



УДК 543.554: 543.42.061: 547-326: 547-327

Влияние способа получения мембран МФ-4СК на чувствительность ПД-сенсоров к катионам новокаина, лидокаина и гидроксония

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

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» Воронеж

Поступила в редакцию 04.09.2015 г.

Представлены результаты исследования чувствительности ПД-сенсоров на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК к ионам новокаина, лидокаина и гидроксония в водных растворах. Исследованы материалы, полученные двумя способами: отливкой из раствора и экструзией из расплава полимера. Показано, что для увеличения чувствительности ПД-сенсоров к катионам новокаина и лидокаина, совместно присутствующим в растворе, предпочтительнее использовать мембраны, полученные отливкой из раствора. Полученные результаты согласуются с данными исследования сорбции ионов новокаина и лидокаина мембранами МФ-4СК и ИК-спектров мембран, содержащих органические катионы.

Ключевые слова: ПД-сенсоры, перфторированные сульфокатионообменные мембраны, новокаин, лидокаин, ионный обмен, сорбция, ИК-спектроскопия.

The influence of a method for producing of MF-4SC membranes on the PD-sensors sensitivity to novocaine, lidocaine and hydronium cations

Parshina A.V., Denisova T.S., Bobreshova O.V.

Voronezh State University, Voronezh

The results of investigation the sensitivity of PD-sensors based on perfluorosulfonic MF-4SC membranes to novocaine, lidocaine and hydroxonium ions in aqueous solutions are presented in this paper. It is investigated the materials obtained by casting from a polymer solution and materials obtained by extrusion of a polymer melt. It was shown, that the membranes obtained by casting from a polymer solution is more preferable used to increase the sensitivity of PD-sensors to novocaine and lidocaine cations simultaneously present in solutions. These results are consistent with the sorption studies data of novocaine and lidocaine ions by MF-4SC membranes and IR spectra of membranes containing organic cations.

Keywords: PD-sensors, perfluorinated sulfonated cation-exchange membranes, novocaine, lidocaine, ion exchange, sorption, IR spectroscopy.

Введение

В последние годы возрастает количество публикаций, посвященных разработке электрохимических сенсоров в качестве альтернативы дорогостоящим и трудоемким инструментальным методам (хроматографическим, спектральным и т.д.) для определения органических компонентов в водных средах [1, 2]. В работах [3, 4] предложены потенциометрические перекрестно чувствительные ПД-сенсоры

(сенсоры, откликом которых является потенциал Доннана на границе мембрана/исследуемый раствор) на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран для определения некоторых аминокислот, витаминов и лекарственных веществ. Чувствительность ПД-сенсоров зависит от концентрации ионов, поступающих в поры мембраны, при установлении квазиравновесия на границе материала сенсора и исследуемого раствора [3]. В потенциал определяющих реакциях ионного обмена и протолита на границе мембраны сенсора с растворами аминокислот, витаминов и лекарственных веществ участвуют как определяемые органические ионы, так и мешающие ионы. Поэтому для разработки сенсоров с желаемым распределением чувствительности по ионам, отличающимся размером, природой и расположением функциональных групп, необходимо иметь представление об особенностях их сорбции перфторированными сульфокатионитовыми мембранами.

Одной из актуальных задач является разработка потенциометрических сенсоров для определения новокаина и лидокаина, являющихся местноанестезирующими средствами. Поскольку при определении катионов новокаина и лидокаина в водных растворах мешающими являются ионы гидроксония, необходимо исследовать чувствительность ПД-сенсоров на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК к этим ионам, совместно присутствующим в водных растворах. Следует отметить, что размеры ионов новокаина и лидокаина соизмеримы с размерами пор таких мембран. Поэтому целесообразно исследовать материалы, отличающиеся размером пор, что достигается различными способами получения образцов. Мембраны, полученные отливкой из раствора полимера, имеют больший размер пор и они распределены менее однородно, чем полученные экструзией из расплава [5].

