



УДК 543.554:543.062:543.645.5

Влияние ионов гидроксония на распределение чувствительности потенциометрических ПД-сенсоров по ионам в водно-органических растворах

Паршина А.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 22.04.2014 г.

Аннотация

Исследовано влияние ионов H_3O^+ на распределение чувствительности потенциометрических ПД-сенсоров по ионам в водных растворах, содержащих LysHCl (ThiaminCl) совместно с неорганическими электролитами, а также в восстановленном молоке. Наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к катионам лизина и тиамина в исследуемых растворах получена при использовании перфторированных сульфокатионообменных мембран в К-форме. Это достигается за счет снижения концентрации ионов H_3O^+ в фазе мембраны, а также за счет снижения возможностей протолитических взаимодействий на межфазной границе мембрана/ раствор, т.к. потенциал определяющими являются реакции ионного обмена. Учет влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора на основе мембран в К-форме позволяет увеличить чувствительность сенсора к ионам тиамина в водных растворах и в восстановленном молоке.

Ключевые слова: ПД-сенсоры, перекрестная чувствительность, хемометрика, перфторированные сульфокатионообменные мембраны, лизин, тиамин, восстановленное молоко.

The influence of H_3O^+ ions on the distribution of sensitivity of potentiometric PD-sensor on ions in aqueous solutions, containing LysHCl (ThiaminCl) and inorganic electrolytes, and also in the reconstituted milk were investigated. The highest sensitivity of PD-sensors to lysine and thiamine cations in test-solutions was obtained for perfluorinated sulfonated cation-exchange membrane in K-form. This is achieved by decrease of concentration of H_3O^+ ions in the membrane phase, as well as by decrease of influence of protolytic reactions at the membrane/ test solution interface on the PD-sensors responses. In this case, the ion-exchange reactions at the membrane/ test-solution interface have an influence on the PD-sensors response. Accounting of contribution of H_3O^+ ions in response of PD-sensors based on membranes in K-form leads to increased the sensitivity of PD-sensors to thiamine ions in aqueous solutions and reconstituted milk.

Keywords: PD-sensors, cross-sensitivity, chemometrics, perfluorinated sulfonated cation-exchange membrane, lysine, thiamine, reconstituted milk

Введение

В последние годы увеличивается количество работ, связанных с разработкой потенциометрических мультисенсорных систем на основе перекрестно-чувствительных сенсоров (сенсоров, чувствительных одновременно к нескольким ионам в растворе) [1]. Использование массивов перекрестно-чувствительных сенсоров в сочетании с многомерными математическими методами анализа позволяет решить проблему снижения селективности потенциометрических

сенсоров в многокомпонентных растворах. В работах [2, 3] показана возможность использования в потенциометрических мультисенсорных системах перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана [2]) на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран. Разрабатываемые мультисенсорные системы с ПД-сенсорами направлены на определение концентраций ионов некоторых аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в полиионных водных растворах.

Органические электролиты являются многофункциональными соединениями, в состав которых входят несколько групп способных участвовать в протолитических реакциях. Поэтому концентрация различных ионных форм органических электролитов и ионов H_3O^+ (при $\text{pH} < 7$) в растворах являются взаимозависимыми. При установлении квазиравновесия на границе мембрана/раствор межфазный переход протонов возможен как по водородным связям между ионами H_3O^+ и диполями воды, так и по водородным связям между органическими ионами и диполями воды. Это обуславливает высокую чувствительность ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ в водных растворах [4]. Поэтому при разработке мультисенсорных систем необходимым является исследование чувствительности ПД-сенсоров не только к определяемым органическим ионам, но и к ионам H_3O^+ , а также исследование их совместного влияния на отклик сенсоров.

Целью данной работы было исследование влияния ионов H_3O^+ на распределение чувствительности потенциометрических ПД-сенсоров по ионам в водных растворах, содержащих LysHCl (ThiaminCl) совместно с неорганическими электролитами, а также в восстановленном молоке.

