



УДК 543.554: 543.062: 577.164.1

Потенциометрическое определение тиамин хлорида, основанное на равновесии его сорбции из водных растворов перфторсульфокатионообменником

Паршина А.В., Бобрешова О.В., Рыжкова Е.А., Пиягова И.Ю.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.01.2010 г.

Аннотация

Методами потенциометрии и кондуктометрии исследованы системы с перфторированными сульфокатионитовыми полимерами и водными растворами тиамин хлорида. Показано, что тиамин хлорид является сильным электролитом, а ионный состав его растворов в исследуемой области pH 3,17-4,09 преимущественно представлен однозарядными катионами тиамин и хлорид-анионами. Разработана потенциометрическая мультисенсорная система для определения тиамин хлорида в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия. Массив сенсоров включает перекрестно чувствительный сенсор, аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана на границе перфторсульфокатионообменник/ исследуемый раствор, калий-, натрий селективные электроды и хлоридсеребряный электрод сравнения. Для градуировки отдельных сенсоров и анализа суммарного отклика массива сенсоров использовали методы многомерного регрессионного анализа. Представленные принципы разработки потенциометрических мультисенсорных систем, включающих перекрестно чувствительные сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана, и ион-селективные электроды, позволяют осуществлять количественный анализ многокомпонентных растворов электролитов. Относительная погрешность определения тиамин, калия и натрия в исследуемых смешанных растворах не превышала 10%.

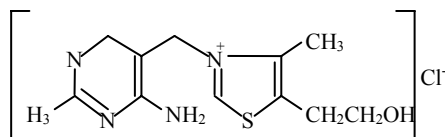
Ключевые слова: доннановский потенциал, сорбция, потенциометрическая мультисенсорная система, перфторированный сульфокатионитовый полимер, тиамин хлорид

The systems, which include perfluorinated sulfonic cation-exchange polymers and thiamin chloride aqueous solutions, are investigated by use potentiometric and conductometric methods. Thiamin chloride is strong electrolyte, the ionic composition of its solutions in investigated range of pH 3,17-4,09 includes monovalent thiamin-cations and chloride-anions. Potentiometric sensor array for the determination of thiamin chloride in aqueous solutions containing potassium and sodium chlorides is proposed. The sensor array consists of a cross-sensitive sensor, which response is the Donnan potential on the interface of perfluorinated sulfonic cation-exchanger/ an investigated solution, potassium-, sodium-selective electrodes and silver chloride/silver reference electrode. The methods of multidimensional regression have been used in the analysis for calculation of concentration of components. The characteristics of the sensor array for the determination of thiamin, potassium and sodium were as follows: working range of concentrations was 10^{-4} - 10^{-2} M, the repeatability was $\leq 10\%$, the response time was 5-7 min.

Key words: Donnan potential, sorption, potentiometric sensor array, perfluorinated sulfonic cation-exchange polymer, thiamin chloride

Введение

Тиамин хлорид (4-метил-5-β-оксиэтил-N-(2'-метил-4'-аминопиримидил-5'-метил) тиазольхлорид)



входит в группу витаминов В₁, которые играют определяющую роль в процессах углеводного обмена, а также в превращении глюкозы в другие сахара, необходимые для синтеза нуклеиновых кислот. Кроме того, тиамин хлорид модулирует передачу нервного импульса, регулирует перенос натрия через нейрональные мембраны, оказывает антиоксидантное действие. При дефиците витамина В₁ в организме человека возникают нарушения функций нервной системы, вплоть до развития параличей; нарушается метаболизм углеводов, что способствует избыточному накоплению в организме жира; появляются отклонения в работе сердечно-сосудистой (артериальная гипотония) и пищеварительной (снижение перистальтики кишечника) систем [1].

Для определения витамина В₁ применяют УФ-спектрофотометрию [2], спектрофлуориметрию [3], ВЭЖХ со спектрофотометрическим обнаружением [4, 5]. Недостатками данных методов являются длительность, сложность анализа и пробоподготовки, низкая селективность, использование ядовитых реактивов. Известны потенциометрические сенсоры для селективного определения ионных форм тиамина, основанные на использовании ионообменников с «молекулярными отпечатками» в частности циклодекстринов [6]. Главным недостатком данных сенсоров является низкая селективность в поливитаминных образцах.

В [7, 8] на основе ранее запатентованного метода оценки доннановского потенциала [9, 10] нами разработан потенциометрический сенсор, аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана на границе ионообменный полимер/исследуемый раствор (ПД-сенсор). Организация ПД-сенсора позволяет нивелировать влияние миграции и диффузии на аналитический сигнал, составляющих проблему для потенциометрических сенсоров на основе ионофоров [11], и повысить, таким образом, точность и стабильность анализа. Возможность выделения доннановского потенциала из общей ЭДС цепи, позволяет использовать его в качестве аналитического сигнала, чувствительного к природе и концентрации компонентов в фазе раствора и ионообменника. При этом чувствительность сигнала для определения различных ионных форм органических электролитов в индивидуальных и смешанных растворах определяется, во-первых, ионной формой полимера, во-вторых, сродством полимера к определяемым ионам, в-третьих, возможностью протекания реакций протонирования/ депротонирования на межфазной границе [18, 12, 13].

В [14] нами разработана модель мультисенсорной системы, в которой для количественного анализа смешанных водных растворов органических (аминокислот, витаминов, лекарственных веществ) и неорганических электролитов мы предлагаем использовать массив сенсоров, включающий ПД-сенсоры, чувствительные к нескольким компонентам исследуемых смешанных растворов, т.е. перекрестно чувствительные согласно терминологии [15]. Предлагаемый подход позволяет разрабатывать мультисенсорные системы для количественного анализа смешанных растворов электролитов, в отличие от большинства известных потенциометрических мультисенсорных систем, которые позволяют осуществлять только полуколичественный анализ [15-17].

Данная работа посвящена исследованию электрохимических свойств систем с перфторированными сульфокатионитовыми полимерами и водными растворами тиамина хлорида, с целью разработки потенциометрической мультисенсорной

системы для количественного определения тиамина хлорида в смешанных растворах, содержащих хлориды калия и натрия.

Эксперимент

Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны индивидуальные и смешанные водные растворы, тиамина хлорида $[C_{12}N_4SOH_{18}]Cl$, хлоридов калия и натрия. Концентрации компонентов в индивидуальных и смешанных растворах варьировались в интервалах 10^{-4} - 10^{-2} М соответственно. Значения pH смешанных растворов $[C_{12}N_4SOH_{18}]Cl+KCl+NaCl$ мало зависят от концентрации и в области исследуемых концентраций составляют $3,7 \pm 0,3$. В работе использовали реактивы ч.д.а. Растворы готовили на дистиллированной воде с сопротивлением $0,35 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$.

Для разработки сенсорной системы использовали перфторированные сульфокатионитовые полимерные (ПСП) мембраны и трубки в водородной, калиевой, натриевой формах. Структуру перфторуглеродистых полимеров с гидрофобной матрицей формирует система проводящих каналов, размером ≈ 10 - $17/5$ - $10/3$ - 5 нм, разделенных переходными областями ≈ 2 нм, представляющими собой набор пор, радиусом $\approx 0,75$ - $1,25$ нм [18]. Меньшая доля мезопор и отсутствие макропор в таких полимерах, а также лабильность структурных фрагментов полимерной матрицы, включающей гидрофобные (политетрафторэтиленовые цепи) и гидрофильные (сульфоокислотные группы) группировки обуславливают большую чувствительность структурных и электрохимических свойств перфторуглеродистых полимеров к природе ионов и растворителя по сравнению с углеводородными полимерами [18-20]. Кроме того, селективные свойства гомогенных перфторуглеродистых полимеров, для которых соотношение Доннана выполняются в большем интервале концентраций равновесного раствора, коэффициенты диффузии ионов в области разбавленных растворов и диффузионная проницаемость полимера в меньшей степени зависят от концентрации внешнего раствора [18], делают их более привлекательными по сравнению с углеводородными полимерами для разработки ПД-сенсоров.

Оборудование и методика эксперимента

Измерения электропроводности растворов проводили при термостатировании ($25 \pm 0,05^\circ\text{C}$) в четырехэлектродной кондуктометрической ячейке погружного типа с помощью кондуктометра ЭКСПЕРТ-002-2-6-П. Время изменения составляло 2 минуты.

Все потенциометрические измерения выполняли с использованием жидкостного анализатора Эксперт-001-3 (0.1). Относительная погрешность прибора для измерения pH и ЭДС составляет 2,5% и 1,5% соответственно. В работе использовали калий-селективный электрод ЭЛИС-121К, на основе поливинилхлоридной мембраны, стеклянный натрий-селективный электрод ЭЛИС-112Na, хлоридсеребряные электроды ЭВС-1МЗ.1, а также стеклянный электрод ЭЛС-43-07 для контроля pH исследуемых растворов.

Схема электрохимической ячейки для анализа смешанных водных растворов тиамина хлорида, хлоридов калия и натрия представлена на рис. 1. Массив мультисенсорной системы включает ПД-сенсор на основе ПСП в калиевой форме (I), калий-селективный электрод (II), натрий-селективный электрод (III) и хлоридсеребряный электрод сравнения (IV). Измерение потенциалов сенсоров I, II,

III осуществляется относительно электрода сравнения (IV) с помощью высокоомного электронного вольтметра (V). Значения откликов сенсоров фиксируются через 5-7 минут (время установления квазиравновесия [14]).