Целью работы было выявление причин изменения чувствительности ПД-сенсоров к ионам гидроксония, новокаина и лидокаина в зависимости от способа получения мембран МФ-4СК.

Эксперимент

Объекты исследования. Объектами исследования были водные растворы гидрохлоридов новокаина (NovHCl, 2-(диэтиламино)этил-4-аминобензоата гидрохлорид) и лидокаина (LidHCl, 2-(диэтиламино)-N-(2',6'-диметилфенил)ацетамид гидрохлорид). Концентрации компонентов в исследуемых водных растворах варьировались от $1.0 \cdot 10^{-4}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ М. Интервалы pH растворов NovHCl, LidHCl и NovHCl+LidHCl составляли $(4.31-5.91) \pm 0.05$, $(4.79-5.76) \pm 0.05$ и $(4.05-6.09) \pm 0.05$ соответственно. Результаты расчёта ионного состава позволяют полагать, что в исследуемых растворах новокаин и лидокаин находятся в форме однозарядных катионов. Структурные формулы ионов NovH⁺ и LidH⁺ представлены на рис.1. Линейные размеры ионов NovH⁺ и LidH⁺, рассчитанные по длинам связей (без учета углов), составляют ~ 1.8 и 1.4 нм соответственно.

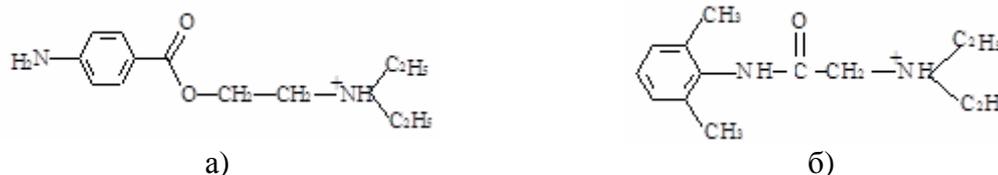
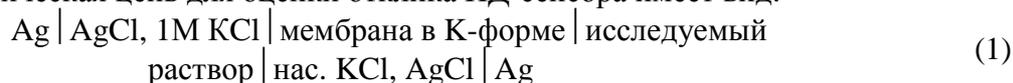


Рис. 1. Структурные формулы NovH⁺(а) и LidH⁺(б)

Исследуемыми материалами были перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК, представляющие собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего винилового эфира [5]. Лабораторией ионичи функциональных материалов ИОНХ РАН (зав. лабораторией – д.х.н., проф., член.-корр. РАН Ярославцев А.Б.) были предоставлены образцы, полученные двумя способами: отливкой из раствора полимера МФ-4СК в диметилформамиде (10 мас.% раствор, обменная емкость 1 ммоль/г) и экструзией из расплава полимера (готовые мембраны толщиной 120-150 мкм с эквивалентной массой 1100, ОАО «Пластполимер»). Синтез материалов, исследование их обменной емкости (ОЕ), влагоемкости и структурных характеристик выполнены к.х.н., старшим научным сотрудником ИОНХ РАН Сафроновой Е.Ю. ОЕ мембран, полученных экструзией из расплава (МФ-4СК_(экструзия)) и отливкой из раствора (МФ-4СК_(отливка)) полимера, составляла 0.73 и 0.93 ммоль/г соответственно, а влагоемкость – 16.1 и 18.1 % соответственно. Образцы мембран были предоставлены в Н-форме, обработанные для стандартизации условий 10% раствором HCl при 25°C в течение восьми часов с последующим промыванием в деионизованной воде при 25°C до исчезновения реакции на хлорид-ионы (цикл проводили 2 раза). Для использования в ПД-сенсорах мембраны переводили в К-форму, для чего выдерживали их в течение 72 часов в 2М растворе KCl при постоянном перемешивании при комнатной температуре с последующей промывкой деионизованной водой.

