

Потенциометрические сенсоры для определения высокомолекулярного поливинилпирролидона

Т.С. Чмиленко, Е.В. Маторина, Ф.А. Чмиленко

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, 49010, Днепропетровск, Украина; analyticdnu@mail.ru

Поступила: 31 мая 2012 г / Принята к публикации: 8 апреля 2012 г.

Показана возможность использования ассоциатов поливинилпирролидона (ПВПД, $M_r \approx 3.6 \cdot 10^5$) с органическими реагентами и тройных металлополимерных комплексов (ТМПК) как электродно – активных веществ (ЭАВ) мембран потенциометрических сенсоров. Описаны условия синтеза ЭАВ поливинилпирролидоновых сенсоров (рН, соотношение компонентов). Установлено, что полимерная матрица поглощает воду (до 70%) и ПВПД (изменение концентрации от $1.5 \cdot 10^{-5}$ до $6.0 \cdot 10^{-7}$ М в растворе). Исследована морфология поверхности ПВХ-мембран в отраженном и проходящем свете (средний диаметр пор 1.5-5.0 мкм). Определены линейные интервалы электродной функции (рС 4-7) и коэффициенты селективности для изготовленных потенциометрических сенсоров относительно ПВПД ($M_r \approx 4.0 \cdot 10^4$, $K_{\text{сел}}=1.0 \cdot 10^{-2}$) и полидиаллилдиметиламмоний хлорида ($M_r \approx 3.0 \cdot 10^5$, $K_{\text{сел}}=1 \cdot 10^{-2}$), к неорганическим (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $K_{\text{сел}}=3 \cdot 10^{-3}$) и органическим компонентам (мочевина, щавелевая, янтарная, лимонная кислоты и глюкоза, $K_{\text{сел}}=3.0 \cdot 10^{-2}$) биожидкости. Эксплуатационные характеристики сконструированных сенсоров: интервал рН 4-6, время кондиционирования 24 ч, время отклика 1-2 мин, время жизни - 12 месяцев). Проведено определение содержания высокомолекулярного ПВПД в биожидкости (моче, $S_f=0.08$) и сточных водах фармацевтического цеха, $S_f=0.03$.

T.S. CHMILENKO, E.V. MATORINA, F.A. CHMILENKO POTENTIOMETRIC SENSORS FOR DETERMINATION OF HIGH-MOLECULAR POLYVINYLPIRROLIDONE The possibility of using associates polyvinylpyrrolidone (PVP, $M_r \approx 3.6 \cdot 10^5$) with organic reagents and triple metal - polymer complexes (TMPC) as an electrode -active substances (EAS) of membrane of potentiometric sensors had been shown. The conditions of synthesis of EAS of polyvinylpyrrolidone sensors (pH, ratio of components) had been described. The polymer matrix absorbs water (for 70%) and PVP (the concentration varies from $1.5 \cdot 10^{-5}$ to $6.0 \cdot 10^{-7}$ in solution). The morphology of the surface of the PVC-membrane in the reflected and transmitted light had been researched (the average pore diameter is 3.5-5.0 mcm). The linear intervals of electrode function (pC 4-7) and coefficients of selectivity for this sensors in relation to PVP ($M_r \approx 4.0 \cdot 10^4$, $K_{\text{sel}}=1.0 \cdot 10^{-2}$) and polydiallyldimethylammonium chloride ($M_r \approx 3.0 \cdot 10^5$, $K_{\text{sel}}=1.0 \cdot 10^{-2}$), to inorganic (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $K_{\text{sel}}=3.0 \cdot 10^{-3}$) and an organic components (urea, oxalic acid, succinic acid, citric acid and glucose, $K_{\text{sel}}=3.0 \cdot 10^{-2}$) of biofluid. The performance of the engineered sensors: pH range 4-6, response time 1-2 min, conditioning for 24 ours, lifetime – 12 month). Determination of the PVP contain are conducted in model diluted solutions of biofluid (urine, $S_f=0/08$) and sewage of pharmaceutical enterprise, $S_f=0.03$.

Ключевые слова: органический реагент, поливинилпирролидон, тройной металлополимерный комплекс, ассоциат, потенциометрический сенсор

Keywords: organic reagent, polyvinylpyrrolidone, triple metal - polymer complex, associate, potentiometric sensor

Разработка экспрессных методик определения содержания катионных полиэлектролитов (ПЭ) в промышленных, медицинских объектах и объектах окружающей среды относится к одной из наиболее сложных проблем аналитической химии [1-3]. Содержание катионных ПЭ в растворах определяют коллоидным титрованием [4-7], в основе которого лежит противоионная ассоциация с образованием интерполимерного комплекса с пределом обнаружения ПЭ более $5 \cdot 10^{-4}$ М [8,9]. Для индикации конечной точки титрования используют метакроматические, флуоресцентные индикаторы или определение

проводят в присутствии соразворенного компонента – маркера. Использование в качестве детектора ИСЭ, обратимого к соразворенному компоненту [10-12], позволяет снизить предел обнаружения полиионов до $2 \cdot 10^{-5}$ М при погрешности измерения 8%. Описаны методики определения ПЭ вольтамперометрическим титрованием с электродами, модифицированными самоорганизующимися монослоями липоевой кислоты и маркерами ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ или $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$) [9]. Наиболее чувствительными методами определения катионных ПЭ являются кинетические [13] (предел обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ –

$1 \cdot 10^{-7}$ М) и спектрофотометрические методы [1,2,14,15]. В последнем случае ассоциат (полиэлектролит – анионный органический реагент) как аналитическая форма позволяют определять ПЭ на уровне ПДК [1,2,14,15]. Однако, в системах наряду с ассоциатом, формируются различные по составу агрегаты (органический реагент – ПЭ) [1], что увеличивает погрешность определения ПЭ до 15%.

Предложено прямое определение водорастворимых полимеров с использованием полимер – селективных сенсоров [16-20]. Разработаны сенсоры для определения низкомолекулярных фракций поливинилпирролидона (ПВПД) в интервале

концентраций $1,0 \cdot (10^{-4} - 10^1)$ г/л. Однако, корректное детектирование ПВПД возможно только при введении в определяемый раствор оптимального количества хлоридов (нитратов) натрия (калия) [16,17]. Их учет не всегда возможен при анализе биоматериалов и фармакологических препаратов. До настоящего времени остается открытым вопрос определения высокомолекулярных фракций ПВПД в биожидкостях, лекарственных субстанциях и формах. Цель нашей работы - разработка потенциометрических сенсоров, обратимых к высокомолекулярным фракциям полимера неионогенной природы ПВПД ($M_r \approx 3.6 \cdot 10^5$).