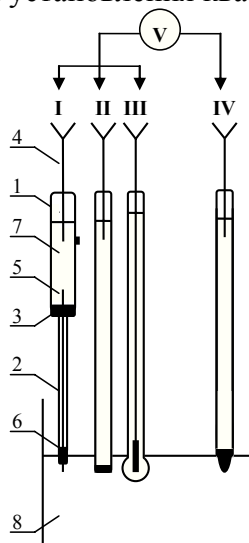
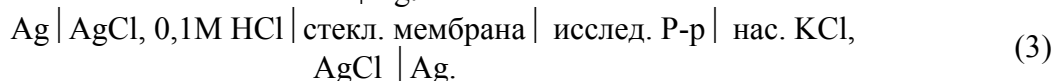
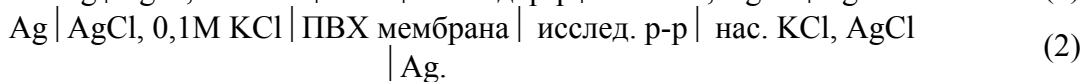
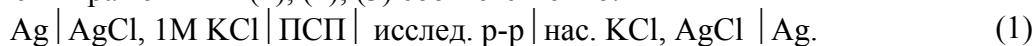


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для анализа водных растворов, содержащих тиамин хлорид, хлориды калия и натрия: I – ПД-сенсор; 1, 2 – пластиковые корпуса; 3, 6 – резиновые пробки; 4 – внутренний электрод сравнения; 5 – ПСП в калиевой форме; 7 – 1М КСl; 8 – исследуемый раствор; II – калий-селективный электрод; III – натрий-селективный электрод; IV – хлоридсеребряный электрод; V – высокоомный вольтметр

Конструкция ПД-сенсора [7] включает два пластиковых корпуса 1 и 2 объемом соответственно 5 и 0,5 см³. Корпусы 1, 2 соединяются через резиновую пробку 3. Корпус 1 заполнен раствором сравнения 1 М КСl. Корпус 2 предохраняет ПСП от пересыхания. Внутренний электрод сравнения 4 (серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра), закрепленный в корпусе 1, погружен в раствор сравнения. ПСП (трубка, мембрана) 5 длиной 6-8 см, закрепленный в пробках 3 и 6, свободным концом погружается в исследуемый раствор.

Электрохимические цепи для определения откликов сенсоров I, II, III описываются выражениями (1), (2), (3) соответственно.



Электрохимическая цепь (1) для определения отклика ПД-сенсора аналогична цепи для оценки доннановского потенциала, исследованной в [7-10]. Общая ЭДС цепи (1), складывается из скачков потенциала на отдельных границах:

$$E_{(1)} = \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(I)} + \Delta\varphi_{\text{ПСП}}^{1\text{M KCl}} + \Delta\varphi_{\text{diff}} + \Delta\varphi_{\text{иссл.р.}}^{\text{ПСП}} + \Delta\varphi_{\text{нас. KCl}}^{\text{иссл.р.}} - \Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(IV)}, \quad (4)$$

где $\Delta\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^{0(I/IV)}$ – стандартные потенциалы внутреннего электрода сравнения ПД-сенсора (I) и электрода сравнения (IV); $\Delta\varphi_{\text{ПСП}}^{1\text{M KCl}}$ – разность потенциалов на границе 1М КСl/ ПСП; $\Delta\varphi_{\text{diff}}$ – диффузионный потенциал в фазе ионообменника; $\Delta\varphi_{\text{иссл.р.}}^{\text{ПСП}}$ – доннановская разность потенциалов на границе ПСП/ исследуемый раствор;

$\Delta\varphi_{\text{нас. KCl}}^{\text{иссл.р.}}$ – разность потенциалов на границе исследуемый раствор/ насыщенный раствор KCl электрода сравнения (IV).

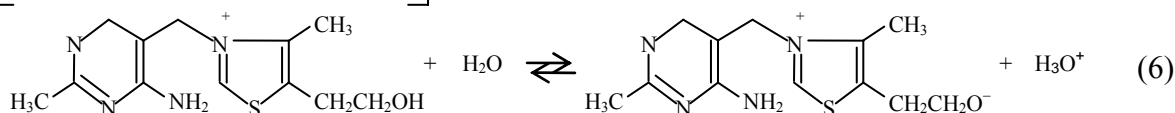
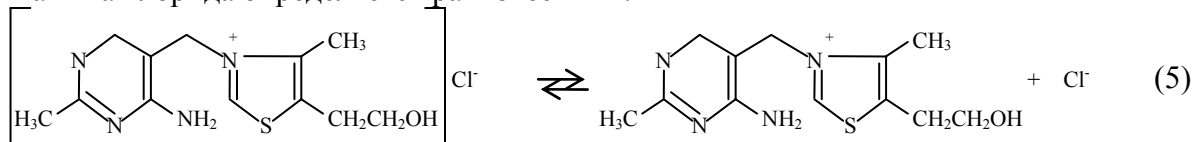
ПД-сенсор организован таким образом, что вклады скачков потенциала в общую ЭДС цепи (1) на всех границах, кроме доннановского скачка потенциала на границе ПСП/ исследуемый раствор, либо пренебрежимо малы, либо компенсируют друг друга. Пренебречь влиянием диффузионных процессов на величину аналитического сигнала позволяет то, что границы полимера с исследуемым раствором и раствором сравнения, концентрация которого близка к концентрации фиксированных групп ионообменника, пространственно разделены. Подробно вклады скачков потенциала на отдельных границах в общую ЭДС цепи рассмотрены в [7-10].

Для оценки стабильности, чувствительности и селективности сенсоров к определяемым компонентам измеряли потенциалы сенсоров I, II, III относительно электрода сравнения IV в индивидуальных растворах $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]\text{Cl}$, KCl, NaCl. Для вывода многомерных калибровочных уравнений измеряли потенциалы сенсоров I, II, III относительно электрода сравнения IV в смешанных растворах $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]\text{Cl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$.

Следует отметить, что определение коэффициентов активности в полиионных растворах органических электролитов является сложной задачей. Поэтому градуировки откликов сенсоров строили в координатах $\Delta\varphi_D/pC$. При этом коэффициенты активности ионов в фазе раствора и в фазе ионообменника входят в состав коэффициентов градуировочных зависимостей.

Результаты и их обсуждение

Качественный и количественный состав индивидуальных водных растворов тиамин хлорида определяется равновесиями:



Ионный состав исследуемых индивидуальных водных растворов тиамин хлорида, рассчитывали на основании экспериментальных значений pH с учетом уравнений электронейтральности (7) и материального баланса (8). Концентрации исследуемых растворов не превышали 10^{-2} моль/л, поэтому считали степень диссоциации соли равной единице.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}^+] = [\text{Cl}^-], \quad (7)$$

$$C = [\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{17}^{\pm}] + [\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}^+], \quad (8)$$

где C – аналитическая концентрация тиамин хлорида в растворе; $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{17}^{\pm}]$, $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}^+]$ – равновесные концентрации гидроксония, цвиттерионной и катионной форм тиамин хлорида в растворе соответственно.

Значения pH, а также качественный и количественный состав исследуемых индивидуальных растворов тиамин хлорида представлены в табл. 1.

Показано, что при концентрациях тиамин хлорида в исследуемых растворах $> 5 \cdot 10^{-3}$ М наблюдается отклонение зависимости молярной электропроводности от квадратного корня концентрации от линейного вида (рис. 2), характерного для разбавленных растворов сильных электролитов. Возрастание электропроводности может быть обусловлено тем, что с увеличением концентрации раствора появляются дополнительные возможности переноса протона по водородным связям между катионами, цвиттерионами тиамин хлорида, ионами гидроксония, диполями воды. Возможные механизмы прототропного переноса электричества в водных растворах тиамин хлорида представлены на схемах (9-11). При этом перенос протона по 4'-аминогруппе пиримидинового цикла тиаминхлорида, доступ ионов гидроксония и диполей воды к которой ограничен пиримидиновым и тиазоловым циклами, является маловероятным.

Таблица. 1. pH и ионный состав индивидуальных водных растворов тиаминхлорида

| C, М | pH±0,06 | [H ₃ O ⁺],М | [C ₁₂ N ₄ SOH ₁₈ ⁺],М | [C ₁₂ N ₄ SOH ₁₇ [±]],М |
|---------------------|---------|------------------------------------|--|--|
| $1,0 \cdot 10^{-4}$ | 4,09 | $8,1 \cdot 10^{-5}$ | $1,9 \cdot 10^{-5}$ | $8,1 \cdot 10^{-5}$ |
| $2 \cdot 10^{-4}$ | 4,16 | $6,9 \cdot 10^{-5}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $6,9 \cdot 10^{-5}$ |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 3,90 | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $3,7 \cdot 10^{-4}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ |
| $1,0 \cdot 10^{-3}$ | 3,67 | $2,1 \cdot 10^{-4}$ | $7,9 \cdot 10^{-4}$ | $2,1 \cdot 10^{-4}$ |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | 3,47 | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | $3,4 \cdot 10^{-4}$ |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 3,29 | $5,1 \cdot 10^{-4}$ | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | $5,1 \cdot 10^{-4}$ |
| $1,0 \cdot 10^{-2}$ | 3,17 | $6,7 \cdot 10^{-4}$ | $9,3 \cdot 10^{-3}$ | $6,7 \cdot 10^{-4}$ |

Определены значения молярной электропроводности индивидуальных водных растворов тиамин хлорида (рис. 2).

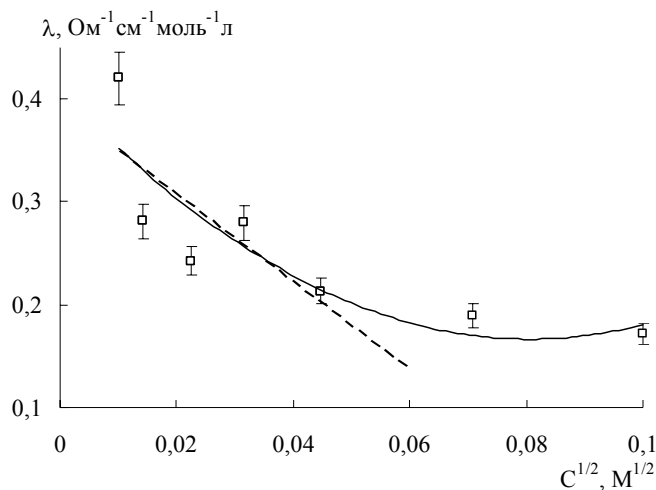
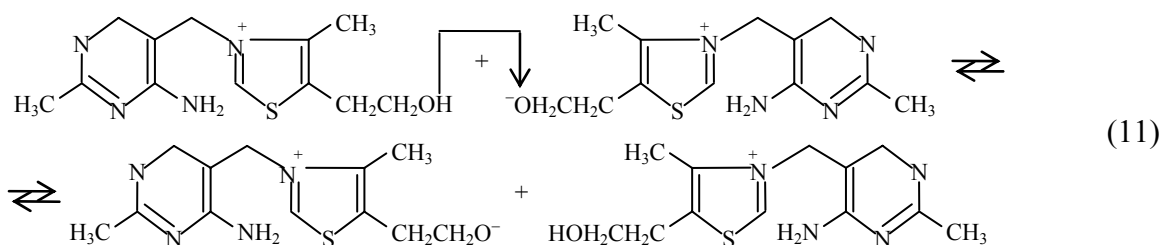
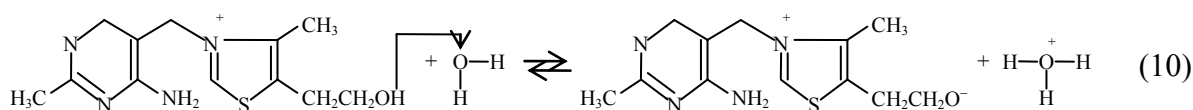
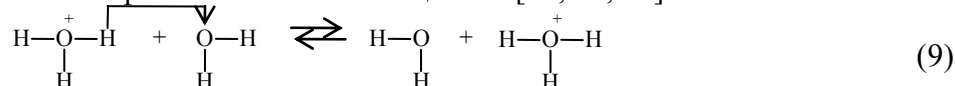


Рис. 2. Зависимость молярной электропроводности от корня квадратного концентрации тиамин хлорида в индивидуальных водных растворах

Для разработки мультисенсорной системы для определения тиамин хлорида в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия использовали подход, предложенный нами в [14], в котором ПД-сенсор, используется в качестве перекрестно чувствительного в исследуемых многокомпонентных растворах. ИСЭ, используемые в массиве, преимущественно чувствительны к соответствующим неорганическим ионам анализируемых растворов, однако в общем случае не являются высокоселективными в исследуемых системах. Для градуировки

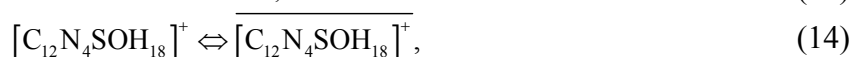
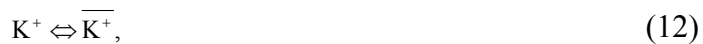
отдельных сенсоров и анализа суммарного отклика массива сенсоров используются методы многомерного регрессионного анализа.

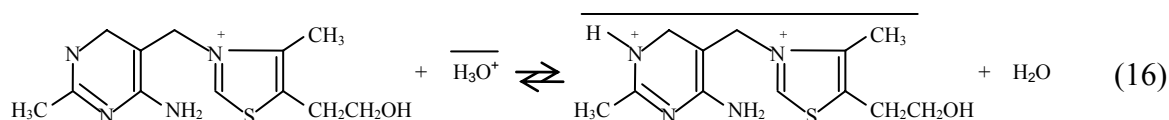
Следует отметить, что при контакте ионообменного полимера в исходной неорганической ионной форме и раствора органического электролита в формировании доннановской разности потенциалов участвуют неорганические ионы, а также различные ионные формы органического электролита, имеющие в своем составе гидрофобные радикалы и гидрофильные функциональные группы. При этом адсорбция ионов и диполей органического электролита, характеризующихся дискретным распределением заряда и размером, соизмеримым с размерами микропор ионообменного полимера (≤ 5 нм [18]), может приводить к снижению величины межфазного скачка потенциалов [12, 21, 22].



Кроме того, особенностью сорбции органических электролитов ионообменниками является то, что не всегда можно полностью перевести ионообменник в форму противоиона исследуемого органического электролита. Однако организация ПД-сенсора, в котором границы ионообменного полимера с исследуемым раствором и раствором сравнения пространственно разделены, позволяет использовать для анализа полимер, не приведенный заранее в форму исследуемого органического электролита. Применение ионообменников в водородной, гидроксильной или солевой форме позволяет избежать необходимости априорных сведений о закономерностях сорбции органических электролитов в исследуемых системах при решении электроаналитических задач.

Для анализа водных растворов, содержащих тиамин хлорид, хлориды калия и натрия, использовали массив сенсоров, включающий ПД-сенсор на основе ПСП в калиевой форме (I), калий-, натрий-селективные электроды (II, III) и хлоридсеребряный электрод сравнения (IV) (рис. 1). При выборе ионной формы ПСП для организации ПД-сенсора были исследованы полимеры в калиевой, натриевой (12-14), водородной (12-16) формах, при контакте которых с водными растворами $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]\text{Cl} + \text{KCl} + \text{NaCl}$ на границах ионообменник/раствор устанавливаются квазиравновесия:





Индивидуальные градуировки в растворах $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]\text{Cl}$ в координатах $\Delta\varphi_D / \text{pC}$ ПД-сенсоров, организованных на основе ПСП в калиевой, натриевой и водородной формах, являются линейными в области исследуемых концентраций с достоверностью аппроксимации 0,99. При этом максимальная чувствительность к ионам тиаминa $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]^+$ характерна для сенсоров на основе ПСП в калиевой и водородной формах (табл. 2). Однако при использовании ионообменника в водородной форме для анализа растворов в области $\text{pH} < 7$ возможно протекание гетерогенной протолитической реакции перезарядки однозарядных катионов в фазе раствора в двухзарядные в фазе ионообменника (16), кроме того, вклад в формировании аналитического сигнала вносят ионы гидроксония (15), что возможно является причиной худшей воспроизводимости потенциала для ПД-сенсора на основе ПСП в исходной водородной форме, по сравнению с ПСП в солевых формах (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики градуировочных зависимостей откликов сенсоров А, В₁ в индивидуальных растворах $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]\text{Cl}$ в интервале концентраций 10^{-4} - 10^{-2} М

| Ионная форма ПСП | S_i мВ/рС | D_i (мВ/рС) ² |
|------------------|-------------|----------------------------|
| H^+ | 37±6 | 13 |
| K^+ | 38±2 | 8 |
| Na^+ | 35±2 | 8 |

Для оценки стабильности, чувствительности и селективности сенсоров I, II, III использовали критерии, предложенные в [18]:

$$S = \frac{1}{n} \sum S_i, \quad (17)$$

$$K = \frac{1}{n} \sum \frac{S_i}{D_i}, \quad (18)$$

$$F = \frac{S}{D}, \quad (19)$$

где S (мВ/рС) – средний наклон (фактор чувствительности); K – фактор стабильности; F – фактор неселективности; S_i (мВ/рС) – угловой коэффициент градуировочной функции сенсора в индивидуальном растворе i -того компонента; D_i – дисперсия углового коэффициента градуировочной функции сенсора в индивидуальном растворе i -того компонента; D – дисперсия среднего наклона. Согласно [14], перекрестно чувствительный сенсор должен характеризоваться фактором чувствительности более 25 мВ/рС, фактором стабильности более 2 и фактором неселективности более 0,5.

В табл. 3 представлены характеристики градуировочных зависимостей откликов сенсоров I, II, III в индивидуальных растворах $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]\text{Cl}$, KCl , NaCl , а также значения параметров оценки перекрестной чувствительности сенсоров к триаде ионов $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]^+$, K^+ , Na^+ .

ПД-сенсор на основе ПСП в калиевой форме характеризуется высокой чувствительностью ко всем определяемым компонентам (табл. 3), что обеспечивает высокие значения факторов чувствительности ($S > 25$ мВ/рС) и неселективности ($F > 0,5$) и дает основания ожидать соизмеримые вклады ионов тиаминa, калия и натрия (12)-(14) в формирование отклика ПД-сенсора в многокомпонентных

растворах $[C_{12}N_4SOH_{18}]Cl+KCl+NaCl$. Следует отметить, что низкий фактор неселективности ИСЭ (табл. 3) может привести к незначимым угловым коэффициентам в многомерных градуировочных уравнениях. Однако при наличии в массиве ПД-сенсора, перекрестно чувствительного ко всем определяемым компонентам, главным критерием при выборе ИСЭ становится стабильность отклика ($K>2$) к определяемым компонентам.

Таблица 3. Значения критериев оценки перекрестной чувствительности сенсоров I, II, III в индивидуальных растворах электролитов

| Критерий | ПД-сенсор на основе ПСП в K^+ -форме | | | Калий-селективный электрод | | | Натрий-селективный электрод | | |
|---------------|--|-----------|-----------|----------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|-----------|-----------|
| | $[C_{12}N_4SOH_{18}]^+$ | K^+ | Na^+ | $[C_{12}N_4SOH_{18}]^+$ | K^+ | Na^+ | $[C_{12}N_4SOH_{18}]^+$ | K^+ | Na^+ |
| S_i , мВ/рС | 38 ± 2 | 44 ± 2 | 42 ± 2 | 11 ± 2 | 54 ± 2 | 19 ± 3 | 29 ± 4 | 46 ± 2 | 57 ± 2 |
| S , мВ/рС | 41 | | | 28 | | | 44 | | |
| K | 5 | | | 7,5 | | | 11 | | |
| F | 2 | | | 0,05 | | | 0,2 | | |

Для градуировки выбранного массива сенсоров в смешанных растворах $[C_{12}N_4SOH_{18}]Cl+KCl+NaCl$ использовали методы многомерного регрессионного анализа. Эксперимент планировался таким образом, чтобы можно было проводить независимые оценки коэффициентов регрессионных уравнений по формулам [23]:

$$b_i = \frac{\sum X_i Y}{\sum X_i^2}, \quad (20)$$

$$b_{ij} = \frac{\sum X_i X_j Y}{\sum (X_i X_j)^2}, \quad (21)$$

где b_i, b_{ij} – оценки индивидуальных и перекрестных коэффициентов регрессии соответственно; $X_{i(j)}$ – кодированные значения факторов; Y – экспериментальные значения откликов сенсоров. Значения факторов меняли с постоянным шагом $pC=1$. Исходные факторы кодировали $X_{i(j)} = pC_{i(j)} - pC_{\text{сред}}$ ($pC_{\text{сред}} = 3$) так, чтобы выполнялось условие ортогональности ($\sum X_0 X_i = 0, \sum X_i X_j = 0$).

При выборе системы уравнений для расчета концентраций компонентов в исследуемых смешанных растворах были рассмотрены статистические модели с учетом и без учета взаимодействия компонентов системы. Показано, что использование калибровочных уравнений, учитывающих взаимодействие факторов, снижает ошибки ПД-сенсора и натрий-селективного электрода в 1,8 и 1,5 раза, а ошибка калий-селективного электрода не изменяется. Проведенный анализ позволил выбрать оптимальные системы уравнений для расчета концентраций компонентов в растворах $[C_{12}N_4SOH_{18}]Cl+KCl+NaCl$ на основании значений откликов ПД-сенсора на основе ПСП в калиевой форме, калий- и натрий-селективных электродов, измеренных относительно хлоридсеребряного электрода сравнения в исследуемых растворах (22). Уравнения регрессии являются адекватными на уровне значимости 0,05.

$$\begin{cases} E_A = -124 + 24pC_{12}N_4SOH_{18} + 15pK + 26pNa - 5pC_{12}N_4SOH_{18} \cdot pK - 8pC_{12}N_4SOH_{18} \cdot pNa - 5pK \cdot pNa \\ E_{B_1} = 381 - 34pC_{12}N_4SOH_{18} - 16pK, \\ E_{B_2} = -61 + 10pC_{12}N_4SOH_{18} + 21pK + 19pNa - 4pC_{12}N_4SOH_{18} \cdot pK - 4pC_{12}N_4SOH_{18} \cdot pNa - 8pK \cdot pNa. \end{cases} \quad (22)$$

В табл. 4 представлены фактические и определенные с помощью системы уравнений (22) значения концентраций ионов тиамина, калия и натрия для некоторых исследуемых растворов $[C_{12}N_4SOH_{18}]Cl+KCl+NaCl$. Число определений составляло 6-8. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95. Относительная погрешность определения не превышала 10%.

Таблица 4. Фактические и определенные значения концентраций компонентов для некоторых исследуемых растворов $[C_{12}N_4SOH_{18}]Cl+KCl+NaCl$

| Исслед. раствор | Введено, М | | | Найдено, М | | |
|-----------------|-------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | $[C_{12}N_4SOH_{18}]^+$ | K^+ | Na^+ | $[C_{12}N_4SOH_{18}]^+$ | K^+ | Na^+ |
| 1 | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $(1,0 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$ | $(1,0 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$ | $(1,0 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$ |
| 2 | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $(1,0 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$ | $(1,0 \pm 0,13) \cdot 10^{-2}$ | $(1,0 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $(1,0 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$ | $(1,0 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$ | $(1,0 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$ |

Авторы выражают благодарность к.х.н. зав. лабораторией мембранных процессов ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия) Тимофееву Сергею Васильевичу за предоставление образцов перфторированных сульфокатионитовых полимеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-97505 р_центр_a.

Список литературы

1. Березовский В.М. Химия витаминов. М.: Пищев. пром., 1973. 632 с.
2. Ozdemir D., Dinc E. Determination of thiamine HCl and pyridoxine HCl in pharmaceutical preparations using UV-visible spectrophotometry and genetic algorithm based multivariate calibration methods // Chem. Pharm. Bull. 2004. 52. P. 810–817.
3. Feng F., Wang K., Cheng Z., Cheng Q., Ling J., Huang S. Flow injection renewable drops spectrofluorimetry for sequential determinations of Vitamins B1, B2 and B6 // Anal. Chem. Acta. 2004. 527. P. 187-193.
4. El-Gindy A., El-Yazib F., Mostafa A., Mayer M.M. Maher HPLC and chemometric methods for the simultaneous determination of cyproheptadine hydrochloride, multivitamins, and sorbic acid // J. Pharm. Biomed. Anal. 2004. 35. P. 703-713.
5. Chen Z., Chen B., Yao S. High-performance liquid chromatography/electrospray ionization-mass spectrometry for simultaneous determination of taurine and 10 water-soluble vitamins in multivitamin tablets // Anal. Chem. Acta. 2006. 569. P. 169-175.
6. Ana Rita Pires, Alberto N. Ara'ujo, M. Conceicao B.S.M. Montenegro, Petr Chocholous, Petr Solich. New ionophores for vitamin B1 and vitamin B6 potentiometric sensors for multivitaminic control // J. Pharm. Biomed. Anal. 2008. 46. P. 683–691.
7. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В. Потенциометрический сенсор для определения лизина в водных растворах. Пат. 2376591 РФ. № 2008130748; заявл. 24.07.08, опубл. 20.12.09; бюл. №35, 6 с.
8. Бобрешова О. В., Агупова М.В., Паршина А.В. Потенциометрический селективный сенсор для определения лизина в водных растворах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 9. С. 19-23.
9. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Новикова Л.А. Способ определения доннановского потенциала. Пат. 2250456 РФ. № 2003125467; заявл. 18.08.2003; опубл. 20.04.2005.

10. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Агупова М.В., Паршина А.В. Способ определения доннановского потенциала. Пат. 2364859 РФ. № 2008115703; заявл. 21.04.08; опубл. 20.08.09; бюл. №23, 8 с.
11. Михельсон К.Н. Электрохимические сенсоры на основе ионофоров: современное состояние, тенденции, перспективы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LI. № 2. С. 30-36.
12. Паршина А.В., Бобрешова О.В., Хохлов В.Ю. Потенциометрический сенсор для определения никотиновой кислоты, основанный на равновесии ее сорбции из водных растворов перфторсульфокатионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. В. 3. С. 408-415.
13. Бобрешова О.В., Агупова М.В., Паршина А.В. Потенциометрическое определение лизина в водных растворах с использованием модифицированных перфторированных мембран МФ-4СК // ЖАХ. 2009. Т. 64. №6. С. 1-6.
14. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Тимофеев С.В., Полуместная К.А. Потенциометрический измерительный комплекс для определения органических электролитов (аминокислот, витаминов, лекарственных веществ) в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия. Пат. 87260 РФ. №2009115481; заявл. 23.04.2009, опубл. 27.09.2009; бюл. № 27, 2 с.
15. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Мультисенсорные системы типа электронный язык – новые возможности создания и применения химических сенсоров // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 2. С. 141-150.
16. 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. LI. № 2. С. 101-112.
17. Garsia-Villar N., Saurina J., Hernandez-Cassou S. Potentiometric sensor array for the determination of lysine in feed samples using multivariate calibration methods // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. V. 371. № 7. P. 1001-1008.
18. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 395 с.
19. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
20. Березина Н.П., Тимофеев С.В., Ролле А.-Л., Федорович Н.В., Дюран-Видадь С. Электротранспортные и структурные свойства перфторированных мембран НАФИОН-117 и МФ-4СК // Электрохимия. 2002. Т.38, В.8. С. 1009-1015.
21. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Новикова Л.А. Межфазная разность потенциалов в электромембранных системах с растворами аминокислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т.3. В. 3. С. 310-319.
22. 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. В. 6. С. 948-955.
23. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Учебное пособие. Омск: ОмГУ, 2005. 215 с.

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

Паршина Анна Валерьевна – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Bobreshova Olga V. – d.ch.sc. professor of analytical chemistry department, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: olgal@box.vsi.ru

Parshina Anna V. – the post graduate student of analytical chemistry department, Voronezh state university, Voronezh

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

Пиягова Ирина Юрьевна – студент бакалавриата кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Ryshkova Elena A. – the under graduate student of analytical chemistry department, Voronezh state university, Voronezh

Piygova Irina Yu. – the bachelor of analytical chemistry department, Voronezh state university, Voronezh