Измерения с ПД-сенсорами. Конструкция ПД-сенсора описана в [3]. Электрохимическая цепь для оценки отклика ПД-сенсора имеет вид:



Отклики ПД-сенсоров на основе мембран, полученных различными способами, определяли одновременно относительно общего хлоридсеребряного электрода сравнения (ЭСр-10103/3.5) с использованием высокоомного многоканального потенциометра. Помимо ПД-сенсоров, в электрохимическую ячейку был включен стеклянный электрод (ЭС-10601/7) для контроля pH.

Для оценки чувствительности ПД-сенсоров к органическим катионами ионам H_3O^+ в растворах NovHCl (или LidHCl) и NovHCl+LidHCl, были выбраны градуировочные уравнения вида (2) и (3) соответственно:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pC + b_2 \cdot pH, \quad (2)$$

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot pC_1 + b_2 \cdot pC_2 + b_3 \cdot pH, \quad (3)$$

где $\Delta\varphi_D$ (мВ) – величина отклика ПД-сенсора; pC – отрицательный логарифм концентрации NovH⁺ (или LidH⁺) в растворе; b_0 (мВ) – свободный член градуировочного уравнения; b_1 (мВ/pC), b_2 (мВ/pH) – коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров к соответствующим ионам.

Время установления квазиравновесия и дрейф отклика ПД-сенсоров определяли в растворе $1.0 \cdot 10^{-3}$ М NovHCl + $1.0 \cdot 10^{-3}$ М LidHCl. Значение отклика ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК_(экструзия) и МФ-4СК_(отливка) устанавливалось в течение 10 и 12 мин соответственно, после чего дрейф потенциала не превышал 3 ± 2 мВ/час соответственно.

Исследование сорбции катионов новокаина, лидокаина и гидроксония мембранами МФ-4СК. Ионный обмен между протонами и катионами NovH⁺ (или LidH⁺) в системах с мембранами МФ-4СК изучали в статических условиях (при постоянном перемешивании и температуре 20°C) методом ограниченного объема (содержание катионов в растворе более чем в 10 раз превышало ОЕ навески мембраны) [6]. Эксперимент включал следующие этапы:

1) оценка дрейфа потенциала стеклянного электрода в растворах 0.073 М NovHCl, 0.1 М LidHCl, 0.1 М HCl и в дистиллированной воде;

2) исследование процесса сорбции органических катионов (NovH⁺ или LidH⁺) из их индивидуальных водных растворов (0.073 М NovHCl (pH=4.31±0.05) или 0.1 М LidHCl (pH=4.79±0.05)) пленками в исходной H-форме;

3) выдерживание мембран в бидистиллированной воде;

4) исследование процесса десорбции органических катионов из пленок, протоны которых были частично замещены на катионы NovH⁺ (или LidH⁺), в 0.1 М раствор HCl.

Установление равновесия в системе на каждом из этапов эксперимента контролировали потенциометрически по прекращению изменения pH равновесного раствора. Для выполнения хронопотенциометрических измерений использовали стеклянный электрод (ЭС-10601/7), хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭСр-10103/3.5), высокоомный потенциометр и специализированное программное обеспечение [7]. Перемешивание в исследуемых системах осуществляли с помощью магнитной мешалки US-1500D со скоростью 200 об./мин.

Поскольку в растворах NovHCl, LidHCl, HCl и дистиллированной воде значение отклика стеклянного электрода устанавливалось в течение 2-5 минут, после чего дрейф потенциала не превышал 3±2 мВ/час (табл. 1), изменение отклика стеклянного электрода при исследовании сорбции связывали с изменением концентрации ионов гидроксония во внешнем растворе за счет протекания ионного обмена в системе мембрана/исследуемый раствор.