Таблица 1. Условия синтеза ЭАВ для поливинилпирролидоновых сенсоров

ЭАВ	$m_{\text{красителя, г}}$	$C_{\text{ПВПД, М}}$	$V_{\text{ПВПД, мл}}$	$C_{\text{Ме, М}}$	$V_{\text{Ме, мл}}$	Соотношение* компонентов R:ПВПД : (Ме)	$pH_{\text{опт}}$
КФ-ПВПД	0.4100	10^{-4}	1.0	-	-	10:1	2.5
МК-ПВПД	0.2900	10^{-2}	0.8	-	-	5:1	6.0
СТ-ПВПД	0.3500	10^{-3}	1.0	-	-	1:1	4.0
ФФ-ПВПД-Cu(II)	0.5760	10^{-4}	3.0	10^{-4}	9.0	6:1:(3)	9.0
ФФ-ПВПД-Sn(II)	0.5760	10^{-4}	4.5	10^{-4}	9.0	4:1:(2)	5.5
ФФ-ПВПД-U(VI)	0.5760	10^{-4}	4.5	10^{-4}	9.0	4:1:(2)	9.0

*Примечание: приведенное соотношение компонентов для ЭАВ отвечает максимальному выходу ассоциата (ТМПК)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования Электродно-активные вещества (ЭАВ) тройные металлополимерные комплексы (ТМПК): {фенилфлуорон-ПВПД}_{ас} · Meⁿ⁺, где Meⁿ⁺: Cu²⁺; Sn²⁺; UO₂²⁺ и ассоциаты ПВПД - катионный краситель (кристаллический фиолетовый(КФ), сафранин Т(СТ) и метиловый красный(МК)) синтезированы в соответствии с методиками [18, 21-24]. Выбранные ЭАВ растворимы в эфирах фталевой кислоты, в том числе и дибутилфталате (ДБФ), что обеспечивает их гомогенность в поливинилхлоридной (ПВХ) матрице. Размеры частицы ПВПД ($M_r \approx 3.6 \cdot 10^5$), составляющие 33.6 нм [25], обуславливают растворимость ЭАВ, наличие активных функциональных групп органических красителей позволяет предположить их способность имплантироваться в структурные вакансии, образованные ПВХ и пластификатором [26].

Методика синтеза ЭАВ. Для синтеза ЭАВ (ТМПК и ассоциатов) использовали ПВПД фирмы BASF (Германия) с $M_r \approx 3.6 \cdot 10^5$.

ЭАВ получали сливанием водных растворов органических реагентов и ПВПД (для ТМПК дополнительно вводили соли соответствующих ионов металлов) в оптимальных соотношениях, которые найдены спектрофотометрически (табл. 1). Оптимальное значение кислотности среды устанавливали добавлением 1 М растворов H₂SO₄ или NaOH, соответственно. Полученные ассоциаты (ТМПК) переносили в

чашку Петри и оставляли на 3 суток для испарения растворителя. Синтезированные ЭАВ плохо растворимы в воде, хорошо - в дибутилфталате. Пластифицированные пленочные мембраны готовили по методике [27], растворяя навеску поливинилхлорида (ПВХ, марки «С-70») в циклогексаноне. В полученную массу добавляли ЭАВ, растворенное в ДБФ (х.ч.). Тщательно перемешанная при температуре 50-60⁰С смесь после испарения циклогексанона превращалась в эластичную мембрану с соотношением компонентов: 0.5% ЭАВ; 51.0% пластификатора(ДБФ) и 48.5% ПВХ. Из мембраны ЭАВ не вымываются 0.1 М растворами кислот, щелочей и водой. Возможно, дополнительным фактором удерживания компонентов в мембране является образование пространственной полимерной сетки за счет межмолекулярных сшивок ПВПД, происходящее при нагревании ЭАВ. Аналогичный эффект наблюдался в работах[28,29] при нагревании полимерно-солевых композиций на основе ПВПД. Электрод изготавливали приклеиванием диска мембраны к торцу трубки из ПВХ и выдерживали в растворе высокомолекулярного ПВПД ($C=10^{-6}$ М). Для синтеза мембран выбран оптимальный состав по [17]. К особенностям мембран на основе ПВПД относится образование ион-проницаемых каналов [30,31], которые содержат амидные группы, способные к образованию водородных связей с молекулами воды, что обеспечивает селективную проницаемость компонентов.

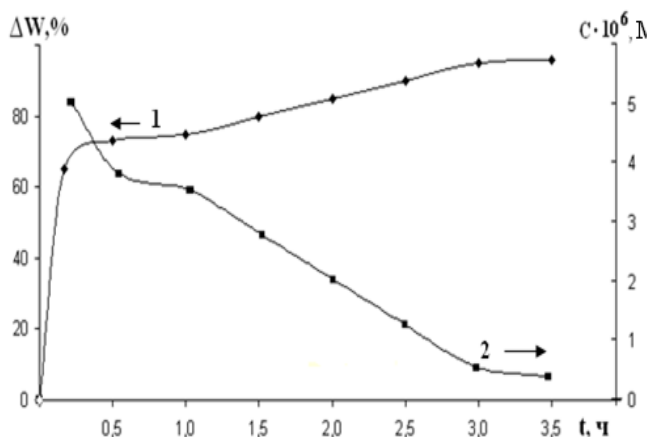


Рис.1. Влагопоглощение полимерной мембраны $\Delta W, \%$ (1) в зависимости от времени контакта с бидистиллированной водой и изменение концентрации ПВПД в рабочем растворе при кондиционировании изготовленных сенсоров (2).

Аналогичный эффект наблюдается и для пленочной мембраны из ПВХ с добавками ЭАВ. Полимерная матрица поглощает как воду ($\Delta W, \%$), так и ПВПД (С, М). При контакте пленочной мембраны с водным раствором поглощение воды в течение 10 минут составляет 70 % (рис. 1). Массы мембран 1.005 г (1), 1.003 г (2); $C(\text{ПВПД})=10^{-3}$ М, объем пробы: 15 мл. При

кондиционировании мембраны в течение того же промежутка времени в растворе ПВПД концентрация полимера уменьшается от $1.5 \cdot 10^{-5}$ М до $6.0 \cdot 10^{-7}$ М. Наблюдаемый эффект позволяет предположить, что распределенные в матричном полимере ЭАВ образуют каналы и карбонильные группы ПВПД выступают в качестве мостиков для перескока молекул воды в глубину канала.

