



УДК 543.554: 543.062: 615.211

Увеличение чувствительности наномодифицированных оксидом циркония (IV) мембран МФ-4СК и Nafion к катионам новокаина и лидокаина в водных растворах

Янкина К.Ю., Путинцева С.А., Бобрешова О.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 14.11.2012 г.

Аннотация

Исследовано влияние градиентной модификации ZrO_2 мембран МФ-4СК в H^+ -, K^+ -формах и Nafion в K^+ -форме на чувствительность потенциометрических сенсоров к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$ в водных растворах в области $pH < 5,9$. Аналитическим сигналом потенциометрических сенсоров (ПД-сенсоров) является потенциал Доннана на межфазной границе ионообменная мембрана / исследуемый раствор. Показано, что увеличение чувствительности ПД-сенсоров на основе градиентно модифицированных мембран МФ-4СК в H^+ -, K^+ -формах и Nafion в K^+ -форме к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$ происходит за счет протекания потенциал определяющих реакций ионного обмена и протолиза с участием двух типов сорбционных центров (фиксированных катионообменных сульфогрупп и наночастиц амфотерного допанта ZrO_2 , способного сорбировать катионы и анионы) на границе ионообменная мембрана / исследуемый раствор.

Ключевые слова: потенциал Доннана, потенциометрический сенсор, лекарственные вещества, модифицированные ZrO_2 перфторированные сульфокатионообменные мембраны

The effect of the modification membranes MF-4SK, Nafion in H^+ -, K^+ -type to determine cations $NovH^+$, $LidH^+$ in aqueous solution at $pH < 5,9$. The analytical signal of PD-sensors is the Donnan potential at the ion-exchange polymer/electrolyte test solution interface. It was shown, that sensitivity of PD-sensor based on membranes MF-4SK, Nafion with gradient zirconia distribution to cations $NovH^+$, $LidH^+$ increased significantly in comparison with unmodified membranes MF-4SK, Nafion. Potential determining reactions are ion exchange reaction and protolysis with two sorption centers. ZrO_2 particles in modified membranes give evidence of both cation- and anion-exchange properties.

Keywords: Donnan potential, potentiometric sensor, medical substances, perfluorinated sulfocation-exchange membranes modified with zirconia

Введение

В предыдущих работах [1, 2] нами разработаны потенциометрические сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана на межфазной границе ионообменная мембрана / раствор электролита (ПД-сенсоры) для определения новокаина гидрохлорида и лидокаина гидрохлорида в мультиионных водных растворах и лекарственных формах. Массив сенсоров включал перекрестно чувствительные ПД-сенсоры, ионоселективные электроды, стеклянный pH-селективный электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения и

высокоомный измеритель напряжения. В качестве электродноактивного материала ПД-сенсоров использовали перфторированные сульфокатионообменные мембраны марки МФ-4СК в форме однозарядных катионов щелочных металлов. В [3] показано, что гидрофобность матрицы и отсутствие макропор в перфторированных сульфокатионообменных мембранах, обуславливают большие величины откликов и чувствительности ПД-сенсоров, по сравнению с гидрофильными углеводородными полимерами. При этом на изменения характеристик ПД-сенсоров к определяемым компонентам может влиять модификация мембран полярными органическими растворителями, за счет изменения гидрофильности поверхности мембран, ширины и влагосодержания ионных каналов, степени диссоциации ионообменных групп [4, 5]. В [6] выявлена чувствительность перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК в K^+ -форме, модифицированных наночастицами ZrO_2 к органическим и серосодержащим анионам в мультиионных водных растворах в области $pH > 8,2$. Модификация мембран осуществлялась путем введения гидрофильного допанта в матрицу экструзионных мембран, таким образом, что один конец мембраны был объемно-модифицирован ZrO_2 , другой представлял собой исходный, немодифицированный конец мембраны [7]. Появление чувствительности допированных мембран МФ-4СК в K^+ -форме к анионам цистеина в щелочных растворах обусловлено тем, что допированный конец мембраны содержит амфотерный ZrO_2 , который снижает доступность сульфогрупп мембраны, а также в щелочной среде сорбирует анионы, т. е. проявляет анионообменные свойства.