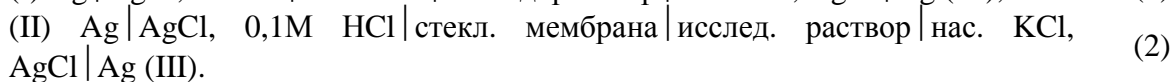
Эксперимент

Объекты исследования. В работе использовали реактивы марки ч.д.а. Растворы готовили на дистиллированной воде с сопротивлением 0,35 МОм. Объектами исследования были водные растворы, содержащие лизин моногидрохлорид (LysHCl), тиамин хлорид (ThiaminCl), KCl и NaCl , а также растворы восстановленного молока с добавками LysHCl и ThiaminCl . Индивидуальные концентрации электролитов в исследуемых растворах варьировались от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Концентрация сухого молока варьировалась от 0,40 до 8,46 мас. % (приготовление растворов восстановленного молока выполняли в соответствии с ГОСТ Р 52791-2007). Значения pH водных растворов, содержащих LysHCl , ThiaminCl , а также растворов восстановленного молока с добавками LysHCl и ThiaminCl составляли $(5,05-5,67) \pm 0,02$, $(3,46-4,39) \pm 0,04$, $(6,15-6,65) \pm 0,05$ и $(4,02-6,35) \pm 0,06$, соответственно. Согласно значениям концентраций, рассчитанным на основании экспериментальных значений pH , уравнений электронейтральности и материального баланса, лизин в водных растворах находится в форме LysH^+ , а тиамин – в форме Thiamin^+ и ThiaminH_2^{2+} . В восстановленном молоке, как лизин, так и тиамин находятся преимущественно в форме однозарядных катионов.

Мембраны для ПД-сенсоров. В качестве электродноактивного материала ПД-сенсоров использовали перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург, Россия). Размеры пор ($\approx 5,0$ нм [5]) и каналов ($\approx 1,0$ нм [5]) перфторированных мембран, соизмеримые с размерами определяемых органических ионов, а также электрохимическая стойкость таких мембран определяют преимущества их использования в ПД-сенсорах.

Для градуировки ПД-сенсоров в растворах, содержащих LysHCl , использовали мембраны в Н- и К-формах, а также в LysH_2^{2+} -форме (методики подготовки мембран, содержащих органические противоионы, описаны в [4]). Для образцов мембран, приведенных в равновесие с растворами ThiaminCl , наблюдалось значительное снижение величины отклика ПД-сенсоров. Это, видимо, обусловлено частичной блокировкой пор мембран, за счет адсорбции объемных катионов Thiamin^+ и ThiaminH^{2+} . Поэтому для градуировки ПД-сенсоров в растворах, содержащих ThiaminCl , использовали мембраны в Н- и К-формах.

Аппаратура. Электрохимическая ячейка для градуировки ПД-сенсоров включала, помимо ПД-сенсора (I), стеклянный электрод для измерения рН (II) и хлоридсеребряный электрод сравнения (III). Для одновременного измерения откликов ПД-сенсора и стеклянного электрода относительно электрода сравнения использовали многоканальный потенциометр с входными буферами с высоким входным сопротивлением ($\approx 10^{12}$ Ом) и низкими входными токами ($\leq 4 \cdot 10^{-12}$ А) [4]. Для измерений использовали хлоридсеребряный электрод сравнения ЭСр-10103, стеклянный электрод ЭЛС-43-07. Электрохимические цепи ячейки описываются выражениями:



Конструкция ПД-сенсора состоит из двух корпусов. В верхнем корпусе (объем 5 см^3), заполненном раствором сравнения (1 М KCl или HCl), закреплен внутренний электрод сравнения Ag/AgCl . В нижнем корпусе (объем $0,5\text{ см}^3$) установлена мембрана, таким образом, что один ее конец контактирует с раствором сравнения, а другой – опускается в исследуемый раствор. Во время измерения нижний корпус освобождается от раствора и служит для защиты мембраны от пересыхания. Согласно представленным в [2] количественным оценкам скачков потенциала на отдельных межфазных границах в электрохимической цепи ПД-сенсоров, определяющий вклад в отклик сенсоров вносит потенциал Доннана на границе мембрана / исследуемый раствор.

Планирование эксперимента. Многомерная градуировка ПД-сенсоров. Для градуировки ПД-сенсоров в исследуемых растворах использовали многофакторный регрессионный анализ. Функциональная связь между концентрациями ионов лизина (тиамина) и H_3O^+ в водных растворах определила необходимость использования неортогональных схем эксперимента для оценки коэффициентов многомерных градуировочных уравнений [4]. Значимость найденных коэффициентов регрессии и адекватность соответствующих уравнений оценивали по стандартным алгоритмам [6]. Все представленные в работе градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05.

Обсуждение результатов

Чувствительность ПД-сенсоров к ионам лизина (тиамина) и H_3O^+ в водных растворах LysHCl и ThiaminCl . При контакте сульфокатионообменной мембраны и водного раствора LysHCl (ThiaminCl) на межфазной границе устанавливается квазиравновесие за счет протекания потенциалопределяющих реакций ионного обмена (3) и протолиза (4) с участием органических и неорганических ионов. При этом вклад ионов в отклик ПД-сенсора зависит от природы и концентрации ионов, а также от исходной ионной формы мембраны.



где $X^{z+}, \overline{X^{z+}}$ – катионы $LysH^+, LysH_2^{2+}, Thiamin^+$ и $ThiaminH^{2+}$ в фазах раствора и мембраны соответственно.

На рис. 1 представлены значимые коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров в растворах $LysHCl$ и $ThiaminCl$. Уравнения учитывают влияние концентрации ионов лизина (тиамина) и H_3O^+ на отклик сенсоров.

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pC + b_2 \cdot pH, \quad (4)$$

где $\Delta\varphi_D$ (мВ) – аналитический сигнал ПД-сенсора; C (М) – аналитическая концентрация $LysHCl$ ($ThiaminCl$); b_0 (мВ) – свободный член градуировочного уравнения; b_1 (мВ/рС), b_2 (мВ/рН) – коэффициенты, являющиеся оценками чувствительности сенсора к соответствующим ионам.

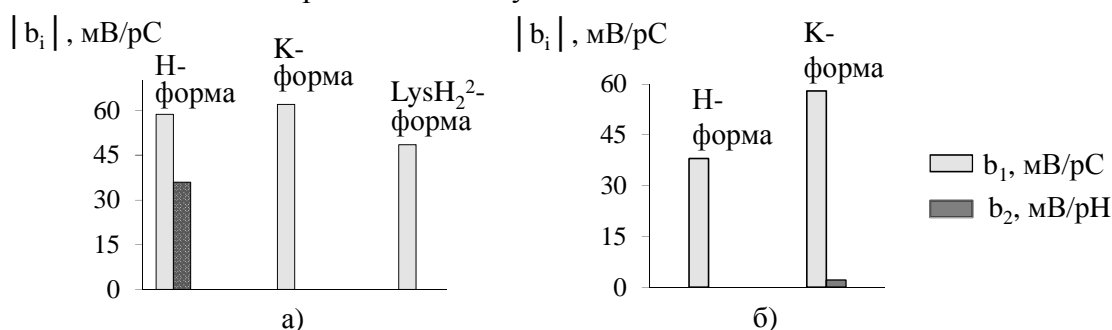


Рис. 1. Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров к ионам $LysH^+, Thiamin^{z+}$ (b_1) и H_3O^+ (b_2) в водных растворах $LysHCl$ (а) и $ThiaminCl$ (б)

Согласно данным, представленным на рис. 1 (а), чувствительность ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ в растворах $LysHCl$ является не значимой при использовании мембран в К- и $LysH_2^{2+}$ -формах. При этом чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран в Н-форме к ионам H_3O^+ соизмерима с таковой к ионам $LysH^+$. Увеличение чувствительности ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ для мембран в Н-форме по сравнению с мембранами в солевых формах обусловлено увеличением концентрации ионов H_3O^+ в фазе мембраны и, соответственно, увеличением разности концентраций ионов H_3O^+ в фазе мембраны и внешнего раствора. Кроме того, при использовании мембран в Н-форме возрастают возможности протолитических взаимодействий (3) на межфазной границе мембрана/раствор. Наибольшую чувствительность ПД-сенсора к ионам $LysH^+$ в водных растворах обеспечивают мембраны в К-форме (62 ± 2 мВ/рС, рис. 1). Потенциал определяющими реакциями для ПД-сенсора в этом случае являются реакции ионного обмена (1) на межфазной границе.

Чувствительность ПД-сенсоров к ионам H_3O^+ в растворах $ThiaminCl$ при использовании мембран в Н-форме является не значимой, а при использовании мембран в К-форме – значимой (рис. 1, б). Предполагаем, что в результате протолитиза (3) ионов $Thiamin^+$ на поверхности мембран в Н-форме образуются ионы $ThiaminH^{2+}$. Сорбция объемных ионов $ThiaminH^{2+}$ приводит к блокировке поверхностных сульфо-групп мембраны. Следствием является не только нивелирование влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсора на основе мембран в Н-форме в растворах $ThiaminCl$, но также снижение в 1,5 раза чувствительности к ионам тиамина по сравнению с таковой для мембран в К-форме (рис. 1, б). Следует

отметить, что pH растворов ThiaminCl изменяется в большем диапазоне, чем pH растворов LysHCl, и в зависимости от pH изменяется соотношение концентраций ионов Thiamin⁺ и ThiaminH²⁺. Видимо это обуславливает значимую чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран в К-форме к ионам H₃O⁺ в растворах ThiaminCl (в отличие от растворов LysHCl). Потенциал определяющими реакциями для ПД-сенсора в этом случае являются реакции ионного обмена (1) и (2).

Влияние концентрации ионов H₃O⁺ на распределение чувствительности ПД-сенсоров по ионам в водных растворах LysHCl+KCl+NaCl и ThiaminCl+KCl+NaCl. Для исследования перекрестной чувствительности ПД-сенсоров в растворах LysHCl+KCl+NaCl и ThiaminCl+KCl+NaCl были выбраны мембраны в К-форме, обеспечивающие наибольшую чувствительность сенсоров к ионам LysH⁺ и Thiamin²⁺ в водных растворах (рис. 1). Для сравнения получены градуировочные уравнения, не учитывающие (5) и учитывающие (6) влияние концентрации ионов H₃O⁺ на отклик ПД-сенсоров:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pX + b_2 \cdot pK + b_3 \cdot pNa, \quad (5)$$

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pX + b_2 \cdot pK + b_3 \cdot pNa + b_4 \cdot pH, \quad (6)$$

где pX – отрицательный логарифм концентрации LysHCl (ThiaminCl).

В табл. 1 представлены коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе МФ-4СК в К-форме в растворах LysHCl+KCl+NaCl и ThiaminCl+KCl+NaCl.

Таблица 1. Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе МФ-4СК в К-форме в водных растворах LysHCl+KCl+NaCl и ThiaminCl+KCl+NaCl

Исследуемый раствор	LysHCl+KCl+NaCl		ThiaminCl+KCl+NaCl	
	(5)	(6)	(5)	(6)
Градуировочное уравнение				
b ₀ ±Δb ₀ , мВ	-	8±4	38±5	-108±8
b ₁ ±Δb ₁ , мВ/pX	-10±2	-9±3	-15±2	-52±2
b ₂ ±Δb ₂ , мВ/pK	-14.5±1.6	-14±3	-14.9±1.1	-16.5±0.4
b ₃ ±Δb ₃ , мВ/pNa	-11±3	-11.2±1.2	-12.0±0.9	-9.4±1.5
b ₄ ±Δb ₄ , мВ/pH	-	0.95±0.5	-	64±3
(Δφ _{эксп.} -Δφ _{расчет.})/Δφ _{эксп.}	0.08	0.08	0.10	0.09