Для определения влагопоглощения использовали методику по [32], концентрации ПВПД – по [33]. Для оценки структуры полимерной матрицы и распределения ЭАВ в ней исследована морфология поверхности ПВХ - мембран в отраженном и проходящем свете (рис. 2,3). При определении ПЭ важным является то, что полимерные пленки – матрицы обладают пористостью, которая обуславливает проникновение через мембрану частиц определенного размера. Синтезированные мембраны имеют области зарождения кристаллов, возникают механические напряжения, частицы ЭАВ размещаются вдоль участков с наибольшими напряжениями [27].

ТМПК и ассоциаты способствуют макроскопическому фазовому разделению в гетерогенной области с выпадением в осадок гелей и формированию в мембранах полостей.

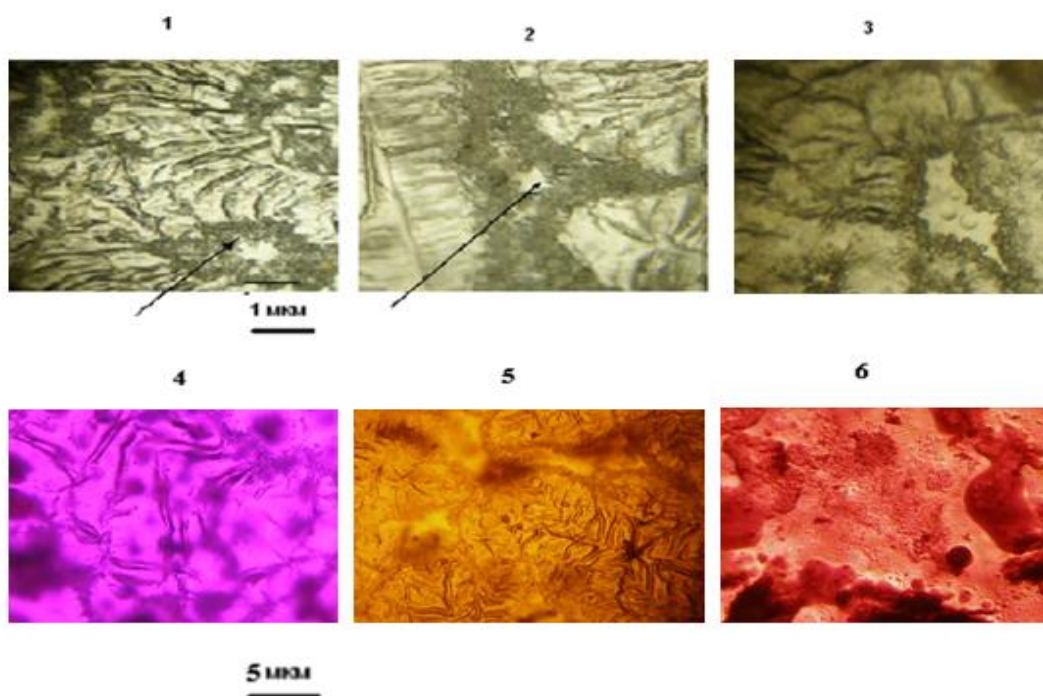


Рис. 2. Морфология поверхности ($\times 200$) ПВХ – мембран для потенциометрических сенсоров с ЭАВ: 1 – {ФФ - ПВПД}_{ас} · Cu (II), 2 - {ФФ - ПВПД}_{ас} · U (VI), 3 - {ФФ - ПВПД}_{ас} · Sn (II), 4 – {КФ – ПВПД}_{ас}; 5 – {МК – ПВПД}_{ас}; 6 – {СТ – ПВПД}_{ас}.

Примечание. Стрелками указаны поры в мембранах. Съемки микрофотографий поверхности мембран проводили с помощью электронного микроскопа, используя цифровой фотоаппарат марки «Olimpus»(в проходящем свете).

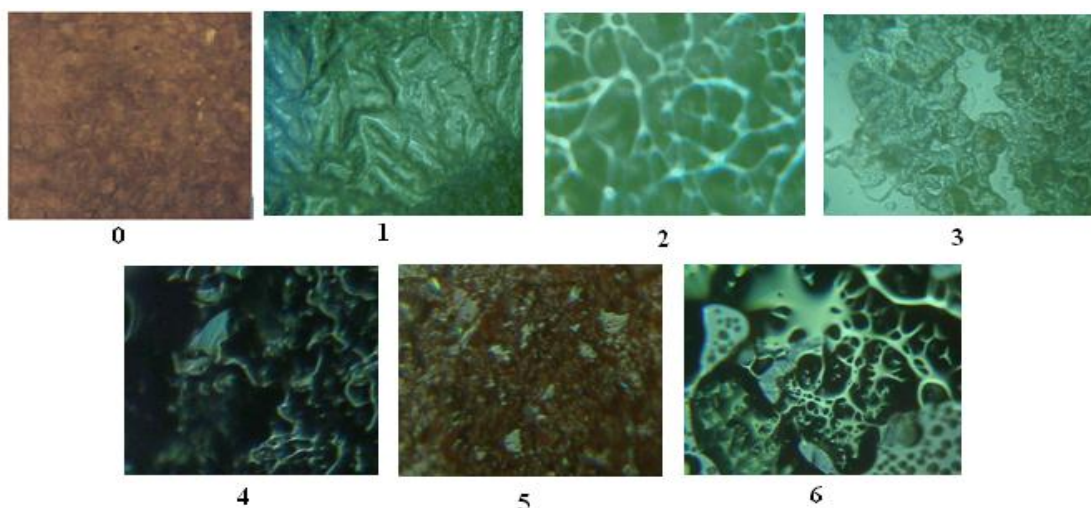


Рис. 3. Морфология поверхности (x200) ПВХ – мембран для потенциометрических сенсоров с ЭАВ: 0 – без ЭАВ; 1 - {ФФ - ПВПД}_{ас} · Cu (II), 2 - {ФФ - ПВПД}_{ас} · U (VI), 3 - {ФФ - ПВПД}_{ас} · Sn (II), 4 – {КФ – ПВПД}_{ас}; 5 – {МК – ПВПД}_{ас}; 6 – {СТ – ПВПД}_{ас}.

Примечание. Съёмки микрофотографий поверхности мембран проводили с помощью электронного микроскопа, используя цифровой фотоаппарат марки «Olimpus» (в отраженном свете).

