



УДК 543.554: 543.062: 547.466.2

## Влияние оксида циркония (IV) на чувствительность ПД-сенсоров на основе перфторированных мембран к анионам глицина, аланина и лейцина в щелочных растворах

Паршина А.В., Бобрешова О.В., Титова Т.С.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 6.05.2014 г.

### Аннотация

Исследовано влияние концентрации оксида циркония (IV) в градиентно модифицированных перфторированных сульфокатионообменных мембранах Nafion и МФ-4СК на чувствительность ПД-сенсоров к катионам и анионам в щелочных растворах глицина,  $\alpha$ -,  $\beta$ -аланина и лейцина. Предположено, что электрохимический потенциал анионов аминокислот в порах мембраны, содержащей наночастицы допанта, отличается от такового во внешнем растворе, что обуславливает увеличение чувствительности ПД-сенсоров к соответствующим анионам. Выбраны образцы мембран, обеспечивающие наибольшую чувствительность ПД-сенсоров к анионам Gly<sup>-</sup>,  $\alpha$ -Ala<sup>-</sup>,  $\beta$ -Ala<sup>-</sup> и Leu<sup>-</sup> при pH > 7.

**Ключевые слова:** ПД-сенсор, перфторированные сульфокатионообменные мембраны, оксид циркония (IV), полиионные растворы, аминокислоты.

The influence of the concentration of zirconium oxide (IV) in gradient modified perfluorinated sulfonated cation-exchange membranes Nafion and MF-4SC on sensitivity of the PD-sensors to cations and anions in alkaline solutions of glycine,  $\alpha$ -,  $\beta$ -alanine and leucine was investigated. The increase of sensitivity of PD-sensors to amino acids anions conditioned by increase of the electrochemical potential difference of anions between the external solution and membrane pores, containing nanoparticle of dopant. Samples of the membranes which provide the highest sensitivity of the PD-sensors to anions of Gly<sup>-</sup>,  $\alpha$ -Ala<sup>-</sup>,  $\beta$ -Ala<sup>-</sup> and Leu<sup>-</sup> at pH > 7 were chosen.

**Keywords:** PD-sensor, perfluorinated sulfocation-exchange membranes, oxide zirconia (IV), multiionic solutions, amino acids

### Введение

На сегодняшний день актуальной является проблема количественного определения органических компонентов в растворах, имеющих сложный ионно-молекулярный состав. В работе [1] показана возможность использования ПД-сенсоров (сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана [2]) на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран для определения катионов аминокислот глицина,  $\alpha$ -,  $\beta$ -аланина и лейцина в кислых растворах. Выявлено, что использование перфторированных мембран, содержащих катионы определяемых аминокислот, приводит к увеличению чувствительности

ПД-сенсоров к соответствующим катионам по сравнению с ионами гидроксония в кислых растворах.

Одним из способов варьирования электрохимических свойств мембран является их модификация наночастицами неорганических допантов [3]. В работах [4, 5] показано, что использование ПД-сенсоров на основе перфторированных мембран, градиентно модифицированных оксидом циркония (IV), приводит к увеличению чувствительности ПД-сенсоров к катионам новокаина и лидокаина в растворах при  $pH < 7$ , а также к появлению чувствительности сенсоров к органическим и серосодержащим анионам в растворах при  $pH > 7$  по сравнению с чувствительностью ПД-сенсоров на основе немодифицированных мембран.

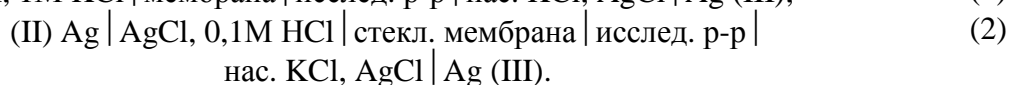
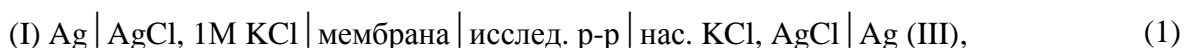
Целью данной работы являлось исследование чувствительности ПД-сенсоров на основе градиентно модифицированных  $ZrO_2$  перфторированных мембран к катионам и анионам в щелочных растворах глицина,  $\alpha$ -,  $\beta$ -аланина и лейцина.