Согласно данным, представленным в табл. 1, величина коэффициента чувствительности ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме к ионам H₃O⁺ (b₄) в растворах LysHCl+KCl+NaCl соизмерима с погрешностью его оценки (Δb₄). Это согласуется с результатами, полученными при исследовании индивидуальных растворов LysHCl. Следует отметить, что коэффициенты чувствительности ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме к ионам LysH⁺, K⁺ и Na⁺ соизмеримы по величине, т.е. ПД-сенсор может быть использован в качестве перекрестно чувствительного в мультисенсорных системах для совместного определения данных ионов в водных растворах.

Чувствительность ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К-форме к ионам H₃O⁺ в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl является значимой (табл. 1), также как в растворах ThiaminCl (рис. 1, б). При этом, учет влияния концентрации ионов H₃O⁺ на отклик ПД-сенсора в растворах ThiaminCl+KCl+NaCl приводит к увеличению коэффициента чувствительности к ионам Thiamin²⁺ (b₁) в 3,5 раза, а коэффициенты чувствительности к ионам K⁺ (b₂) и Na⁺ (b₃) практически не изменяются. Видимо,

это обусловлено тем, что концентрации ионов Thiamin^+ , ThiaminH^{2+} и H_3O^+ в исследуемых растворах являются взаимозависимыми.

Чувствительность ПД-сенсоров к ионам лизина (тиамина) и H_3O^+ в растворах восстановленного молока. Влияние концентрации сухого молока, а также от ионной формы мембран МФ-4СК на чувствительность ПД-сенсоров к ионам LysH^+ и Thiamin^{z+} в восстановленном молоке исследовано в [7]. Обнаружено, что наибольшая чувствительность к ионам LysH^+ (29-21 мВ/рС [7]) и Thiamin^{z+} (рис. 2, а) в восстановленном молоке наблюдается для ПД-сенсоров на основе мембран в К- форме при концентрациях сухого молока 0,40-1,30 мас. % и 0,40-1,30 мас. % соответственно. Предполагаем, что при таких условиях потенциал определяющими являются реакции ионного обмена, и вклад ионов LysH^+ в отклик ПД-сенсоров является значимым по сравнению с вкладом других ионов, содержащихся в сухом молоке. Однако, в [8] не было рассмотрено влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсоров в восстановленном молоке.

В данной работе для градуировки ПД-сенсоров на основе МФ-4СК в К-форме в растворах восстановленного молока, содержащих добавки LysHCl (ThiaminCl), были получены уравнения (4), учитывающие влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсоров. Получено, что вклад ионов H_3O^+ в отклик ПД-сенсора в восстановленном молоке, содержащем добавки LysHCl , является незначимым. Сравнение значений коэффициентов градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе МФ-4СК в К-форме в растворах восстановленного молока, содержащих добавки ThiaminCl , представлено на рис. 2.

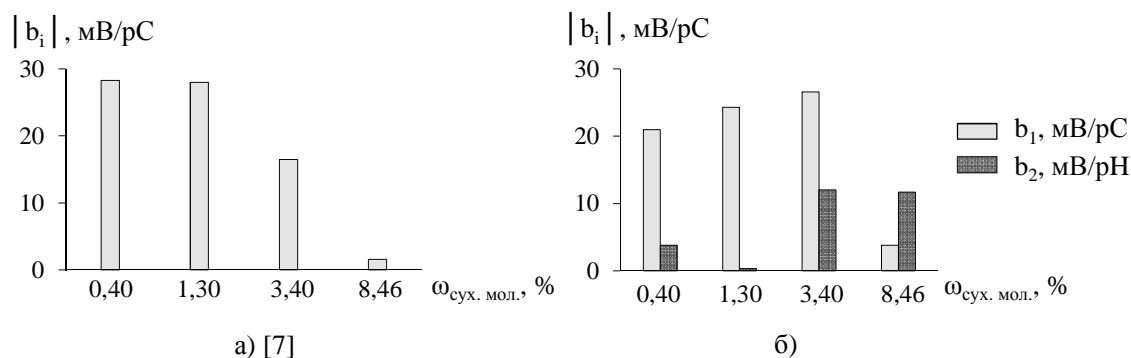


Рис. 2. Коэффициенты чувствительности ПД-сенсора на основе МФ-4СК в К- форме в восстановленном молоке, содержащем добавки ThiaminCl :
 а) градуировочные уравнения без учета влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсора;
 б) градуировочные уравнения с учетом влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик сенсора