Таблица 1. Время установления и дрейф отклика стеклянного электрода в исследуемых растворах

Исследуемый раствор	0.073 М NovHCl	0.1 М LidHCl	H ₂ O (дистил.)	0.1 М HCl
Время установления отклика, мин	2	4	5	3
Дрейф отклика, ±2 мВ/час	2	2	3	1

Количество (a , ммоль/г) сорбированных/десорбированных мембраной органических катионов рассчитывали по изменению их концентрации в равновесном растворе с учетом объема раствора и массы контактирующей с раствором мембраны:

$$a = \frac{|C_0 - C_p| \cdot V}{m}, \quad (4)$$

где C_0 – исходная концентрация ионов, ммоль/л; C_p – равновесная концентрация ионов, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса сухой мембраны, г.

Спектрометрическое исследование свойств мембран. ИК-спектры образцов мембран были получены методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹. Исследовали образцы мембран в H-форме и образцы, приведенные в равновесие с растворами органических электролитов. Для анализа мембраны сушили при температуре 100°C до постоянной массы. Для расшифровки полученных ИК-спектров использовали литературу [8].

Обсуждение результатов

Исследована перекрестная чувствительность ПД-сенсоров к органическим катионам и ионам H_3O^+ в растворах NovHCl , LidHCl и $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ для мембран, полученных экструзией из расплава и отливкой из раствора полимера (рис. 2).

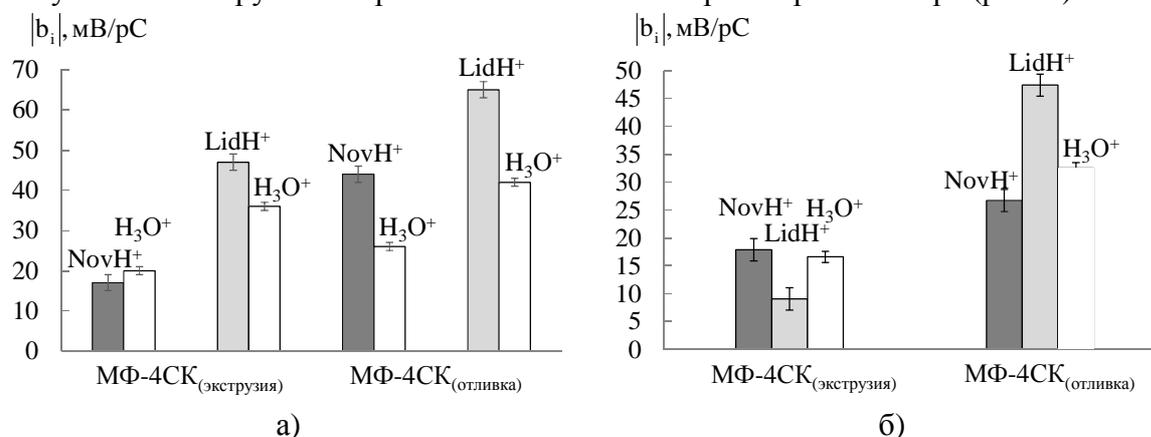


Рис. 2. Коэффициенты чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК в растворах NovHCl (а), LidHCl (а) и $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ (б)

Наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к катионам NovH^+ , LidH^+ и H_3O^+ как в индивидуальных, так и в смешанных растворах наблюдалась для пленок МФ-4СК_(экструзия). Чувствительность сенсоров к ионам LidH^+ превышала таковую к ионам NovH^+ в индивидуальных растворах для обоих образцов мембран, а также в смешанных растворах для пленки МФ-4СК_(отливка). При этом чувствительность сенсоров на основе пленок МФ-4СК_(отливка) в растворах $\text{NovHCl}+\text{LidHCl}$ к ионам LidH^+ была меньше, чем к ионам NovH^+ .

Мембраны, полученные методом отливки, имеют больший размер пор и большее влагосодержание, чем мембраны, полученные экструзией [5]. Поэтому увеличение чувствительности ПД-сенсоров к катионам при использовании пленок МФ-4СК_(отливка) по-видимому связано с переходом большего количества катионов в мембрану при установлении квазиравновесия на границе с исследуемым раствором. При этом чувствительность сенсоров на основе пленок МФ-4СК_(отливка) возрастает по сравнению с МФ-4СК_(экструзия) сильнее к органическим катионам (в 3 раза к NovH^+ и в 1.4 раза к LidH^+), чем к ионам H_3O^+ (в 1.2 раза). Возможно, увеличение в мембране количества объемных катионов NovH^+ (или LidH^+), способных образовывать водородные связи с сульфогруппами мембраны ($\text{NH}_x^+-\text{SO}_3^-$), ограничивает взаимодействие протонов с фиксированными группами. В соответствии с этим большая чувствительность сенсоров к ионам LidH^+ по сравнению с чувствительностью к ионам NovH^+ в их индивидуальных растворах (для мембран МФ-4СК_(экструзия) и МФ-4СК_(отливка)) и в смешанных растворах (для мембраны МФ-4СК_(отливка)) обусловлена меньшим размером LidH^+ по сравнению с NovH^+ .

Интересно, что в смешанных растворах чувствительность ПД-сенсоров на основе экструзионных мембран к ионам NovH^+ больше, чем к ионам LidH^+ , несмотря на то, что NovH^+ имеет больший размер. Вероятно, в этом случае определяющим фактором является не размер ионов, а расположение их функциональных групп. По-видимому, из раствора, содержащего оба органических катиона, в мембрану МФ-4СК_(экструзия), имеющую меньший размер пор и влагосодержание, преимущественно переходят ионы NovH^+ , поскольку их гидрофильные аминогруппы расположены с обоих концов иона, в то время как у LidH^+ один конец гидрофобный.

Для исследования ионного обмена между определяемыми органическими катионами и ионами гидроксония были получены кинетические кривые сорбции катионов NovH^+ и LidH^+ мембранами $\text{МФ-4СК}_{(\text{отливка})}$ и $\text{МФ-4СК}_{(\text{экструзия})}$ в Н-форме (рис. 3).

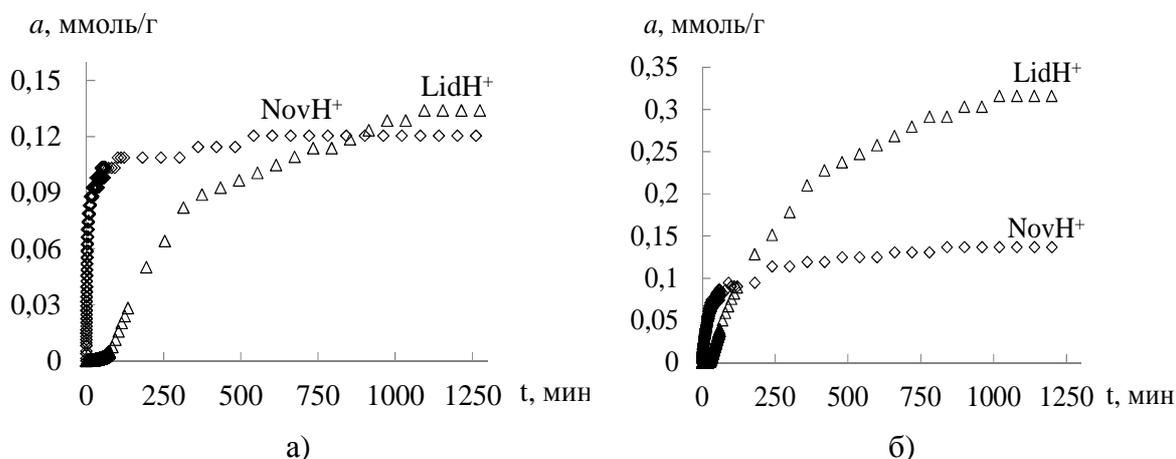
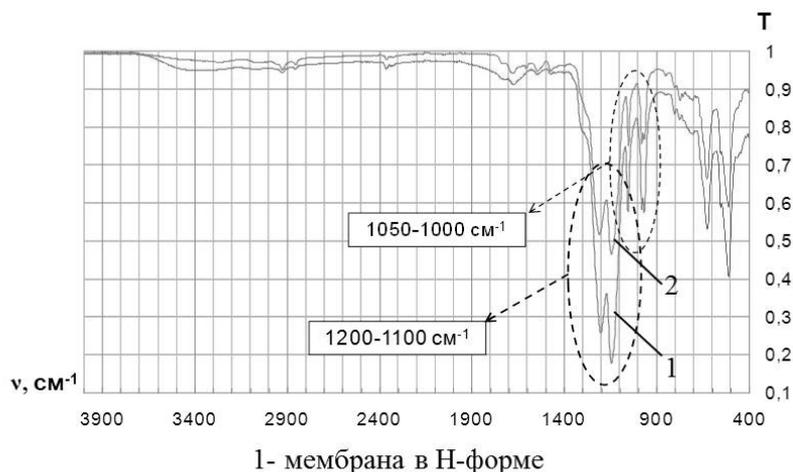


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции катионов NovH^+ и LidH^+ мембранами $\text{МФ-4СК}_{(\text{экструзия})}$ (а) и $\text{МФ-4СК}_{(\text{отливка})}$ (б) в Н-форме

Не смотря на то, что исходная концентрация растворов NovHCl ниже, чем LidHCl , в течение первых 14 ч для $\text{МФ-4СК}_{(\text{экструзия})}$ и 2 ч для $\text{МФ-4СК}_{(\text{отливка})}$ количество сорбированных катионов NovH^+ превышает таковое для катионов LidH^+ , имеющих гидрофобный конец (рис. 3). При достижении равновесия количество сорбированных катионов NovH^+ и LidH^+ пленками в исходной Н-форме меньше величины их ОЕ, что может быть связано со стерическими ограничениями сорбции объемных катионов. Величина сорбции ионов NovH^+ мало отличается для мембран, полученных различными способами (рис. 3). При этом величина сорбции ионов LidH^+ мембранами, полученными отливкой, в 2.5 раза больше, чем экструзионными мембранами (рис. 3). Это согласуется с результатами исследования чувствительности ПД-сенсоров на основе пленок $\text{МФ-4СК}_{(\text{экструзия})}$ и $\text{МФ-4СК}_{(\text{отливка})}$ к ионам NovH^+ и LidH^+ в растворах. По-видимому, на сорбцию катионов NovH^+ и LidH^+ экструзионными мембранами и чувствительность ПД-сенсоров на их основе большее влияние оказывают гидрофильные свойства ионов, а аналогичные характеристики образцов, полученных отливкой, зависят от размера исследуемых ионов.

Следует отметить, что при контакте пленок, протоны которых были частично замещены на катионы NovH^+ (или LidH^+), с 0.1 М раствором HCl десорбция органических катионов не наблюдалась (изменение отклика стеклянного электрода во внешнем растворе составляло 2 ± 2 мВ/ч (или 6 ± 2 мВ/ч), что соизмеримо с величиной его дрейфа). Кроме того, сравнение ИК-спектров образцов в Н-форме и образцов, приведенных в равновесие с раствором NovHCl (или LidHCl), свидетельствует об уменьшении интенсивности полос поглощения в областях 1220-1120 и 1050-1000 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям группы $-\text{SO}_3\text{H}$ (рис. 4). Это может быть обусловлено взаимодействием между катионами NovH^+ (или LidH^+) и фиксированными группами мембраны с образованием водородных связей $\text{NH}_x^+ \cdots \text{SO}_3^-$.