## Эксперимент

Объекты исследования. В качестве объектов исследования выбраны водные щелочные растворы глицина (Gly),  $\alpha$ -,  $\beta$ - аланина ( $\alpha$ -,  $\beta$ -Ala) и лейцина (Leu). Индивидуальные концентрации аминокислот и гидроксида калия (KOH) в растворах варьировались от  $1.0 \cdot 10^{-4}$  до  $5.0 \cdot 10^{-2}$  М. Значения pH растворов Gly+KOH,  $\alpha$ -Ala+KOH,  $\beta$ -Ala+KOH, Leu+KOH в области исследуемых концентраций составляли  $(7.91-10.99) \pm 0.05$ ,  $(7.98-11.04) \pm 0.05$ ,  $(7.90-11.14) \pm 0.05$ ,  $(7.96-11.06) \pm 0.05$  соответственно. Ионный состав исследуемых растворов рассчитывали на основании экспериментальных значений pH с учетом уравнений электронейтральности, материального баланса и констант диссоциации аминокислот ( $pK_1$  (Gly,  $\alpha$ -, $\beta$ -Ala) = 2.34,  $pK_1$  (Leu) = 2.36,  $pK_2$  (Gly, Leu) = 9.6;  $pK_2$  ( $\alpha$ -, $\beta$ -Ala) = 9.69 [6]). В исследуемых растворах аминокислоты находятся преимущественно в анионной форме, а также в цвиттерионной форме. В работе использовали реактивы марки ч.д.а. Растворы готовили на дистиллированной воде с сопротивлением 0.35 МОм·см.

В качестве электродноактивного материала ПД-сенсоров использовали исходные и градиентно модифицированные наночастицами гидратированного  $ZrO_2$  мембраны Nafion и МФ-4СК. Концентрации  $ZrO_2$  в модифицированном конце мембраны составили 2.0, 2.4 и 2.8 мас.% для мембран Nafion и 3.5, 4.0 и 4.5 мас.% для мембран МФ-4СК. Методика получения гибридных мембран Nafion и МФ-4СК, содержащих наночастицы  $ZrO_2$ , описана в [7]. Образцы мембран были предоставлены д.х.н. член.-корр. РАН А.Б. Ярославцевым и к.х.н. Е.Ю.Сафроновой (Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН).

Оборудование и методика эксперимента. Для оценки чувствительности ПД-сенсоров к анионам аминокислот использовали электрохимическую ячейку, включающую ПД-сенсор (I), стеклянный электрод для измерения pH (II, ЭСК-10603), хлоридсеребряный электрод сравнения (III, ЭСр-10103) и высокоомный многоканальный потенциометр [8]. Электрохимические цепи ячейки описываются выражениями:



Конструкция ПД-сенсора состоит из двух корпусов [2]. Верхний корпус (объем 5 см<sup>3</sup>) заполнен раствором сравнения. В раствор сравнения погружен внутренний электрод сравнения (Ag/AgCl). В нижнем корпусе (объем 0,5 см<sup>3</sup>) установлена мембрана, таким образом, что ее немодифицированный конец контактирует с раствором сравнения, а модифицированный – с исследуемым раствором. В качестве растворов сравнения ПД-сенсоров на основе мембран в К-форме использовали 1 М раствор KCl. Согласно [2], откликом ПД-сенсора является потенциал Доннана на границе мембрана/ исследуемый раствор.

## Обсуждение результатов

Исследовано влияние концентрации ZrO<sub>2</sub> в градиентно модифицированных перфторированных мембранах Nafion и МФ-4СК на чувствительность ПД-сенсоров к катионам и анионам в растворах Gly+KOH. Для оценки чувствительности ПД-сенсоров к катионам и анионам в растворах Gly+KOH выбраны градуировочные уравнения, учитывающие влияние на отклик трех факторов: отрицательного логарифма концентрации катионов калия (pK) в растворе, pH раствора и отрицательного логарифма суммарной концентрации анионов и цвиттерионов аминокислоты в растворе (pC):

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pK + b_2 \cdot pH + b_3 \cdot pC, \quad (3)$$

где  $\Delta\varphi_D$  – аналитический сигнал ПД-сенсора (мВ);  $b_0$  – свободный член градуировочного уравнения (мВ);  $b_1$  (мВ/pK),  $b_2$  (мВ/pH) и  $b_3$  (мВ/pC) – предлогарифмические коэффициенты, являющиеся оценками чувствительности ПД-сенсора к соответствующим ионам.

Коэффициенты многомерных градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран Nafion и МФ-4СК в К-форме в растворах Gly+KOH в диапазоне pH от 7.91 до 10.99 представлены на рис. 1.

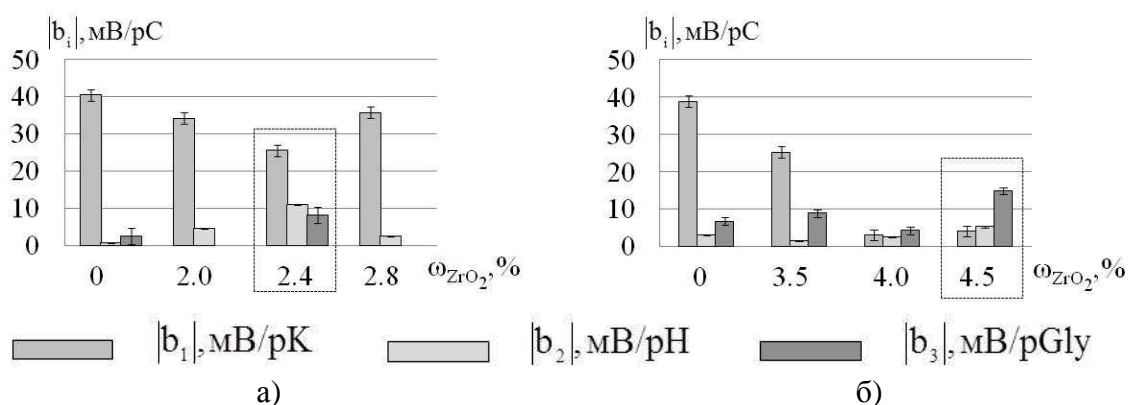


Рис. 1. Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран Nafion (а) и МФ-4СК (б) в К-форме в растворах Gly+KOH

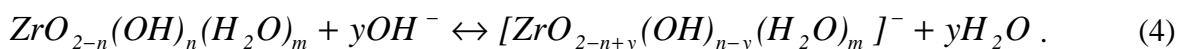
Все градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0.05, так как отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости не превышает табличного значения критерия Фишера.

Согласно данным, представленным на рис. 1, увеличение концентрации ZrO<sub>2</sub> в модифицированной части мембраны (до 4.5 мас.% для МФ-4СК и до 2.4 мас.% для

Nafion) приводит к снижению коэффициентов чувствительности ПД-сенсора к катионам и увеличению коэффициентов чувствительности к анионам глицина. Увеличения чувствительности ПД-сенсоров к анионам глицина добивались для того, чтобы такой сенсор можно было использовать для определения соответствующих анионов при  $pH > 7$ .

Согласно модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны [3], внедрение допанта в матрицу перфторированных сульфокатионообменных мембран приводит к изменению размеров пор и каналов мембран, а также к вытеснению «свободного» раствора из объема пор.

В щелочной среде происходит депротонирование  $ZrO_2$  (4), приводящее к формированию вблизи поверхности наночастиц дебаевского слоя, одноименно заряженного с дебаевским слоем, сформированным фиксированными сульфогруппами и положительно заряженными противоионами вблизи стенок пор мембраны [5]. В результате этого происходит взаимное электростатическое отталкивание стенок пор и частиц допанта [5]. Поэтому мембрана не является идеально селективной и возможна необменная сорбция анионов глицина и гидроксила.



Электрохимический потенциал необменно сорбированных анионов в фазе допированной мембраны отличается от их состояния во внешнем растворе, что позволяет выявить чувствительность ПД-сенсоров к анионам глицина в щелочных растворах. Кроме того, сорбция объемных органических анионов видимо приводит к блокировке катионообменных сульфо-групп мембраны и, соответственно, к снижению чувствительности ПД-сенсоров к катионам.

Для мембран Nafion наблюдается меньшая, чем для мембран МФ-4СК, чувствительность ПД-сенсоров к анионам глицина, а также меньшая концентрация допанта, при которой достигается максимальная чувствительность сенсоров к анионам (рис. 1). Это свидетельствует о меньшей концентрации необменно сорбированного электролита для мембран Nafion. Вероятно, это связано с более плотной и равномерной структурой мембраны Nafion.

Для исследования влияния природы аминокислот на перекрестную чувствительность ПД-сенсоров на основе градиентно модифицированных  $ZrO_2$  перфторированных мембран в растворах при  $pH > 7$  рассмотрен ряд аминокислот Gly,  $\alpha$ -,  $\beta$ -Ala, Leu. Получено, что для всех аминокислот наибольшая чувствительность к анионам для ПД-сенсоров на основе мембран Nafion, достигается при концентрации  $ZrO_2$  2.4 мас.%. На рис.2 представлены коэффициенты градуировочных уравнений (3) для ПД-сенсоров на основе Nafion+2.4 мас.% в К-форме в растворах Gly+KOH,  $\alpha$ -Ala+KOH,  $\beta$ -Ala+KOH, Leu+KOH.

Получено, что в ряду аминокислот при переходе от Gly к  $\beta$ -Ala наблюдается увеличение чувствительности как к катионам  $K^+$  ( $b_1$ ), так и к анионам аминокислот ( $b_3$ ), при этом соотношение коэффициентов чувствительности к анионам и катионам ( $b_3/b_1$ ) одинаковы для данных аминокислот (рис. 2). Тогда как в растворах Leu+KOH данное соотношение ниже, что связано с большей чувствительностью ПД-сенсора к катионам  $K^+$ . Это может быть обусловлено тем, что плохая растворимость данной аминокислоты ограничивает ее сорбцию в поры допированной мембраны.

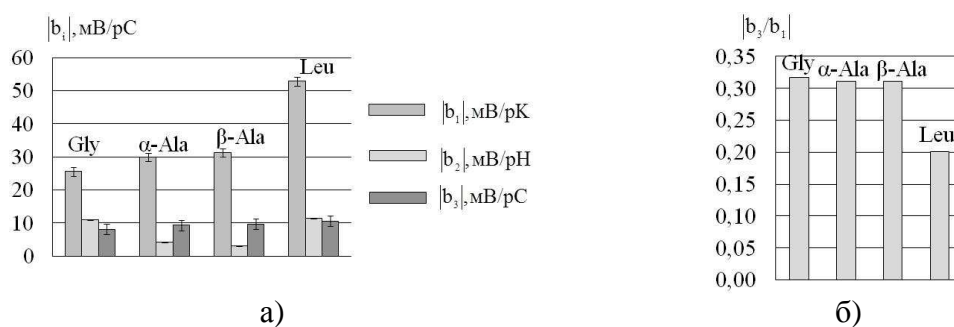


Рис. 2. Характеристики ПД-сенсоров на основе мембран Nafion+2.4 мас.%  $ZrO_2$  в К-форме в щелочных растворах аминокислот: а) коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров; б) соотношение коэффициентов чувствительности  $b_3/b_1$ .

## Заключение

В работе исследовано влияние присутствия и концентрации наночастиц  $ZrO_2$  в градиентно модифицированных мембранах Nafion и МФ-4СК на чувствительность ПД-сенсоров в щелочных растворах глицина,  $\alpha$ -,  $\beta$ -аланина, лейцина.

Депротонирование гидратированного  $ZrO_2$  в щелочной среде приводит к взаимному электростатическому отталкиванию одноименно заряженных стенок пор мембраны и частиц допанта. Расширение в результате этого пор и каналов мембран обеспечивает сорбцию анионов аминокислот. Возрастающая разность электрохимических потенциалов анионов в порах мембраны, содержащей наночастицы допанта, и во внешнем растворе обуславливает увеличение чувствительности ПД-сенсоров к анионам аминокислот при  $pH > 7$ .

Выявлено, что в щелочных растворах наибольшей чувствительностью к анионам  $\alpha$ -Ala<sup>-</sup>,  $\beta$ -Ala<sup>-</sup>, Leu<sup>-</sup> характеризуются ПД-сенсоры на основе мембран Nafion+2.4 мас.%  $ZrO_2$ , а к анионам Gly<sup>-</sup> – на основе мембраны МФ-4СК+4.5 мас.%  $ZrO_2$ . Полученные результаты могут иметь значимость для разработки мультисенсорных систем для определения анионов Gly<sup>-</sup>,  $\alpha$ -Ala<sup>-</sup>,  $\beta$ -Ala<sup>-</sup> и Leu<sup>-</sup> в щелочных растворах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ  
(проекты № 12-08-00743-а, № 13-03-97502 р\_центр\_а, 13-08-12103\_офи\_м).*

*Авторы благодарят чл.-корр. РАН Ярославцева А.Б. и к.х.н. Сафронову Е.Ю. (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва) за предоставление образцов допированных мембран и обсуждение результатов с ними связанных.*

## Список литературы

1. Паршина А.В., Бобрешова О.В., Полуместная К.А. и др. Влияние ионно-молекулярного состава перфторполимеров и природы аминокислот на величину потенциала Доннана на межфазной границе полимер/раствор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т.14. №1. С. 70-76.
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. Ярославцев А.Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 9-10. С. 8-18.

4. Bobreshova O.V., Parshina A.V. et al. Perfluorinated sulfocation-exchange membranes modified with zirconia for sensors sensible for organic anions in multiionic aqueous solutions // Mendeleev Communications. 2012. Vol. 22. № 2. P. 83-84.

5. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Янкина К.Ю. и др. Гибридные перфторированные сульфосодержащие мембраны с наночастицами оксида циркония (IV) – электродноактивный материал потенциометрических сенсоров // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 11-12. С. 24-30.

6. Гурская Г.В. Структуры аминокислот. М.: Наука, 1966. 158 с.

7. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранах МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 11. С. 1797–1801.

8. 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.

---

**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 химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Титова Татьяна Сергеевна** - Студентка магистратуры кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Bobreshova Olga V.** - Dr. Sc. Chem., Professor, Department of Analytical Chemistry of Chemical Faculty of Voronezh State University, Voronezh

**Parshina Anna V.** - Ph. D., Department of Analytical Chemistry of Chemical Faculty of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [parshina\\_ann@mail.ru](mailto:parshina_ann@mail.ru)

**Titova Tatyana S.** - Graduate student, Department of Analytical Chemistry of Chemical Faculty of Voronezh State University, Voronezh