Целью данной работы явилось исследование возможности увеличения чувствительности ПД-сенсоров к катионам новокаина и лидокаина в кислых растворах, используя перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК и Nafion, градиентно модифицированные наночастицами ZrO_2 .

Эксперимент

Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны индивидуальные водные растворы гидрохлоридов новокаина (гидрохлорид β -диэтиламиноэтиловый эфир *пара*-аминобензойной кислоты), лидокаина (гидрохлорид α -диэтиламино-2,6-диметилацетанилида). Концентрации компонентов в водных растворах варьировались от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ М. Значения pH растворов новокаина гидрохлорида (NovHCl) и лидокаина гидрохлорида (LidHCl) в области исследуемых концентраций составляли $(5,9 \div 4,2) \pm 0,2$ и $(5,8 \div 4,9) \pm 0,2$ соответственно. 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 оксидом циркония (IV) мембраны МФ-4СК и Nafion. Модифицированная часть мембран Nafion и МФ-4СК содержала от 0 до 2,8 масс.% и от 0 и 5 масс.% соответственно.

Оборудование и методика эксперимента

Потенциометрические измерения выполняли на жидкостном анализаторе Эксперт-001-3 (0.1) при термостатировании ($25 \pm 0,05^\circ C$). Относительная погрешность прибора для измерения pH и ЭДС составляет 2,5% и 1,5% соответственно. В работе использовали стеклянные электроды ЭЛС-43-07 для контроля pH исследуемых растворов и хлоридсеребряные электроды ЭВС-1МЗ.1 в

качестве электродов сравнения. Между измерениями сенсоры ополаскивали в дистиллированной воде, хранили в 1 М растворе KCl.

На основании экспериментальных значений рН с учетом величин констант диссоциации ($pK_D^{NovH^+} = 8,9$ и $pK_D^{LidH^+} = 7,7$ [8]) и уравнений материального баланса, в [9] рассчитан ионный состав индивидуальных водных растворов NovHCl и LidHCl. Степень диссоциации гидрохлоридов считали равной единице. Показано в [9], что NovHCl и LidHCl в индивидуальных водных растворах находятся преимущественно в форме однозарядных катионов $NovH^+$ и $LidH^+$, и их концентрации превышают концентрации молекулярных форм новокаина, лидокаина на 4 порядка. Следует отметить, что гидрохлориды новокаина и лидокаина являются сильными электролитами: для их разбавленных растворов характерна линейная зависимость молярной электропроводности от квадратного корня концентрации.

Для определения гидрохлоридов новокаина и лидокаина в исследуемых водных растворах использовали электрохимическую ячейку, включающую ПД-сенсор, стеклянный рН-селективный электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения и высокоомный измеритель напряжения. Конструкция ПД-сенсора состоит из двух корпусов, в верхнем (с объемом 5 см^3) закреплен Ag/AgCl электрод, помещенный в раствор сравнения (1М KCl / 1М HCl); в нижнем (с объемом $0,5\text{ см}^3$) установлена мембрана, таким образом, что один ее конец закрепляется в верхнем корпусе, а другой опускается в исследуемый раствор (рис.1).

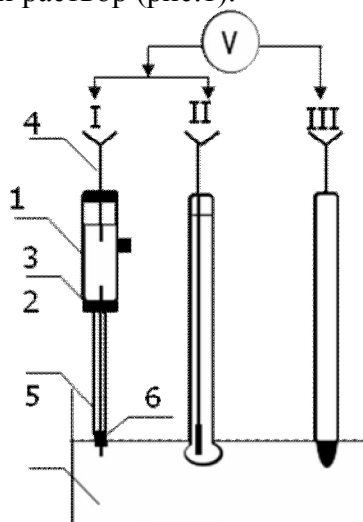


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для определения NovHCl, LidHCl в водных растворах: I – ПД-сенсор; 1, 2 – пластиковый корпус; 3, 6 – резиновая пробка; 4 – внутренний электрод сравнения Ag/AgCl; 5 – мембрана в K^+ / H^+ -форме; II – стеклянный электрод; III – электрод сравнения; V – высокоомный измеритель напряжения

Отклик ПД-сенсора определяется относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с помощью высокоомного измерителя напряжения через 7 минут (время установления квазиравновесия [10]). Аналитическим сигналом ПД-сенсора является потенциал Доннана на границе ионообменная мембрана / исследуемый раствор. В [10, 11] описана электрохимическая цепь, в [3] приведены оценки потенциала на отдельных межфазных границах электрохимической цепи для определения отклика ПД-сенсора.

Обсуждение результатов

С целью увеличения чувствительности ПД-сенсоров к катионам новокаина и лидокаина в качестве электродноактивного материала использовали градиентно модифицированные мембраны МФ-4СК в H^+ -, K^+ -формах и Nafion в K^+ -форме с различным содержанием допанта ZrO_2 по длине образца.

В табл.1 представлены средние величины откликов ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных ZrO_2 мембран МФ-4СК в H^+ -, K^+ -формах и Nafion в K^+ -форме к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$ в области $pH < 5,9$.

Таблица 1. Средние величины откликов ПД-сенсоров (мВ) на основе мембран МФ-4СК в H^+ -, K^+ -формах и Nafion в K^+ -форме к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$ в водных растворах в интервале концентраций $1.0 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ М

Марка мембран	МФ-4СК				Nafion			
	K^+		H^+		K^+			
Концентрация ZrO_2 , масс.%	0	5	0	5	0	2	2.4	2.8
NovHCl	70±3	85±3	81±4	99±5	87±3	129±4	119±3	119±3
LidHCl	81±4	91±3	76±4	80±5	82±4	76±3	99±3	86±4

Из данных, приведенных в табл.1 следует, что для ПД-сенсоров на основе градиентно модифицированных мембран МФ-4СК в H^+ -, K^+ -формах и Nafion в K^+ -форме наблюдается значимое увеличение величины отклика ПД-сенсоров по сравнению с исходными образцами. Однако для образцов мембран МФ-4СК в H^+ -форме наблюдается снижение воспроизводимости аналитического сигнала, что может быть обусловлено вкладом в формирование потенциала Доннана ионов гидроксония.

Градуировочные зависимости ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран в H^+ -, K^+ -формах в индивидуальных водных растворах NovHCl, LidHCl являются линейными в координатах в области исследуемых концентраций с достоверностью аппроксимации 0,98.

Исследовано влияние допирования ZrO_2 мембран МФ-4СК в H^+ -, K^+ -формах и Nafion в K^+ -форме на чувствительность ПД-сенсоров к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$ в области $pH < 5,9$ (табл. 2).

Таблица 2. Чувствительность ПД-сенсоров (мВ/рС) на основе мембран МФ-4СК в H^+ -, K^+ -формах и Nafion в K^+ -форме к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$ в водных растворах в интервале концентраций $1.0 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ М

Марка мембран	МФ-4СК				Nafion			
	K^+		H^+		K^+			
Концентрация ZrO_2 , масс.%	0	5	0	5	0	2	2,4	2,8
NovHCl	30±2	49±3	36±3	45±3	33±2	37±3	44±3	49±2
LidHCl	33±3	54±2	46±3	45±3	31±3	37±2	41±3	43±3

Результаты, приведенные в табл. 2 и на рис. 2 свидетельствуют о том, что введение допанта в матрицу мембран МФ-4СК, Nafion в K^+ -форме приводит к значимому увеличению чувствительности ПД-сенсоров к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$, по сравнению с исходными образцами мембран. Так для мембран МФ-4СК в K^+ -форме чувствительность ПД-сенсоров к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$ увеличилась в 1,6 раз при 5 масс.% ZrO_2 , по сравнению с исходными образцами. С увеличением концентрации допанта в модифицированной части мембран Nafion в K^+ -форме увеличивается чувствительность ПД-сенсоров к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$ в их индивидуальных растворах (рис. 2).

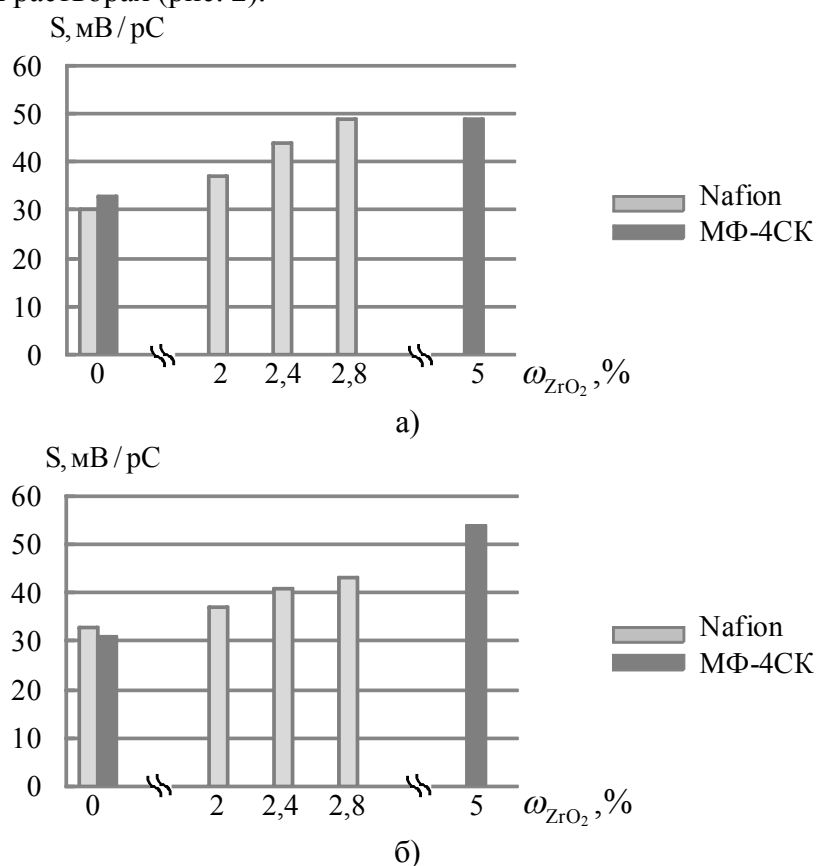
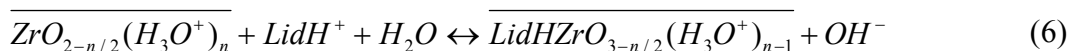
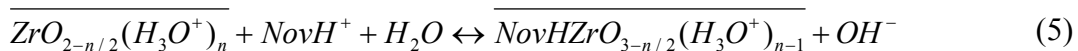
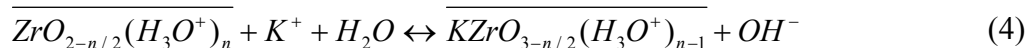


Рис. 2. Чувствительность ПД-сенсоров на основе исходных и модифицированных мембран МФ-4СК и Nafion в K^+ -форме к катионам $NovH^+$ (а) и $LidH^+$ (б) в индивидуальных водных растворах.