Согласно данным, представленным на рис. 2, учет влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора в восстановленном молоке, содержащем добавки ThiaminCl , приводит к увеличению коэффициентов чувствительности ПД-сенсора к ионам Thiamin^{z+} при концентрациях сухого молока, превышающих 1,30 масс. % (рис. 2, б).

Заключение

Исследовано влияние ионов H_3O^+ на распределение чувствительности потенциометрических ПД-сенсоров по ионам в водно-органических растворах, содержащих LysHCl (ThiaminCl).

Использование мембран МФ-4СК в К-форме позволяет нивелировать влияние концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора в водных растворах и восстановленном молоке, содержащих LysHCl , а также обеспечивает чувствительность ПД-сенсора к ионам LysH^+ , соизмеримую с таковой к ионам K^+ и Na^+ в водных растворах. Предполагаем, что это достигается за счет снижения концентрации ионов H_3O^+ в фазе мембраны, а также за счет снижения возможностей протолитических взаимодействий на межфазной границе мембрана/ раствор, т.к. потенциал определяющими являются реакции ионного обмена.

В растворах ThiaminCl незначимая чувствительность ПД-сенсора к ионам H_3O^+ достигается при использовании мембран в Н-форме, за счет блокировки поверхностных сульфо-групп мембраны ионами ThiaminH^{2+} , размер которых соизмерим с размерами пор мембраны. При этом взаимозависимость концентраций ионов Thiamin^+ , ThiaminH^{2+} и H_3O^+ в растворах ThiaminCl , $\text{ThiaminCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$ и восстановленном молоке обуславливает значимую чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран в К-форме к ионам H_3O^+ . Однако, увеличение в 3,5 раза чувствительности ПД-сенсоров к ионам Thiamin^{2+} для мембран в К-форме по сравнению с мембранами в Н-форме обуславливает их выбор для количественного определения тиамин в водно-органических растворах. При этом учет влияния концентрации ионов H_3O^+ на отклик ПД-сенсора на основе мембран в К-форме позволяет увеличить чувствительность сенсора к ионам тиамин в водных растворах и в восстановленном молоке.

Автор выражает благодарность д.х.н., проф. Бобрешовой О.В. за помощь в обсуждении представленных результатов, а также асп. Рыжковой Е.А. за помощь в выполнении эксперимента.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ
(проекты № 12-08-00743-а, № 13-03-97502 p_центр_a).*

Список литературы

1. Проблемы аналитической химии. Том 14. Химические сенсоры. Под ред. Власова Ю.Г. М.: Наука, 2011. 399 с.
2. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В. и др. 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., Пожидаева Ю.В. Потенциометрические перекрестно чувствительные ПД-сенсоры для совместного определения никотиновой кислоты и пиридоксина гидрохлорида в водных растворах // Журнал аналитической химии. 2013. Т. 68. № 4. С. 348-354
4. Бобрешова О.В., Паршина А.В. Потенциометрические сенсоры на основе ионообменников для анализа водных растворов. // Учебное пособие. Воронеж: Издательско-полиграфический центр ВГУ. 2012. 154 с.
5. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А. и др. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191-220.
6. Вершинин В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Учебное пособие. Омск: ОмГУ. 2005. 215 с.

7. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А., Титова Т.С. Разработка способа определения катионов лизина и тиамин в восстановленном молоке с использованием ПД-сенсоров // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 430-438.

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

Parshina Anna V. - Ph. D., Department of Analytical Chemistry of Chemical Faculty of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: parshina_ann@mail.ru