1- мембрана в Н-форме
2-мембрана, протоны которой частично замещены на катионы LiH^+

Рис. 4. ИК-спектры мембран МФ-4СК_(отливка) в различных ионных формах

Заключение

Изучено влияние способа получения перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК на чувствительность ПД-сенсоров к ионам NovH^+ , LiH^+ и H_3O^+ в водных растворах. Показано, что на чувствительность ПД-сенсоров на основе экструзионных мембран большее влияние оказывают гидрофильные свойства исследуемых органических катионов, а чувствительность ПД-сенсоров на основе образцов, полученных отливкой, зависит от размера ионов. Предположено, что на сорбцию катионов NovH^+ и LiH^+ пленками МФ-4СК и чувствительность к ним ПД-сенсоров оказывает влияние взаимодействие между органическими катионами и фиксированными группами мембраны с образованием водородных связей $\text{NH}_x^+ - \text{SO}_3^-$. Установлено, что для увеличения чувствительности ПД-сенсоров к объемным катионам NovH^+ и LiH^+ , совместно присутствующим в растворах, предпочтительнее использовать мембраны, полученные отливкой из раствора.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф., член.-корр. РАН Ярославцеву А.Б. и к.х.н. Сафроновой Е.Ю. за предоставление образцов мембран и помощь в обсуждении полученных результатов.

Спектрометрические исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Воронежского государственного университета» ИК-Фурье спектрометр Vertex 70, Bruker, Германия).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-03-97502 p_центр_a, 13-08-12103_офи_m).

Список литературы

1. Ahuja T., Kumar D., Rajesh // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009. Vol. 136. No. 1. pp. 275-286.
2. Sanghavi B. J., Wolfbeis O. S., Hirsch T., Swami N. S. // *Microchimica Acta*. 2015. Vol. 182. No. 1-2. pp. 1-41.
3. Паршина А.В., Бобрешова О.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. Т. 4. № 3. С. 219-225.
4. Бобрешова О.В. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 11-12. С. 24-30.

5. Ярославцев А.Б. // *Высокомолекулярные соединения, Сер.: А и Б*. 2013. Т. 55. № 11. С. 1367-1392.

6. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970, 336 с.

7. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Разуваев Ю.Ю. Свидетельство о государственной

регистрации программ для ЭВМ № 2013660973, 2013.

8. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа. 1971. 265 с.

References

1. Ahuja T., Kumar D., Rajesh, *Sensors and Actuators B: Chemical.*, 2009, Vol. 136, No 1, pp. 275-286.

2. Sanghavi B.J., Wolfbeis O.S., Hirsch T., Swami N.S., *Microchimica Acta*, 2015, Vol. 182, No 1-2, pp. 1-41.

3. Parshina A.V., Bobreshova O.V., *Membranes and membrane technologies*, 2014, Vol. 4, No 3, pp. 219-225.

4. Bobreshova O.V. et al., *Nanotechnologies in Russia*, 2013, Vol. 8, No 11-12, pp. 24-30.

5. Yaroslavtsev A.B., *Macromolecular compounds: A and B*, 2013, Vol. 55, No 11, pp. 1367-1392.

6. Kokotov Yu.A., Pasechnic V.A. Equilibrium and kinetics of ion exchange. L.: Chemistry Publ., 1970, 336 p.

7. Bobreshova O.V., Parshina A.V., Razuvaev Yu.Yu. Patent RF, no. 2013660973, 2013.

8. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. M.: Graduate School Publ., 1971, 265 p.

Бобрешова Ольга Владимировна – д.х.н., профессор, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Паршина Анна Валерьевна – к.х.н., ведущий научный сотрудник, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Денисова Татьяна Сергеевна – аспирант 1 г/о, инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Bobreshova Olga V. – Dr. Sci. (Chemistry), professor, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, E-mail: bobreshova@chem.vsu.ru

Parshina Anna V. – Ph. D (Chemistry), leading scientific researcher, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, E-mail: parshina_ann@mail.ru

Denisova Tatyana S. – postgraduate student, engineer, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, E-mail: tanyadenisova@list.ru