Введение ЭАВ в ПВХ - матрицу приводит к изменению текстуры матрицы мембраны (рис.3) [32], образуются межмолекулярные связи (сшивки) и формируются поры (каналы) в слое (рис. 3). Сшивка между цепями полимера закрепляет их геометрический размер: создается жесткий каркас (рис. 3), локальные перемещения звеньев отсутствуют [30]. Мембраны характеризуются неровной поверхностью типа «кряж-долина» (рис.3), что влияет на распределение компонентов вблизи «входов» в каналы. Неравномерность распределение компонентов системы между собой и вдоль макромолекулы полимера установлена в [35,36].

Морфология поверхности ПВХ – мембран, синтезированных с использованием ассоциатов катионных красителей с ПВПД, подобна морфологии поверхности мембран, синтезированных на основе мицеллярных агрегатов красителей с поверхностно-активными веществами разной природы [37 – 40].

Функциональные свойства синтезированных мембран охарактеризованы в соответствии с размерами пор в них. Найденный по микрофотографиям средний размер пор мембран составляет 1.5 – 5.0 мкм (рис. 2, рис. 3), что позволяет отнести их микрофильтрационным [41] и предположить возможность транспорта через поры мембраны макромолекул ПВПД, размер которых по разным литературным данным составляет от 50 нм [42] до 93 нм [25].

Неассоциированные макромолекулы ПВПД имеют радиус в интервале 3.2-3.7 нм [25]. Таким образом, исследования морфологии поверхности синтезированных мембран подтвердили возможность транспорта макромолекул ПВПД через поры синтезированных мембран. Для оценки стабильности, чувствительности и

селективности разработанных сенсоров к определяемому компоненту использовали индивидуальные растворы ПВПД ($M_r \approx 3.6 \cdot 10^5$ и $4.0 \cdot 10^4$) концентраций от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-11}$ М и раствор ВПК – 402 (ТУ 6-05-2009-86) с концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ М в пересчете на основной компонент – полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ, $M_r \approx 3.0 \cdot 10^5$). Водные растворы мочевины, глюкозы, янтарной, лимонной, винной и щавелевой кислот готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде.

Для определения влияния добавок неорганических ионов на электроаналитические характеристики разработанных сенсоров использовали 0,1 М растворы электролитов NaCl (KCl, NaNO₃, KNO₃).

Оборудование и методика эксперимента

Перед началом измерений мембрану выдерживали (кондиционировали) в течение 1,5–3.0 ч в растворе ПВПД ($C(\text{ПВПД})=1.0 \cdot 10^{-6}$ М), после чего проводили измерения методом прямой потенциометрии на иономере/pH-метре ЭВ-74, ошибка ± 5 мВ. Внутренний электрод - роданидсеребряный электрод с платиновым отводом марки ЭМ-SCN-01, заполненный раствором ПВПД ($C = 1 \cdot 10^{-6}$ М с добавлением 2 капель 0.1 М KSCN). Внешний электрод хлорид-серебряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ (Россия), заполненный насыщенным раствором калий хлорида. Электрохимические свойства приготовленных мембран изучали путем измерения ЭДС гальванической цепи с переносом (схема) [20]. Значение pH контролировали с помощью иономера ЭВ - 74 с индикаторным стеклянным электродом марки ЭСП - 6307 и хлоридсеребряным электродом сравнения марки ЭВЛ - 1 МЗ.

Оптические характеристики исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре SPECORD M 40. Методом смешанных и отдельных растворов определены коэффициенты селективности для изготовленных потенциометрических сенсоров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электродные характеристики разработанных потенциометрических сенсоров на основе ассоциатов органических реагентов с ПВПД

Электродные характеристики потенциометрических сенсоров изучали в интервале концентраций полимера $1.0 \cdot 10^{-3} \div 1.0 \cdot 10^{-11}$ М. Установлено, что линейный диапазон электродных функций составляет 4–7 pC, крутизна электродной функции не превышала 15 мВ/pC. Для поливинилпирролидон-селективных электродов с ЭАВ на основе ассоциатов $\{СТ \cdot ПВПД\}_{ас.}$, $\{МК \cdot ПВПД\}_{ас.}$, $\{КФ \cdot ПВПД\}_{ас.}$ ($M_{г\text{ПВПД}} \approx 3.6 \cdot 10^5$) были исследованы электродные функции в водных и на фоне 0.1 М растворов электролитов KCl, NaCl, NaNO₃, KNO₃. Введение электролитов ухудшает отклик

сенсоров вплоть до полной потери селективности.

Методом смешанных растворов установлено, что высокомолекулярный ПВПД ($M_r \approx 3.6 \cdot 10^5$) возможно определять в присутствии того же полимера с $M_r = 4.0 \cdot 10^4$ (табл. 2). Присутствие ПДАДМАХ ($M_r \approx 3.0 \cdot 10^5$) в анализируемом растворе затрудняет определение высокомолекулярных фракций ПВПД, определение становится возможным только с помощью сенсора с ЭАВ: КФ-ПВПД или ТМПК.

Электродные характеристики разработанных потенциометрических сенсоров на основе ТМПК

Поиск новых супрамолекулярных ансамблей из двух и более компонентов в фазе мембраны способствует избирательному переносу молекул и актуален при создании новых электрохимических сенсоров [48]. Изучены электродноаналитические свойства сенсоров на основе ТМПК в растворах высокомолекулярного ПВПД от времени кондиционирования (табл. 3).

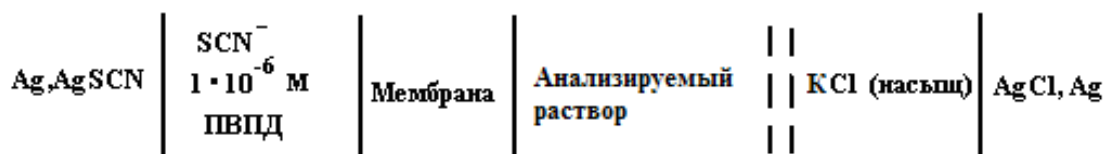


Таблица 2. Значения коэффициентов селективности изготовленных потенциометрических сенсоров

Мешающий Компонент ЭАВ	Коэффициенты селективности. $\log_{10} K^{\text{пот}}$	
	ПВПД ($M_r, 4.0 \cdot 10^4$). $1.0 \cdot 10^{-7}$ М	ПДАДМАХ $1.0 \cdot 10^{-7}$ М
КФ – ПВПД	-1.7	-2.0
МК – ПВПД	-2.0	-
СТ – ПВПД	-2.0	-0.25
Мешающий компонент ЭАВ	ПВПД ($M_r, 4.0 \cdot 10^4$). $1.0 \cdot 10^{-5}$ М	
ФФ-ПВПД- Cu(II)	-1.0	-2.0
ФФ-ПВПД-Sn(II)	-2.0	-2.0
ФФ-ПВПД-U(VI)	-2.0	-2.0

Таблица 3. Электроаналитические характеристики потенциометрических сенсоров для определения ПВПД ($M_{г\text{ПВПД}} = 3.6 \cdot 10^5$)

Система	Время кондиционирования мембраны					
	-		24 часа		72 часа	
	S, мВ	pC*	S, мВ	pC*	S, мВ	pC*
Cu (II) – ПВПД - ФФ	25	4-6	26	5-7	20	4-7
U (VI) – ПВПД – ФФ	25	3-7	23	4-7	30	4-6
Sn (II) – ПВПД – ФФ	16	3-6	22	4-7	28	4-7

*Примечание. Определение концентрации ПВПД в г/л

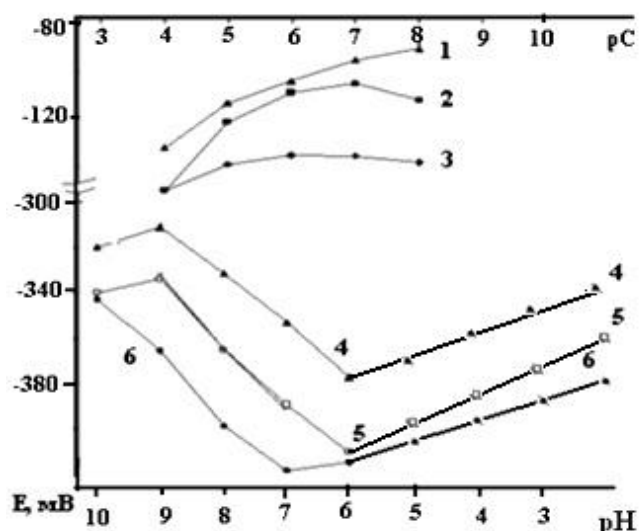


Рис. 4 Потенциометрический отклик ПВХ – мембран с ЭАВ (время кондиционирования, t , ч): 1- $\{КФ\text{-}ПВПД\}_{ac}$ (24); 2- $\{МЧ\text{-}ПВПД\}_{ac}$ (24); 3- $\{СТ\text{-}ПВПД\}_{ac}$ (24); 4- $\{ФФ\text{-}ПВПД\}_{ac}\cdot Cu(II)$ (24); и 5- $\{ФФ\text{-}ПВПД\}_{ac}\cdot Sn(II)$ (72); 6- $\{ФФ\text{-}ПВПД\}_{ac}\cdot U(VI)$ (72) от концентрации ПВПД (pC) и изменение кислотности среды рабочего раствора после измерения (pH).

Для поливинилпирролидон – селективных электродов на основе таких ТМПК, как $\{ФФ\text{-}ПВПД\}_{ac}\cdot Sn(II)$, $\{ФФ\text{-}ПВПД\}_{ac}\cdot U(VI)$ и $\{ФФ\text{-}ПВПД\}_{ac}\cdot Cu(II)$ наблюдается линейная зависимость потенциала от концентрации ПВПД в водном растворе: крутизна электродной функции составляет 26-30 мВ/рС и рабочий диапазон 4–7 рС.

Сравнение основных электродных характеристик сенсоров на основе ассоциатов и ТМПК

Проведен сравнительный анализ электродных характеристик разработанных потенциометрических сенсоров с ЭАВ на основе ассоциатов и ТМПК (рис.4). Наклон электродной функции для ПВПД – сенсоров на основе ТМПК выше, чем в случае ассоциатов, в то время как интервал линейности электродной функции шире для последних в среднем на 1 – 2 декады. Достаточно селективное определение высокомолекулярных фракций ПВПД в присутствии его средномолекулярных фракций ($M_r \approx 4.0 \cdot 10^4$) и ПДАМАХ ($M_r \approx 3.0 \cdot 10^5$) возможно при использовании потенциометрических сенсоров на основе как ассоциатов, так и ТМПК. Время отклика сенсоров с ЭАВ: ТМПК ниже приблизительно на 30–40%. Интервал линейности электродной функции остается неизменным, а крутизна электродной функции потенциометрических сенсоров на основе ассоциатов понижается на 5%, что, по-видимому, связано с вымыванием ЭАВ из фазы мембраны после 100 измерений. Хранение

синтезированных мембран в эксикаторе в течение 12 месяцев показало, что наклон электродной функции для сенсоров с ЭАВ: ТМПК изменяется на 0.6 единиц рС, на основе ассоциатов – на 1.5 единицы рС.

При введении неорганических электролитов в концентрации 0.1 М в анализируемый раствор отклик сенсора на основе ЭАВ: СТ-ПВПД; КФ-ПВПД; МК-ПВПД ухудшается (наблюдается снижение крутизны электродной функции до 8-10 мВ/рС) в отличие от мембран с ЭАВ: анионный краситель-ПВПД в соответствии с [16]. При использовании мембран на основе ЭАВ: ФФ-ПВПД- $Cu(II)$, ФФ-ПВПД- $Sn(II)$, ФФ-ПВПД- $U(VI)$ в присутствии неорганических электролитов (0.1 М) значение крутизны электродной функции не изменяется.

Определены коэффициенты селективности $K_{сел}$ сенсоров к неорганическим и органическим компонентам биожидкости - мочи. Для мембраны на основе ЭАВ: $U(VI)$ -ФФ-ПВПД $K_{сел}$ составляют (мешающий компонент): $6.7 \cdot 10^{-4}$ (Na^+ , K^+ , Cl^-); $6.0 \cdot 10^{-3}$ (SO_4^{2-} , мочевины); $3.0 \cdot 10^{-3}$ (PO_4^{3-}); $6.3 \cdot 10^{-3}$ (Mg^{2+}); $3.0 \cdot 10^{-2}$ (щавелевая кислота); $6.0 \cdot 10^{-2}$ (янтарная кислота); $6.1 \cdot 10^{-2}$ (NH_4^+); $8.0 \cdot 10^{-2}$ (глюкоза); $6.0 \cdot 10^{-1}$ (лимонная кислота). Для мембраны на основе ЭАВ: КФ-ПВПД $K_{сел}$ составляют (мешающий компонент): $1.0 \cdot 10^{-4}$ (глюкоза, янтарная, лимонная, щавелевая кислоты); $1.1 \cdot 10^{-3}$ (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NH_4^+); $3.1 \cdot 10^{-3}$ (Mg^{2+}); $1.1 \cdot 10^{-2}$ (K^+); $1.0 \cdot 10^{-1}$ (мочевина).

Аналитический отклик стабилен для разработанных сенсоров при изменении рН раствора пробы в интервале рН 4.0-6.0.

рН среды при установлении стабильности аналитического отклика сенсоров создавали двумя способами: 1) с помощью универсальной буферной смеси; 2) естественно установившиеся рН при приготовлении пробы (рН 5.5–6.0). Результаты определений коррелируют.

Для потенциометрических сенсоров с ЭАВ: катионный краситель-ПВПД и ТМПК характерно то, что электродная функция меняет знак на противоположный при концентрации внешнего раствора полимера меньше, чем $1 \cdot 10^{-6}$ М (рис.4).

После проведения измерений зафиксировано изменение кислотности среды внешнего раствора ПВПД. Для более концентрированных растворов $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М зафиксировано рН 8-10, в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ М – рН 7, тогда как при $C < 1 \cdot 10^{-7}$ М естественным образом устанавливается рН 2-6 (рис.4).

Катионная электродная функция для растворов полимера в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ М, возможно, обусловлена транспортом положительно заряженных кластеров, состоящих из ассоциатов воды и гидратированных макромолекул ПВПД, во внутренний раствор (рис.5 а), при этом избыток OH^- -ионов обуславливает щелочную среду внешнего раствора. Для водных растворов полимера при $C < 1 \cdot 10^{-7}$ М характерна анионная

электродная функция вследствие транспорта кластеров ПВПД – H₂O в обратном направлении, то есть из внутреннего раствора во внешний (рис. 5 б).

Сенсоры с ЭАВ: КФ-ПВПД и ФФ-ПВПД-U(VI), исходя из коэффициентов селективности к полимерам, органическим и неорганическим компонентам мочи, могут быть использованы для определения ПВПД как в сточных водах фармацевтического цеха, так и в образцах биожидкости – мочи.

Определение содержания ПВПД в модельных растворах методами градуировочного графика и сравнения со стандартом

Для получения электродной функции разработанных сенсоров измеряли потенциал водных растворов ПВПД ($M_{г,ПВПД} \approx 3.6 \cdot 10^5$). Готовили серию стандартных растворов ПВПД с концентрациями $1 \cdot (10^{-3} - 10^{-11})$ М. Измерения проводили с внутренним раствором ПВПД концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ М.

Таблица 4. Результаты определения ПВПД (n=3, P=0,95)

Введено С, г/л	Найдено С, г/л	(С±Δ), г/л	S _r
Модельные растворы ПВПД, мембрана с ЭАВ: КФ-ПВПД			
1.44	1.44; 1.44; 1.55	1.48±0.14	0.04
$3.60 \cdot 10^{-3}$	$(3.60; 3.96; 3.96) \cdot 10^{-3}$	$(3.96 \pm 0.36) \cdot 10^{-3}$	0.05
Моча. мембрана с ЭАВ: ФФ - ПВПД -U (VI)			
$5.00 \cdot 10^{-7}$	$(5.10; 5.40; 5.20) \cdot 10^{-7}$	$(5.20 \pm 0.40) \cdot 10^{-7}$	0.02
$5.00 \cdot 10^{-6}$	$(5.02; 5.07; 5.04) \cdot 10^{-6}$	$(5.04 \pm 0.06) \cdot 10^{-6}$	0.03
Сточные воды фармацевтического производства, мембрана с ЭАВ: КФ-ПВПД			
-	$(1.60; 1.20; 1.40) \cdot 10^{-4}$	$(1.40 \pm 0.50) \cdot 10^{-4}$	0.14
$1.00 \cdot 10^{-4}$	$(2.50; 2.20; 2.60) \cdot 10^{-4}$	$(2.40 \pm 0.50) \cdot 10^{-4}$	0.08
$2.00 \cdot 10^{-4}$	$(3.10; 3.30; 3.60) \cdot 10^{-4}$	$(3.30 \pm 0.60) \cdot 10^{-4}$	0.08

Таблица 5. Результаты определения содержания ПВПД в сточных водах фармацевтического производства, n=3, P=0.95

Потенциометрия		Спектрофотометрия [33]	
Найдено ($X_{ср} \pm \Delta$) · 10 ³ , г/л	S _r	Найдено ($X_{ср} \pm \Delta$) · 10 ³ , г/л	S _r
0.34±0.02	0.08	0.32±0.02	0.08

Значение pH определяли до и после измерения потенциалов, для установления рабочего концентрационного интервала.

Определение содержания ПВПД в модельных растворах проводили методом «введено – найдено». Данные приведены в таблице 4.

Определение содержания ПВПД в модельных растворах биожидкостей

Моча. Исследования проводили на модельных растворах. Для этого в колбу на 50 мл вносили 1

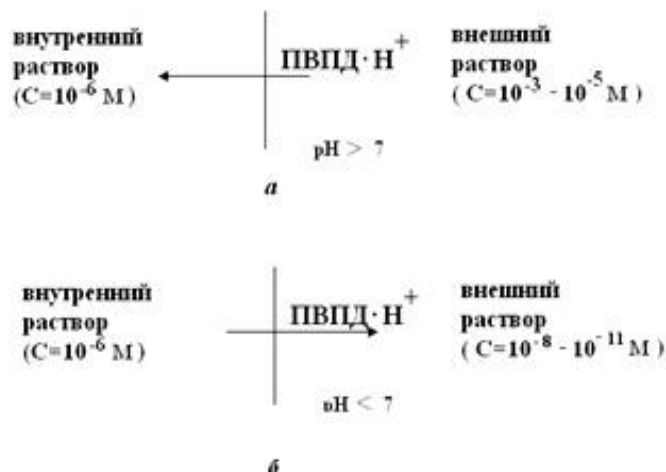


Рис. 5. Схематическое изображение механизма функционирования синтезированных ПВПД - сенсоров: а – катионная ЭФ ($10^{-3} - 10^{-5}$ М); б – анионная ЭФ ($10^{-8} - 10^{-11}$ М).

мл мочи и доводили до метки бидистиллированной водой. Аликвоты раствора объемом по 0,1 мл переносили в колбы на 25 мл, добавляли модельный раствор высокомолекулярного ПВПД и доводили до метки бидистиллированной водой, измеряли потенциалы полученных растворов.

Концентрацию высокомолекулярных фракций ПВПД в моче можно рассчитать по уравнению: $E = -22.9 \cdot C - 218.6$ ($R^2 = 0.9977$) (табл. 4). Разбавление мочи проводят для нивелирования

влияния на потенциометрический отклик неорганических солей и мочевины, присутствующих в биожидкости, состав которой зависит от индивидуальных особенностей организма. Значение pH определяли до и после измерения потенциалов, для установления рабочего концентрационного интервала.

Трудность анализа биожидкостей состоит в том, что необходима длительная и сложная пробоподготовка. В присутствии белка результаты определения ПВПД завышены, а предварительное отделение белка приводит к частичному осаждению ПВПД и, следовательно, занижению результатов [44]. Методика определения ПВПД проводилась без дополнительного отделения белка от мочи.

Градуировочный график для определения концентрации ПВПД получали двумя способами: 1) используя водные растворы ПВПД, приготовленные последовательным разбавлением; 2) внося различные добавки ПВПД, к постоянному количеству пробы мочи. Основные электродно-химические характеристики (крутизна электродной функции, интервал линейности, время отклика) при этом не изменялись.

Определение содержания ПВПД в сточных водах фармацевтического производства

В колбу на 50 мл вносили 5 мл сточной воды, которая содержит высокомолекулярный ПВПД, и доводили до метки бидистиллированной водой. В колбы на 25 мл отбирали аликвоту 2.5 мл и разбавляли бидистиллированной водой до метки. Концентрацию ПВПД определяли методом

добавок. В колбы вносили 0.25; 0.50 мл ПВПД концентрацией $2.8 \cdot 10^{-8}$ М. Концентрацию высокомолекулярных фракций ПВПД в сточных водах фармацевтического производства можно рассчитать по уравнению: $E = 15.2 \cdot C - 194.5$ ($R^2 = 0.9975$) (табл. 4). Определение содержания ПВПД было проведено независимым методом. Результаты приведены в таблице 5.

ВЫВОДЫ

Синтезирован ряд электродно-активных веществ на основе ассоциатов ПВПД ($M_{r, \text{ПВПД}} \approx 36 \cdot 10^5$) – органический реагент (кристаллический фиолетовый, метиловый красный водорастворимый и сафранин Т) и ТМПК {ФФ·ПВПД}_{ac} ион металла. Разработаны сенсоры с потенциометрической регистрацией сигнала, в которых в качестве ЭАВ использованы ассоциаты органический реагент – ПВПД и ТМПК: {ФФ·ПВПД}_{ac} ион металла. Наилучшие электрохимические характеристики имеют сенсоры на основе ТМПК. Определены коэффициенты селективности для изготовленных потенциометрических сенсоров относительно ПВПД ($M_r \approx 4,0 \cdot 10^4$) и ПДАДМАХ ($M_r \approx 3,0 \cdot 10^5$). Оптимальные характеристики получены для сенсора на основе ассоциата {КФ·ПВПД}_{ac}.

Проведено определение содержания ПВПД в модельных растворах, растворах биожидкости (мочи) и сточных водах фармацевтического производства с использованием изготовленных потенциометрических сенсоров. Показана возможность определения высокомолекулярных фракций ПВПД в моче без отделения белка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.О. Аналитическая химия полиэлектролитов. Д.: Изд-во ДНУ, 2012. 224 с.
2. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Оптические методы определения катионных флокулянтов и поверхностно-активных веществ в водах. *Заводск. лаборатория*. 2004, (14), С. 3-9.
3. Masadome T., Imato T. Use of marker ion and cationic surfactant plastic membrane electrode for potentiometric titration of cationic polyelectrolytes. *Talanta*. 2003, 60 (4), 663-668.
4. Kenyu K., Kayoko T., Nobuhiko I. Use of 8-anilino-1-naphthalene sulfonate as a fluorescent indicator in colloid titrations. *Bunseki Kagaku*. 1974, 23 (9), 1082-1086.
5. K. Tei, M. Sawada A turbidimetric method for colloid titrations. *Analytica Chimica Acta*. 1977, 89 (2), 383-389.
6. T. Massadome, T. Imato Flow injection analysis of cationic and anionic polyelectrolytes using surfactant-selective electrode detector. *J. Flow Injection Anal.* 2003, 20 (2), 211–214.
7. T. Hattori, M. Kato Flow-through ion-sensor for sensing of anionic polyelectrolyte using a plasticized poly(vinyl chloride) membrane doped with tetradecyldimethylbenzylammonium chloride. *Analytical Sciences*. 1995, 11, 285–287.
8. Kam S., Gregory J. Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration. *Colloids. Surf. A*. 1999, 159 (1), 165-179.
9. Terayama H. Method of colloid titration (a new titration between polymer ions). *J. Polymer Sci.* 1952, 8 (2), 243-253.
10. Masadome T., Asano Y. Flow injection determination of cationic polyelectrolytes using a tetraphenylborate-selective electrode detector. *Japan Soc. Analyt. Chem.* 1999, 48 (5), 515-518.
11. Masadome T., Yamagishi Y., Takano M., Hattori T. Potentiometric titration of polyhexamethylene biguanide hydrochloride with potassium poly(vinyl sulfate) solution using a cationic surfactant-selective electrode. *Anal. Sci.* 2008, 24 (3), 415-418.
13. Козел С.В., Скосырская Е.К., Беклемишев М.К. Кинетические методы определения водорастворимых полимеров. *Журн. аналит. химии*. 2008, 63 (7), 760–767.
14. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Влияние катионов металлов на определение полимерных флокулянтов с применением трифенилметановых красителей. *Журн. аналит. химии*. 2006, 61 (5), 506-512.

15. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Использование трифенилметановых красителей для спектрофотометрического определения полимерных флокулянтов в водных растворах. *Журн. аналит. химии*. 2005, 60 (3), 278-283.
16. Чмиленко Ф.А., Коробова И.В., Микуленко О.В. Потенциометрические сенсоры для определения водорастворимых полиэлектролитов. *Журн. аналит. химии*. 2008, 63 (6), 645-650.
17. Chmilenko F.A., Korobova I.V., Gurtovaya O.V., Chmilenko T.S. Potentiometric membrane sensors for polyvinylpyrrolidone determination. *Talanta*. 2009, 78 (4-5), 1259 - 1265.
18. Чмиленко Ф.О., Маторина К.В., Коробова И.В., Чмиленко Т.С. Іонметричне визначення високомолекулярного полівинілпіролідону. *Вопросы хим. и хим. тех.* 2009, (2), 91-95.
19. Пат. 5754/1 Україна, G01N27/44; G01N31/16. Спосіб кількісного визначення полисульфону N,N – диметил - N,N – діалліламоній хлориду/ Ткач В.І., Головей О.П. – №2003109620; Заявл. 27.10.2003; Опубл. 23.03.2004, Бюл. №6. – 10 с.
20. Пат. 5753/1 Україна, G01N27/40. Склад мембрани іонселективного електрода для визначення N,N – диметил - N,N – діалліламоній хлориду/ Ткач В.І., Головей О.П. – №2003109621; Заявл. 27.10.2003; Опубл. 23.03.2004, Бюл. №6. – 8 с.
21. Чмиленко Ф.А., Чмиленко Т.С., Маторина Е.В., Микуленко О.В. Спектрофотометрическое определение меди (II) в воде с фенилфлуороном в присутствии поливинилпирролидона и неорганических электролитов. *Химия и технология воды*. 2007, 29 (3), 254-261.
22. Чмиленко Ф.О., Чмиленко Т.С., Маторина К.В., Микуленко О.В. Комплексоутворення феніл-флуороноу, модифікованого полівинілпіролідом, з іонами Купруму (II) у присутності сульфату натрію. *Вопросы хим. и хим. тех.* 2006, (3), 8-11.
23. Чмиленко Ф.О., Микуленко О.В., Маторина К.В., Чмиленко Т.С. Вплив електролітів на системи на основі фенілфлуороноу, полівинілпіролідону та іонів Стануму (II). *Вопросы хим. и хим. тех.* 2007, (6), 30-35.
24. Чмиленко Т.С., Маторина К.В., Микуленко О.В., Чмиленко Т.С. Взаємодія фенілфлуороноу з іонами урану (VI) у організованому середовищі на основі полівинілпіролідону та електролітів. *Методи та об'єкти хімічного аналізу*. 2008, 3 (2), 185-191.
25. Baritaki S., Baritaki S., Tzanakakis G. N., Alifragis J., Zafiroopoulos A., Tashmukhamedov R. I., Tsatsakis A., Shtilman M. I., Rizos A. K., Krambovitis E. Light scattering and *in vitro* biocompatibility studies of poly(vinyl pyrrolidone) derivatives with amino-acid-dependent groups. *J. Biomed. Mater. Res.* 2002, 63, (3), 830-837.
26. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. *Дніпропетровськ: Видавництво ДДУ*, 1995. 195 с.
27. Камман К. Работа с ионселективными электродами. *М.: Мир*, 1980. 283 с.
28. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Е.Л. Герасимова Электрохимические и электрофизические характеристики полимерно-солевых композиций на основе поливинилового спирта и гептамолибдата аммония. *Журн. неорг. химии*. 2005, 50 (3), 483 - 488.
29. Крюков А.И., Шерстюк В.П., Дилунг И.И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. *Киев: Наук. думка*, 1982. 240 с.
30. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. *М.: Наука*, 1998. 252 с.
31. Кирш Ю.Э., Смирнов С.А., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф. Карбоцепные перфторированные сополимеры с функциональными группами и катионообменные мембраны на их основе: синтез, структура и свойства. *Успехи химии*. 1990, 59 (6), 970-994.
32. Герасименко К.О., Черваков О.В., Кобельчук Ю.М. Пленочные сульфокислотные полиамиды, армированные микропористыми сепараторами. *Вопр. хим. и хим. технологии*. 2009, (2), 68-71.
33. Чмиленко Ф.А., Харун М.В., Чмиленко Т.С. Спектрофотометрическое определение поливинилпирролидона в сточных водах. *Хим. и технология воды*. 2001, (2), 167-171.
34. Xue B. K., Zhan F. Zh., Huai Y. Zh., Li X. Zh., Xue P. G. Metal oxide nanofibres membranes assembled by spin-coating method. *Desalination*. 2009, 236, 1-7.
35. Остроушко А.А., Зубарев Ю.А., Бублик И.В., Сенников М. Ю., Исакова Л.Ю., Сафронов А.П. Моделирование и расчет процессов ассоциации кислородосодержащих полианионов и неионогенных полимеров. *Журн. неорг. химии*. 2004, 49 (7), 1123-1128.
36. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Глазырина Ю.А. О фазовых превращениях в системе гептамолибдат аммония-поливиниловый спирт-вода. *Журн. неорг. химии*. 2005, 50 (2), 322-328.
37. Buwalda R. T., Jonker J. M., Engberts J. N. Aggregation of azo dyes with cationic amphiphiles at low concentrations in aqueous solution. *Langmuir*. 1999, 15, 1083-1089.
38. Bo Q., Zhao Y. Fluorescence from an azobenzene-containing diblock copolymer micelle in solution. *Langmuir*. 2007, 23, 5746-5751.
39. Wang G., Tong X., Zhao Y. Preparation of azobenzene-containing amphiphilic diblock copolymers for light-responsive micellar aggregates. *Macromolecules*. 2004, 37, 8911-8917.
40. Babin J., Lepage M., Zhao Y. "Decoration" of shell cross-linked reverse polymer micelles using ATRP: a new route to stimuli-responsive nanoparticles. *Macromolecules*. 2008, 41, 1246-1253.
41. Дубяга В.П., Бесфамильный И.Б. Нанотехнологии и мембраны. *Серия Критические технологии. Мембраны*. 2005, №3 (27). – С.11 - 16.
42. Salamova U.U., Rraev Z.M.O., Altindal S., Masimov A.A. Effect of inorganic salts on the main parameters of the dilute aqueous poly(vinylpyrrolidone) solutions. *Polymer*. 1996, 37 (12), 2415-2421.
43. Копытин А.В., Пятава Е.Н., Шуков А.Ф., Политов А.Ю., Герман К.Э., Цивадзе А.Ю. Ионселективные сенсоры для определения Au(CN)₂ с мембранами на основе ионной жидкости - дицианоурата тетрадецилфосфония. *Журн. аналит. химии*. 2008, 63 (9), 976-978.
44. Chmilenko, Yu. S. Sapa, T. S. Chmilenko, M. V. Kharun. The polyvinylpyrrolidone content control in drugs and bioliquidism. *Вісник Харк. нац. ун-ту. Сер. Медицина*. 2000, 494, 124-126.