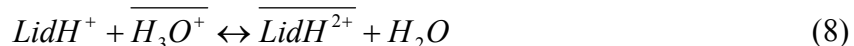
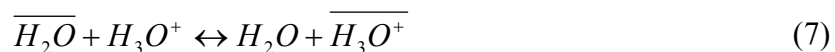
Увеличение чувствительности ПД-сенсоров на основе градиентно модифицированных мембран МФ-4СК в H^+ -, K^+ -формах и Nafion в K^+ -форме к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$, обусловлено проявлением сорбционных свойств гидрофильного допанта ZrO_2 , сорбирующего катионы в кислых растворах $NovHCl$ и $LidHCl$. Потенциал определяющими реакциями ПД-сенсоров на основе градиентно модифицированных ZrO_2 мембран МФ-4СК в H^+ -, K^+ -формах и Nafion в K^+ -форме в растворах $NovHCl$ и $LidHCl$ являются реакции ионного обмена и протолиза, протекающие по двум типам гидрофильных сорбционных центров: катионообменных сульфогрупп и наночастиц амфотерного допанта.

Для ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран МФ-4СК и Nafion в K^+ -форме потенциал определяющими реакциями являются реакции ионного обмена протекающие за счет взаимодействий катионов K^+ и $LidH^+$, находящихся в растворе,

с поверхностными сульфогруппами и частицами допанта ZrO_2 , находящихся в объеме мембраны (1-6).



Следует отметить, что чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в H^+ -форме к катионам $LidH^+$ не зависит от введения гидрофильного допанта в матрицу мембран (табл. 2), что может быть обусловлено тем, что вследствие геометрии, размера и особенности гидратации иона [2] вклад в формирование потенциала Доннана вносят реакции протолиза, протекающие по схемам:



На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что градиентное допирование мембран МФ-4СК и Nafion оксидом циркония (IV) позволило значимо увеличить чувствительность ПД-сенсоров к катионам $NovH^+$ и $LidH^+$ в кислых растворах лекарственных веществ.

Такие ПД-сенсоры, в мультисенсорной потенциометрической системе с соответствующими ионоселективными электродами, могут быть использованы для определения гидрохлоридов новокаина, лидокаина в мультиионных водных растворах в области $pH < 5,9$.

Авторы выражают благодарность зав. сектором химии редких элементов и неорганических полимеров лаборатории химии фосфатов Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, д.х.н. член.-корр. РАН Ярославцеву А.Б. и к.х.н. Сафроновой Е.Ю. за предоставление исходных и модифицированных ZrO_2 образцов мембран МФ-4СК и Nafion.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-08-00743-а), программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты №9590р/14213 от 01.08.2011).

Список литературы

1. 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 // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 12. С. 1072.

2. 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.

3. 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. 1.
4. 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.
5. 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. 27-36.
6. Olga V. Bobreshova, Anna V. Parshina, Ksenia A. Polumestnaya, Ekaterina Yu. Safronova, Kristina Yu. Yankina, Andrey B. Yaroslavtsev Perfluorinated sulfocation-exchange membranes modified with zirconia for sensors sensible for organic anions in multiionic aqueous solutions // *Mendeleev Commun*, 2012, 22, 83-84.
7. Сафронова Е.Ю., Лысова А.А., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Механизм ионного переноса в гибридных мембранах // *Известия РАН*. 2011. №1. С. 21.
8. *Органическая химия: Учебник для студ. вузов, обуч. по специальности "Фармация": В 2 кн. / Под ред. Тюкавкиной Н.А. [и др.]*.— М.: Дрофа, 2002.
9. Полуместная К.А., Паршина А.В., Бобрешова О.В., Янкина К.Ю., Мордвинцева М.Н., Булынин В.В. Электрохимические свойства электромембранных систем с водными растворами новокаина и лидокаина // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. Вып. 6. С.931-941.
10. Потенциометрический сенсор для определения лизина в водных растворах Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В. Пат. 2376591 РФ. № 2008130748/28; заявл. 24.07.08, опублик. 20.12.09; бюл. №35, 6 с.
11. Бобрешова О. В., Агупова М.В., Паршина А.В. Потенциометрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75. № 9. С. 19-23.

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

Янкина Кристина Юрьевна - аспирант 2-ого г/о кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Путинцева Светлана Алексеевна - магистрант 2-ого г/о 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

Jankina Kristina Yu. - the post graduate student of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Putinceva Svetlana A. - the under graduate student of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh