

Потенциометрические сенсоры нового типа для совместного определения органических и неорганических электролитов в водных растворах, основанного на равновесии их сорбции ионообменниками

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

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.

Аннотация

Представлены некоторые принципы потенциометрических сенсоров нового типа, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана, на которых основано их использование для совместного определения органических и неорганических электролитов в многокомпонентных растворах. Разработаны сенсорные системы для анализа растворов лизина моногидрохлорида и тиамина хлорида, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов, смешанных растворов пиридоксина гидрохлорида и никотиновой кислоты, а также растворов нейтральных аминокислот в интервале pH 1,23-3,42. Относительная погрешность и время определения компонентов в исследуемых смешанных растворах не превышали соответственно 10% и 7 мин.

Ключевые слова: доннановский потенциал, сорбция, потенциометрическая мультисенсорная система, ионообменный полимер, витамины, аминокислоты.

Main principles of use of novel potentiometric sensors, which response is the Donnan potential, are presented for joint determination of organic and inorganic electrolytes in multicomponent solutions. Sensor systems are developed for the analysis of solutions of lysine monohydrochloride and thiamine chloride with salts of alkaline and alkali-earth metals, and mixed solutions of pyridoxine hydrochloride and nicotinic acid, and also solutions of neutral amino acids over the pH range 1,23-3,42. The characteristics of the sensor array for the determination of thiamin, potassium and sodium were as follows: the repeatability was $\leq 10\%$, the response time was 5-7 min.

Keywords: Donnan potential, sorption, potentiometric sensor array, ion-exchange polymer, vitamins, aminoacids.

Введение

Для решения проблемы определения органических полиэлектролитов, в частности аминокислот и витаминов, в многокомпонентных средах мы предлагаем новый тип потенциометрических сенсоров (ПД-сенсоры), аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана на границе ионообменный полимер/исследуемый водный раствор электролита [1]. Выделение доннановского потенциала из общей ЭДС электрохимической цепи позволяет, во-первых, нивелировать влияние миграции и диффузии на аналитический сигнал, составляющих проблему для потенциометрических сенсоров на основе ионофоров [2], и повысить, таким образом, точность, стабильность и чувствительность анализа. Во-вторых, чувствительность доннановского потенциала к природе и концентрациям

органических и неорганических ионов в фазах раствора и ионообменника, дает основания использовать новый тип сенсоров в качестве перекрестно чувствительных в многокомпонентных системах, т.е. чувствительных к нескольким компонентам исследуемой системы. В-третьих, организация ПД-сенсора, в котором границы ионообменного полимера с исследуемым раствором и раствором сравнения пространственно разделены, позволяет использовать для анализа ионообменника, не приведенные заранее в форму исследуемого электролита. Применение полимеров в водородной, гидроксильной или солевой форме обеспечивает различную чувствительность ПД-сенсоров к одному и тому же органическому или неорганическому компоненту в водном растворе. Использование ПСП в различных ионных формах является особенно важным при определении органических компонентов, т.к. не всегда можно полностью перевести ионообменник в форму противоионов соответствующего полиэлектролита, сорбция которых может быть затруднена вследствие их размера, соизмеримого с размерами микропор ионообменного полимера (≤ 5 нм [3]), дискретности распределения заряда или других специфических факторов. Следует отметить, что в структуре органических полиэлектролитов присутствуют различные функциональные группы, способные участвовать в протолитических реакциях как в фазах раствора и ионообменника, так и на межфазной границе. Поэтому изменение потенциала Доннана при взаимодействии полиэлектролитов на межфазной границе с продуктами диссоциации воды, в результате которого изменяется их ионная форма, может быть использовано для определения различных ионных форм органических электролитов, в том числе цвиттерионов.

Эксперимент

Объекты исследования

В качестве модельных рассмотрены системы трех типов: во-первых, растворы сильных электролитов лизина моногидрохлорида LysHCl (гидрохлорид α , ϵ -диаминокапроновой кислоты) и тиамин хлорида $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]\text{Cl}$ (витамин B_1), содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов; во-вторых, смешанные растворы двух органических электролитов с различной степенью диссоциации пиридоксина гидрохлорида $[\text{C}_8\text{NO}_3\text{H}_{12}]\text{Cl}$ (витамин B_6) и никотиновой кислоты $\text{C}_5\text{H}_4\text{NHCOO}$ (витамин B_5/PP); в-третьих, растворы нейтральных аминокислот глицина Gly , α -, β -аланина Ala , лейцина Leu , присутствующих в водных растворах одновременно в ионных и цвиттерионных формах. В качестве реальных объектов анализа были выбраны образцы лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия» [4], содержащей хлориды натрия, калия, сульфат магния и лизина моногидрохлорид в массовом соотношении 0,35-0,58; 0,31-0,40; 0,05-0,10; 0,02-0,10.

Оборудование и методика эксперимента

Для многокомпонентного количественного анализа растворов, содержащих органические и неорганические электролиты, мы предлагаем использовать массив сенсоров [5], включающий ПД-сенсоры в исходных неорганических формах в качестве перекрестно чувствительных. Ионоселективные электроды (ИСЭ), используемые в массиве таких систем, преимущественно чувствительны к соответствующим неорганическим ионам анализируемых растворов, однако в общем случае не являются высокоселективными в исследуемых системах. Измерение потенциалов сенсоров A_i , B_i осуществляется относительно общего электрода

сравнения с помощью высокоомного электронного вольтметра. Значения откликов сенсоров фиксируются через 5-7 минут (время установления квазиравновесия). Для градуировки отдельных сенсоров и анализа суммарного отклика массива сенсоров используются методы многомерного регрессионного анализа.

Результаты и их обсуждение

Проведенный анализ позволил выбрать оптимальные системы уравнений для расчета концентраций компонентов в растворах $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$, $\text{LysHCl}+\text{KCl}+\text{NaCl}+\text{MgSO}_4$, $[\text{C}_{12}\text{N}_4\text{SOH}_{18}]\text{Cl}+\text{KCl}+\text{NaCl}$, $[\text{C}_8\text{NO}_3\text{H}_{12}]\text{Cl}+\text{C}_5\text{H}_4\text{NHCOO}$, а также в кислых растворах α -, β -Ala, Leu в интервале pH 1,23-3,42. Показано, что использование калибровочных уравнений, учитывающих взаимодействие факторов, снижает ошибки ПД-сенсоров и Na-CЭ в среднем в 1,5-2 раза для исследуемых систем, а ошибки K-CЭ и Mg(Ca)-CЭ не изменяются. Точность анализа определяли методом «Введено-найдено». Число определений составляло 6-8. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0,95. Относительная погрешность определения не превышала 10%. Найденный состав исследуемых образцов лечебно-профилактической соли соответствуют заявленному составу продукта.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-97505 p_центр_a, программы У.М.Н.И.К № 10-05-12604.

Список литературы

1. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В. Пат. 2376591 РФ. № 2008130748; заявл. 24.07.08; опубл. 20.12.09; бюл. № 35, 6 с.
2. 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. LII. № 2. С. 30-36.
3. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 395 с.
4. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Загородных Л.А., Попов В.И. Пат. 2286071 РФ. №2004127203; заявл. 10.09.2004, опубл. 20.02.2006; бюл. № 30, 2 с.
5. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Тимофеев С.В., Полуместная К.А. Пат. 87260 РФ. № 2009115481; заявл. 23.04.2009, опубл. 27.09.2009; бюл. № 27, 2 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

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

Пиягова Ирина Юрьевна – студент бакалавриата кафедры аналитической химии

Bobreshova Olga V. – d.ch.sc. professor of analytical chemistry department, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: olga1@box.vsi.ru

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

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

Воронежского государственного университета,
Воронеж

Пожидаева Юлия Владимировна – студент
кафедры аналитической химии Воронежского
государственного университета, Воронеж

state university.

Pozhidaeva Ylia V. – the student of
analytical chemistry department, Voronezh
state university, Voronezh

УДК 543.554.6:547.466.66

Количественное определение местных анестетиков при совместном присутствии с неорганическими солями с помощью потенциометрической мультисенсорной системы

Полуместная К.А., Паршина А.В., Бобрешова О.В., Янкина К.Ю.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2010 г.

Аннотация

Разработана потенциометрическая мультисенсорная система для определения гидрохлоридов новокаина и лидокаина в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия. Массив сенсоров включает перекрестно чувствительный ПД-сенсор, аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана на границе ионообменный полимер/ исследуемый раствор, набор ион-селективных электродов и хлоридсеребрянный электрод сравнения. Относительная ошибка определения гидрохлоридов новокаина и лидокаина, а также неорганических компонентов в исследуемых модельных растворах не превышала 10%.

Ключевые слова: потенциал Доннана, потенциометрический сенсор, мультисенсорная система, лекарственные вещества, перфторуглеродистые полимеры, регрессионный анализ.

A new potentiometric sensor array has been developed for the determination of novocaine hydrochloride and lidocaine hydrochloride in the mixed aqueous solutions containing potassium chloride and sodium chloride. The quantification error for determination of concentrations of novocaine hydrochloride, lidocaine hydrochloride, potassium chloride and sodium chloride using the proposed potentiometric sensor array did not exceed 10%.

Keywords: Donnan potential, potentiometric sensor, sensor array, drugs, perfluorinated sulfonic cation-exchange polymers, multivariate regression analyze

Введение

В настоящее время остро стоит проблема мониторинга состава сточных вод лечебных заведений и стоматологических кабинетов, поскольку используемые для анестезии местные анестетики (новокаин, лидокаин) утилизируются путем слива в канализацию общего назначения. Так как местноанестезирующие препараты типа новокаин и лидокаин обладают отравляющим действием, особенно опасным для детей и пожилых людей, то для мониторинга состава сточных вод лечебных заведений и стоматологических кабинетов необходимы экспрессные точные методы количественного контроля новокаина, лидокаина в водных растворах с неорганическими электролитами. Решение данной проблемы с помощью методов типа ВЭЖХ [1] и спектрофотометрия [2], которые помимо дорогостоящего оборудования требуют широкую постоянно обновляемую базу расходных материалов и наличие высококвалифицированного персонала, является недоступным