составили соответственно  $8,7 \cdot 10^{-3} \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$  М,  $5,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$  М,  $4,0 \cdot 10^{-4} \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$  М,  $1,1 \cdot 10^{-4} \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$  М и это соответствует массовым долям компонентов в сухом образце соли. Относительная погрешность определения концентрации компонентов в растворах образцов лечебно-профилактической соли составила 10 %.

Таким образом, использование многоканального аналогово-цифрового преобразователя для количественного определения катионов лизина, калия, натрия и магния, как в водных растворах, так и в образцах лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия» позволяет повысить экспрессность и стабильность анализа. Кроме того, автоматизация



измерений результатов анализа позволяет уменьшить время проведения эксперимента и контролировать ошибки измерения и расчетов на всех стадиях выполнения анализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-08-00743-а, № 13-03-97502 р\_центр\_а) и программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект 12128р/20823 от 29.07.2013).*

### Список литературы

1. Проблемы аналитической химии. Том 14. Химические сенсоры / под ред. Ю.Г. Власова. - М. : Наука, 2011. -399 с.
2. Бобрешова О.В., Паршина. А. В., Агупова М. В., Полуместная К. А. Определение аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах с использованием новых потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 11. С 1338-1349.
3. Бобрешова О.В., Паршина. А. В., Рыжкова Е.А. Потенциометрическая мультисенсорная система для определения лизина в водных растворах с хлоридами калия и натрия // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65, № 8. С. 885-891.
4. Bobreshova O.V., Parshina A.V., Polumestnaya K. A., Safronova E. Yu., Yankina K. Yu., Yaroslavtsev A. B. Sensors based on zirconia-modified perfluorinated sulfonic acid membranes sensitive to organic anions in multiionic aqueous solutions // Petroleum Chemistry. 2012. Vol. 52, № 7. P. 499-504.
5. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Обзоры Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 3. С. 44-63.
6. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Загородных Л.А., Попов В.И. Минеральная соль с пониженным содержанием натрия: пат. 2286071 РФ / заявитель и патентообладатель Спицин А.А. – № 2004127203/13; заявл. 10.09.04, опубл. 27.10.2006.
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., Агупова А.В., Тимофеев С.В. Потенциометрический сенсор для определения лизина в водном растворе: пат. 2376591 РФ / заявитель и патентообладатель Ворон. гос. ун-т. – № 2008130748/28; заявл. 24.07.08, опубл. 20.12.09; бюл. №35.
9. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Разуваев Ю.Ю., Янкина К.Ю. Потенциометрическое совместное определение катионов натрия, калия и магния в водных растворах с использованием разработанного программно-аппаратного комплекса // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, № 5. С. 693-701.
10. Вершинин В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Учебное пособие. Омск: ОмГУ, 2005. 215 с.
11. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Барнаул: изд-во Алт. ун-та, 2003. 159 с.

---

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

**Паршина Анна Валерьевна** – к.х.н., докторант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Рыжкова Елена Александровна** – аспирант, кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Bobreshova Olga V.** – Doctor of Chemistry, Professor, Department of Analytical chemistry of Chemical Faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [olga1@box.vsi.ru](mailto:olga1@box.vsi.ru)

**Parshina Anna V.** – Candidate of Chemistry, Department of Analytical chemistry, department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

**Ryzhkova Elena A.** – postgraduate student, Department of Analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh