



На правах рукописи

ШАМАГСУМОВА РЕЗЕДА ВАКИФОВНА

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2009

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им.В.И.Ульянова-Ленина"

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Евтюгин Геннадий Артурович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Евгеньев Михаил Иванович

кандидат химических наук
Сидельников Артем Викторович

Ведущая организация: Саратовский государственный университет
им.Н.Г.Чернышевского

Защита диссертации состоится 29 января 2009 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 при Казанском государственном университете по адресу: г.Казань, ул.Кремлевская, 18, Химический институт им.А.М.Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им.Н.И.Лобачевского Казанского государственного университета

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г.Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Отдел аттестации научных кадров.

Автореферат разослан 26 декабря 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук



М.А.Казымова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы связана с потребностями современной потенциометрии в развитии новых подходов к созданию и использованию твердоконтактных ион-селективных электродов (ИСЭ) на основе новых материалов с электронно-ионной проводимостью и ионофоров с расширенными характеристиками селективности и чувствительности. Использование для этого электрополимеризации позволяет в широких пределах варьировать характеристики получаемых покрытий, их совместимость с ионофорами и другими компонентами, определяющими сигнал сенсора.

К числу перспективных нейтральных ионофоров относятся макроциклические лиганды, обладающие способностью к молекулярному распознаванию широкого круга субстратов за счет кооперативного взаимодействия макроциклов и функциональных групп заместителей. Варьирование структуры, размера и конформации макроцикла позволяет добиться широкой вариабельности параметров комплексообразования, что в значительной степени меняет характеристики связывания, а значит, адаптирует сенсоры к конкретному анализу. Тиакаликс[4]арены отличаются от традиционных аналогов большей конформационной гибкостью и доступностью стереоизомеров (*конус, частичный конус, 1,3-альтернат*), а также повышенным сродством к «мягким» ионам d-элементов. Наряду с удобством функционализации верхнего и нижнего ободов, эти особенности значительно расширяют аналитические возможности тиакаликсаренов как ионофоров. Тем не менее, число работ, посвященных созданию твердоконтактных сенсоров с тиакаликсареновыми рецепторами, невелико, в большинстве из них рассмотрено поведение отдельных тиакаликсаренов, что не позволяет выявить характер влияния структурных факторов на аналитические характеристики соответствующих ИСЭ.

Новым направлением потенциометрического анализа является использование мультисенсорных систем для нечисловой классификации сложных объектов контроля. Для этого применяют сенсоры с ограниченной селективностью, сигнал которых связан с присутствием в растворе нескольких ионов или органических соединений. Анализ совокупного сигнала нескольких сенсоров с помощью современных статистических методов позволяет идентифицировать объект контроля или установить его соответствие априорным эталонам (стандартным образцам). Такой подход, получивший название "электронный язык", позволяет, например, выявлять контрафактную или фальсифицированную продукцию, обнаруживать значительные отклонения состава при производстве или хранении готовой продукции, способен заменить экспертную оценку продукта по органолептическим показателям, принятую в таких областях, как виноделие, производство чая, кофе и т.д. Расширение числа рецепторов, применяе-

мых в индивидуальных сенсорах «электронного языка», позволит гибко регулировать характеристики «электронного языка», расширит сферу его применения и достоверность оценок на его основе.

Целью работы явилось создание и оценка аналитических возможностей электрохимических твердоконтактных сенсоров на основе полианилина и тетразамещенных тиакаликс[4]аренов при определении индивидуальных соединений и групповой оценке фруктовых соков и чая.

Для достижения цели было необходимо решить *следующие задачи*:

- установить условия электрополимеризации анилина на поверхности стеклоуглеродных и печатных графитовых электродов и нанесения тиакаликсареновых рецепторов;

- оценить аналитические характеристики сигнала твердоконтактных ИСЭ на ионы металлов и органические кислоты в объектах различного состава; сопоставить результаты потенциометрического и вольтамперометрического определения ионов серебра и органических кислот для подтверждения механизма формирования сигнала сенсоров;

- определить потенциометрическую селективность отклика сенсора для структурно родственных замещенных тиакаликс[4]аренов в различных конформациях;

- разработать способы мультисенсорной оценки фруктовых соков и чая по совокупному сигналу сенсоров в присутствии маркерных ионов и сопоставить различные способы математической обработки многомерных данных.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- разработаны новые твердоконтактные сенсоры на основе тетразамещенных тиакаликсаренов с заместителями нижнего обода, содержащими амидные, гидразидные и аминогруппы, отличающиеся высокой чувствительностью к ионам серебра и железа (III);

- на основе комплексного исследования потенциометрической селективности сенсоров с тиакаликсареновыми рецепторами на ионы металлов выявлены закономерности изменения чувствительности и селективности сигнала при варьировании конформации рецепторов и структуры заместителей;

- предложен механизм формирования отклика сенсоров и установлен вклад комплексообразования и изменения окислительно-восстановительного статуса полианилина в изменение потенциала сенсора;

- показана возможность использования разработанных твердоконтактных сенсоров для обобщенной оценки фруктовых соков и чая по различным критериям классификации и проведена оценка разделения соков по априорным признакам на основе метода главных компонент и линейного дискриминантного анализа.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

- предложены простые и удобные в использовании способы формирования поверхностных модифицирующих полимерных пленок, содержащих тиакаликсареновые рецепторы, на стеклоуглеродных и печатных графитовых электродах;
- разработаны высокочувствительные способы определения ионов серебра и органических кислот в водных растворах и фруктовых соках;
- предложен новый формат мультисенсорной оценки объектов сложного состава, основанный на применении маркерного иона.

Положения, выносимые на защиту:

- рабочие условия полимеризации анилина и нанесения тиакаликсареновых рецепторов на стеклоуглеродные и печатные графитовые электроды и выводы о влиянии условий получения поверхностных слоев сенсоров на их операционные и аналитические характеристики;
- оценка влияния структуры и конформации тиакаликсареновых рецепторов на чувствительность и селективность определения ионов серебра;
- сравнительный анализ влияния состава и разбавления фруктовых соков на сигнал маркерных ионов и выводы о возможных механизмах влияния компонентов фруктовых соков и чая на сигнал мультисенсорной системы;
- результаты математической классификации фруктовых соков и чая с помощью метода главных компонент и линейного дискриминантного анализа и вывод о возможности применения мультисенсорной системы для прогноза происхождения и торговой марки напитков.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на IV Международном Симпозиуме "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures" (Казань, 2006), Международном конгрессе по аналитической химии (Москва, 2006), Международной конференции по химии, химической технологии и биотехнологии (Томск, 2006), 18 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), 7 Всероссийской конференции по электроанализу (Уфа, 2008), XV Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" "Яльчик-2008" (Казань - Йошкар-Ола), Итоговой научной конференции КГУ (2007), Конференции аспирантов, молодых ученых Научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии 21 века" (2006-2008).

Основные результаты изложены в 2 статьях и 9 тезисах докладов.

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в постановке и решении основных задач, проведении основных экспериментальных исследований в области создания потенциометрических и амперометрических твердоконтактных сенсоров на основе тиакаликсареновых рецепторов,

изучении их характеристик, интерпретации, анализе и систематизации полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 201 странице машинописного текста, включает 71 рисунок и 23 таблицы. Состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованных библиографических источников, включающего 243 ссылки на отечественные и зарубежные работы.

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии Казанского государственного университета при поддержке РФФИ (грант № 05-03-33162 "Графитовые электроды, модифицированные наноструктурированным полианилином, как преобразователи сигнала в химических и биохимических сенсорах"), Федерального агентства по науке и инновациям РФ ("Разработка "интеллектуальных" органических и гибридных наноструктурированных пленок", лот № 2005 ИН-12.1/012), научно-образовательной программы CRDF и Минобрнауки РФ (НОЦ КГУ "Материалы и технологии XXI века"). Автор выражает благодарность проф. И.С.Антипину и доц. И.И.Стойкову (синтез тиакаликсаренов), проф. А.А.Савельеву и н.с. А.Н.Иванову (программное обеспечение и обсуждение результатов статистической обработки), асс. Г.К. Зиятдиновой (оценка антиоксидантной емкости чая и фруктовых соков). В работе использовали оборудование Федерального центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием Казанского государственного университета.

Во **Введении** раскрыта актуальность темы исследования, определены цели и задачи, сформулированы научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В **Литературном обзоре** (глава 1) рассмотрены особенности конструирования твердодатчиков ИСЭ на основе электрополимеризованных материалов и каликсареновых рецепторов, а также опыт применения мультисенсорных систем типа «электронный язык» для анализа объектов сложного состава.

В **Экспериментальной части** (глава 2) представлены данные об объектах исследования, используемых методах и измерительном оборудовании, приведены условия электрополимеризации, измерения селективности потенциометрического сигнала и тестирования фруктовых соков и экстрактов чая.

Главы 3-5 посвящены обсуждению полученных результатов.

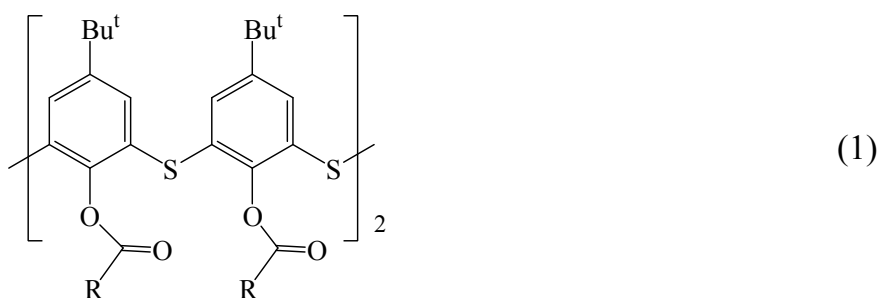
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Экспериментальная часть

В качестве модификаторов в работе использовали тетразамещенные тиакаликс[4]арены (1), впервые синтезированные на кафедре органической химии Казанского государственного университета: 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетра-

кис[(2-пиридиламидокарбонил)-метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен, 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис[(4-пиридиламидокарбонил)-метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен, 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис[(морфолидокарбонил)-метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен, 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис[(гидразидокарбонил)-метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен, 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис[(октиламидокарбонил)-метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен, 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис [(пирролидиламидокарбонил)-метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен, 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетракис[(бензиламидокарбонил)-метокси]-2,8,14,20-тетратиакаликс[4]арен в конформациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*. Структура замещенных тиакаликс[4]аренов подтверждена методами ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопии и данными элементного анализа. Обозначения изученных стереоизомеров тиакаликс[4]аренов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Обозначения и структурные формулы изученных тиакаликсаренов



Функциональная группа заместителя	R	Стереизомер		
		<i>Конус</i>	<i>Частичный конус</i>	<i>1,3-Альтернат</i>
2-Пиридиламид		1a	1b	1c
Морфолид		2a	2b	2c
Пирролидид		3a	3b	3c
Гидразид		4a	4b	4c
4-Пиридиламид				5
Бензиламид				6
Октиламид	-NH-C ₈ H ₁₇	7		

Полианилин получали путем электрополимеризации анилина в серной кислоте путем циклирования потенциала в интервале от -100 до 1100 мВ при скорости развертки 50 мВ/с. Электрод промывали дистиллированной водой и сушили в токе воздуха при комнатной температуре. На высушенную поверхность электрода, покрытого полианилином, порциями наносили 10 мкл 1.0 мМ раствора тиакаликс[4]арена в органическом растворителе.

При проведении классификации с помощью мультисенсорной системы использовали осветленные соки "Rich", "Добрый" ("Мултон", Московская обл.), "Tropicana", "Моя семья" ("Нидан-Гросс", Московская обл.), "Да!" ("СП Нидан-Экофрут", г.Новосибирск), "Nico" ("Мултон", г.Санкт-Петербург), "Тонус", "Тонус-Active+", "Фруктовый сад" ("Лебедянский", Липецкая обл.), "Фруктовый остров" ("Санфрут", г.Пермь), а также образцы зеленого чая: "Green Tea Ahmad", "Jasmine Green Tea" (Ahmad Tea Inc., Навам Мавата, Шри-Ланка), "Лазурная россыпь", "Земляничный чай со сливками", "Шелковые нити", "Белая обезьяна", "Восточная магнолия" ("Русская чайная компания", г. Москва, Hunan Denkaï Co., Ltd, Китай), "Улун Джинсенг", "Хунань", "Кокейча" ("Nadin Company", Копенгаген, Дания), "Flying Dragon Greenfield" ("Greenfield Tea Ltd.", Лондон, Англия), "Зеленый чай "Майский" ("Май", Фрязино, Московская обл.). Соки разбавляли в пропорции 1:20, 1:30, 1:50, 1:70, 1:100. Чай экстрагировали дистиллированной водой (100 мл на 2 г.) и разбавляли в соотношении 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20 0.1 М H₂SO₄. После этого к разбавленному соку или экстракту чая добавляли 1.0 или 10 мМ нитрата железа (III) или 10 мкМ нитрата серебра и проводили измерение сигнала сенсоров. Интегральную антиоксидантную емкость (АОЕ) образцов определяли методом кулонометрического титрования электрогенерированным бромом. Для обработки данных использованы язык и среда для статистических вычислений и графики R версии 2.7.2. Для выполнения линейного и квадратичного дискриминантного анализа использованы методы lda и qda пакета MASS. При построении графиков главных компонент использовали модифицированный метод CLUSPLOT пакета CLUSTER.

Потенциометрические измерения и контроль pH рабочих растворов проводили на pH-метре-иономере "Эксперт-001" ("Эконикс-Эксперт", Москва). Для изготовления потенциометрических сенсоров использовали дисковые стеклоглеродные электроды с площадью рабочей поверхности 0.0176 см² СУ2500 (НИИ Графит, г. Москва). Все потенциалы даны относительно хлоридсеребряного электрода сравнения Ag/AgCl (BAS Inc., США и Metrohm AG, Herisau, Швейцария). Все измерения проводили при комнатной температуре без термостатирования.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ И ТИАКАЛИКСАРЕНАМИ

Полианилин (ПАНИ) является перспективным материалом для формирования слоя смешанной электронно-ионной проводимости твердоконтактного ИСЭ. Для нанесения ПАНИ использовали многократное циклирование потенциала стеклоуглеродного электрода в растворе анилина в серной кислоте. В этих условиях образуется плотная пленка с высокой адгезией к материалу электрода, которая отличается обратимостью изменения потенциала при варьировании pH и редокс-потенциала среды. О качестве ПАНИ судили по виду вольтамперограмм (рис.1), pH- и редокс-зависимости потенциала, а также данным атомно-силовой микроскопии.

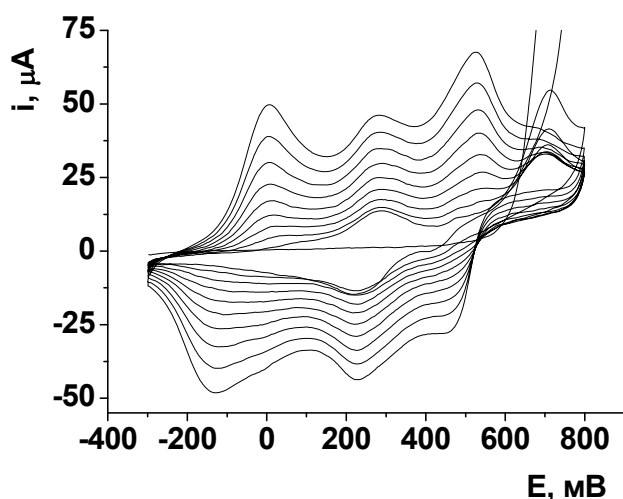


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы 0.07 М анилина в 0.2 М серной кислоте. Стеклоуглеродный электрод, 50 мВ/с

Полное заполнение поверхности стеклоуглерода достигается при пяти циклах сканирования потенциала, образуется однородное покрытие, состоящее из отдельных кластеров полимера с размерами до 150 нм. Наибольшее влияние на окислительно-восстановительные свойства полианилина оказывает анодный потенциал поворота. Полимеризация происходит, если его значение превышает 800 мВ, дальнейшее увеличение потенциала приводит к накоплению хиноидных продуктов деградации, образующих пару пиков в средней области потенциалов. Для печатных графитовых электродов предложены изменения протокола электрополимеризации, включающие увеличение числа циклов сканирования и поляризацию электрода после проведения полимеризации.

На ПАНИ наносили тиакаликсареновые рецепторы в виде растворов в хлороформе или уксусной кислоте. Взаимодействие ПАНИ и функциональных групп заместителей тиакаликс[4]аренов подтверждается частичным подавлением pH-зависимости потенциала ИСЭ, а также зависимостью стационарного потенциала сенсора от количества наносимого модификатора. Наилучшие параметры сигнала (время

отклика, его величина и воспроизводимость) достигаются при содержании тиакаликсаренов 10 наномоль на электрод.

Разработанные ИСЭ на основе тиакаликсареновых рецепторов показали отклик, прежде всего, на ионы серебра. Характеристики отклика представлены в табл.2.

Таблица 2. Аналитические характеристики определения ионов серебра с помощью ИСЭ на основе полианилина и тетразамещенных тиакаликс[4]аренов

Рецептор	Предел обнаружения, М	Интервал определяемых концентраций, М	Чувствительность, мВ	Отклик на 0.2 мМ AgNO ₃	
				Время отклика, с	Погрешность измерения, % ^{а)}
1a	5.0×10^{-8}	$1 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-7}$	-57	20	2.0
1b	7.0×10^{-8}	$1 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-7}$	-55	20	2.3
1c	2.5×10^{-8}	$1 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-7}$	-62	20	1.4
2a	5.5×10^{-8}	$2 \times 10^{-2} - 8 \times 10^{-7}$	-62	35	3.2
2b	7.0×10^{-8}	$2 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-6}$	-68	25	2.2
2c	5.0×10^{-8}	$2 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-6}$	-70	20	2.5
3a	3.5×10^{-8}	$1 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-7}$	-62	20	1.6
3b	4.0×10^{-8}	$1 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-7}$	-62	22	1.8
3c	2.0×10^{-8}	$1 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-7}$	-65	23	1.6
4a	6.0×10^{-8}	$1 \times 10^{-2} - 6 \times 10^{-7}$	-58	30	1.6
4b	1.0×10^{-7}	$2 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-6}$	-56	25	1.8
4c	4.0×10^{-8}	$1 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-7}$	-56	30	1.6

а) По результатам трех измерений

Чувствительность определения серебра уменьшается в ряду производных: морфолид > пирролидид > амидопиридил > гидразид. Наименьший предел обнаружения зафиксирован для пирролидидного производного **3c**, наибольший – для гидразидного в конформации *частичный конус* (**4b**). Указанные значения пределов обнаружения меньше большинства представленных в литературе для других ИСЭ на основе серосодержащих производных каликс[4]аренов. Среди конформеров общего строения несколько лучшие характеристики определения ионов серебра дают *1,3-альтернаты*.

Можно предположить из общих структурных факторов, что *1,3-альтернаты* могут координироваться на слое полианилина таким образом, что одна пара заместителей взаимодействует с протонированными аминогруппами полимера, а вторая пара остается свободной для связывания ионов серебра. Такая координация рецептора также обеспечивает частичное экранирование положительного заряда полианилина, что облегчает доступ катионов металлов к центрам связывания.

Взаимодействие тиакаликс[4]аренов с ионами серебра подтверждается независимыми данными изучения пикратной экстракции, а также измерениями сигнала ИСЭ относительно полианилина как электрода сравнения. Регенерация сигнала достигается путем обработки электрода хлоридом натрия или ЭДТА. При введении в состав поверхностного слоя тетрафенилбората в мольном отношении к тиакаликс[4]арену от 4:1 до 1:5 регенерации отклика не требуется и ИСЭ демонстрирует полную обратимость сигнала при разнонаправленном изменении концентрации потенциалоопределяющего иона.

Мешающее влияние при определении ионов серебра оказывают ионы Fe^{3+} и Hg^{2+} . В их присутствии происходит сужение интервала линейности градуировочного графика при сохранении постоянства наклона. В случае Fe^{3+} концентрационная зависимость потенциала ИСЭ более характерна для окислительно-восстановительной реакции, что позволяет предположить окисление ПАНИ, при котором тиакаликс[4]арены выступают в качестве коллекторов ионов - окислителей. Мешающее влияние ионов железа эффективно подавляется добавками фторида калия. Действие ртути проявляется преимущественно в сильноокислых средах. Это позволяет достаточно легко маскировать указанные катионы при определении серебра.

Значения потенциометрических коэффициентов селективности, определенные методом отдельных растворов для других ионов металлов, приведены в табл.3. Для сравнения приведены коэффициенты селективности для полианилина в отсутствие тиакаликсареновых рецепторов, а также данные для иона водорода.

Применительно к щелочным металлам наибольшее влияние на параметры селективности ПАНИ оказывают гидразидные производные **4а-с**, в первую очередь, *1,3-альтернат*. Другие рецепторы также положительно влияют на селективность отклика, особенно в отношении ионов Hg^{2+} и Fe^{3+} , хотя и в несколько меньшей степени. Увеличение количества тиакаликс[4]арена в поверхностном слое ИСЭ способствует повышению селективности отклика, по-видимому, за счет более полного экранирования ПАНИ и подавления его редокс-отклика. В случае ионов Cu^{2+} увеличение количества **1с** в слое ПАНИ в два раза увеличивает значение $\log K_{\text{Ag}/\text{Cu}}$ на 30%, для ионов ртути, наоборот, увеличение поверхностной концентрации рецептора увеличивает влияние мешающего иона. Например, для рецептора **2b** значение $\log K_{\text{Ag}/\text{Hg}}$ меняется с

-0.15 до -0.6. Это согласуется с ролью комплексообразования в определении селективности отклика ИСЭ на ионы металлов, не обладающие электрохимической активностью и не влияющие на окислительно-восстановительный статус ПАНИ.

Таблица 3. Коэффициенты селективности $-\log(K_{Ag/M})$ твердоконтактных ИСЭ с тиакаликсареновыми рецепторами, установленные методом отдельных растворов

Ион	ПАНИ ^{а)}	1a	1b	1c	2a	2b	2c
H ⁺	-			3.11			3.50
K ⁺	2.60	4.80	3.96	4.95	4.77	3.11	4.43
Na ⁺	2.80	4.45	4.60	5.26	5.16	5.04	3.95
Cu ²⁺	4.04	4.63	3.30	3.90	4.75	4.61	5.10
Cd ²⁺	4.20	6.00	4.44	5.90	5.34	5.70	5.16
Hg ^{2+ б)}	0.50	-1.62	-1.62	-1.78	-0.72	-1.78	-1.79
Fe ³⁺	-1.20	0.20	3.48	-0.67	-0.23	-0.50	0.26
Ион	7	3a	3b	3c	4a	4b	4c
H ⁺				4.67			4.11
K ⁺		4.68	4.39	4.39	6.53	4.92	4.85
Na ⁺		4.30	4.19	3.63	6.28	5.41	5.67
Li ⁺	4.82	4.09	4.27	3.74			
Cu ²⁺		5.40	4.70	4.01	5.62	6.31	5.79
Cd ²⁺		4.90	5.83	4.38	7.10	6.90	6.30
Pb ²⁺	3.75				6.99	7.19	4.85
Zn ²⁺	5.79	4.22	5.65	4.85			
Hg ^{2+ б)}		0.30	0.65	1.25	0.74	0.05	2.76
Fe ³⁺	-0.42	1.54	0.59	0.06	0.30	0.35	1.20

а) Измерения со стеклоуглеродным электродом, покрытым ПАНИ в отсутствие тиакаликс[4]аренов; б) Измерения в 0.1 М азотной кислоте

Селективность сигнала твердоконтактных ИСЭ зависит от pH в соответствии с гидролитической устойчивостью ионов металлов. Так, увеличение pH с 1.7 до 3.0 позволяет практически полностью исключить мешающее влияние ионов ртути (II), также существенно увеличивается селективность отклика на серебро в присутствии ионов меди (II) и кадмия.

Сходные характеристики показали ИСЭ на основе печатных графитовых электродов, достижение обратимости и воспроизводимости их сигнала требует получения

более толстой пленки ПАНИ (до 30 циклов сканирования потенциала) и последующего анодирования электрода при +700 мВ перед нанесением тиакаликс[4]арена. В этих условиях ИСЭ позволяют регистрировать присутствие до $n \times 10^{-6}$ М ионов серебра с нернстовским наклоном концентрационной зависимости потенциала

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАФИОНОМ И ЗАМЕЩЕННЫМИ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНАМИ

Те же тиакаликс[4]арены были использованы в составе амперометрических сенсоров, в которых слой ПАНИ был заменен нафионом. Измерения проводили в режиме постоянноточковой и инверсионной вольтамперометрии, сигналом служил ток окисления серебра на анодной ветви кривой. Наибольшая чувствительность определения достигается при потенциале накопления -800 мВ, времени накопления 3-5 мин. и концентрации рецептора 10 наномоль / электрод. Характеристики определения ионов серебра приведены в табл.4.

Таблица 4. Аналитические характеристики инверсионного определения ионов серебра с помощью амперометрического сенсора на основе стеклоуглеродного электрода, покрытого нафионом и тиакаликс[4]аренами. Время накопления 3 мин.

Модификатор	$C_{lim},$ мкМ	$i, \text{ мкА} = a + b \times (C_{Ag}, \text{ мкМ})$		
		a	b	R
1a	0.10	0.23 ± 0.11	0.31 ± 0.05	0.9431
1b	0.003	0.06 ± 0.02	2.88 ± 0.06	0.9987
1c	0.03	0.11 ± 0.04	1.45 ± 0.03	0.9908
2b	0.10	0.05 ± 0.01	0.66 ± 0.02	0.9988
2c	0.02	0.07 ± 0.02	1.74 ± 0.05	0.9988
5	0.02	0.04 ± 0.03	1.14 ± 0.04	0.9855
6	0.20	0.07 ± 0.01	0.17 ± 0.01	0.9927

Установлена возможность косвенного определения щавелевой и лимонной кислот по снижению сигнала ионов серебра (рецептор **1c**). Яблочная и уксусная кислоты на сигнал ионов серебра значимо не влияют.

Щавелевая кислота: $i, \text{ мкА} = (-2.31 \pm 0.11) - (1.12 \pm 0.17) \times (C, \text{ мкМ}), R = -0.9544, n = 6$

Лимонная кислота: $i, \text{ мкА} = (2.24 \pm 0.07) - (0.54 \pm 0.11) \times (C, \text{ мкМ}), R = -0.9610, n = 5$

МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЭКСПЕРТНОЙ ОЦЕНКИ ФРУКТОВЫХ СОКОВ И ЗЕЛЕННОГО ЧАЯ

Зависимость сигналов на ионы серебра и железа (III) разработанных ИСЭ от присутствия в растворе веществ, обладающих окислительно-восстановительными и комплексообразующими свойствами, позволяет использовать их для комплексной оценки сложных объектов, таких как чай или фруктовые соки. В состав мультисенсорной системы входили три сенсора – на основе ПАНИ без рецепторов и ПАНИ с включением тиакаликс[4]аренов **1c** и **7**, отличающихся по селективности сигнала и липофильности. Каждый сенсор был представлен в системе тремя идентичными ИСЭ, сигналы которых обрабатывали независимо.

Предварительно было показано, что органические кислоты, способные к комплексообразованию или восстановлению потенциалопределяющих ионов, меняли вид концентрационной зависимости ионов Ag^+ и Fe^{3+} как в модельных водных растворах, так и в пакетных фруктовых соках (рис.2).

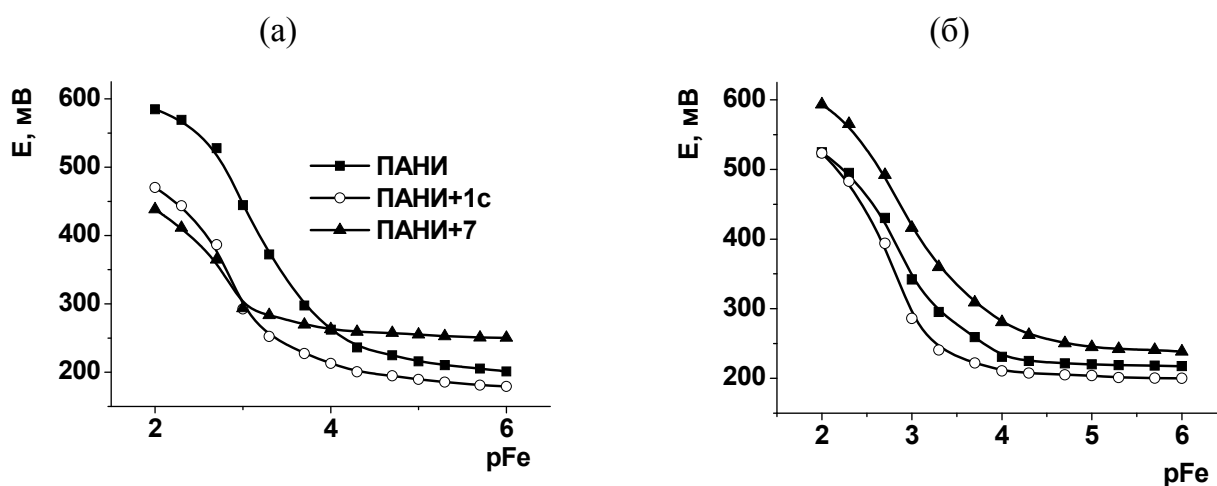


Рисунок 2. Зависимость потенциала ИСЭ на основе стеклоуглеродного электрода, покрытого ПАНИ и тиакаликс[4]аренами **1c** и **7**, от концентрации ионов Fe^{3+} в яблочно-виноградном соке "Фруктовый сад" (а) и в яблочном соке "Rich" (б) при разбавлении 1:20 1 мМ сульфатом натрия.

При этом аскорбиновая и сульфосалициловая кислоты подавляли действие ионов Fe^{3+} , а лимонная - усиливала, по-видимому, за счет дополнительного электростатического накопления комплекса в слое ПАНИ. Концентрационные зависимости сигнала на ионы Fe^{3+} аппроксимируются сигмоидной зависимостью Больцмана, причем максимальное изменение потенциала и величина скачка на концентрационной зависимости коррелируют с антиоксидантной емкостью сока (за исключением ананасового сока и фруктовых соков "Rich"). Измерение сигнала на ионы Ag^+ в соках затруднено из-за мешающего влияния хлорид-ионов.

Относительное положение концентрационных кривых ионов Fe^{3+} для трех сенсоров зависит от природы и разбавления сока, что позволяет использовать отклики ИСЭ для классификации соков по торговой марке и происхождению. Общая схема мультисенсорной оценки фруктовых соков приведена на рис.3.

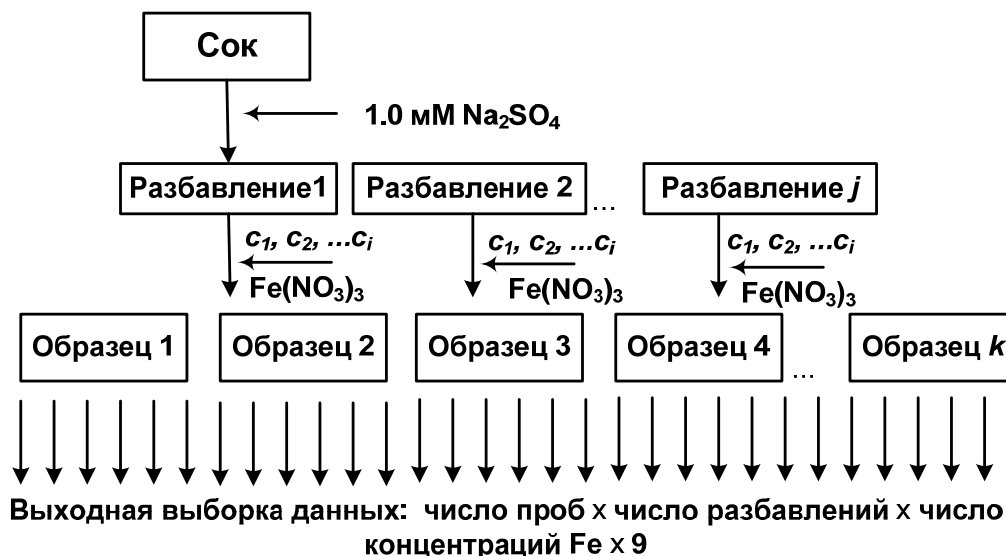


Рисунок 3. Схема тестирования сока при различных разбавлениях и концентрациях маркерного иона. Мультисенсорная система включала 9 электродов (по три - на основе ПАНИ, тиакаликс[4]арена 1с и 7)

Для классификации соков использовали метод главных компонент, в качестве примера на рис.4 приведена диаграмма главных компонент разделения натуральных и пакетных соков. χ^2 статистика распределения приведена в табл.5.

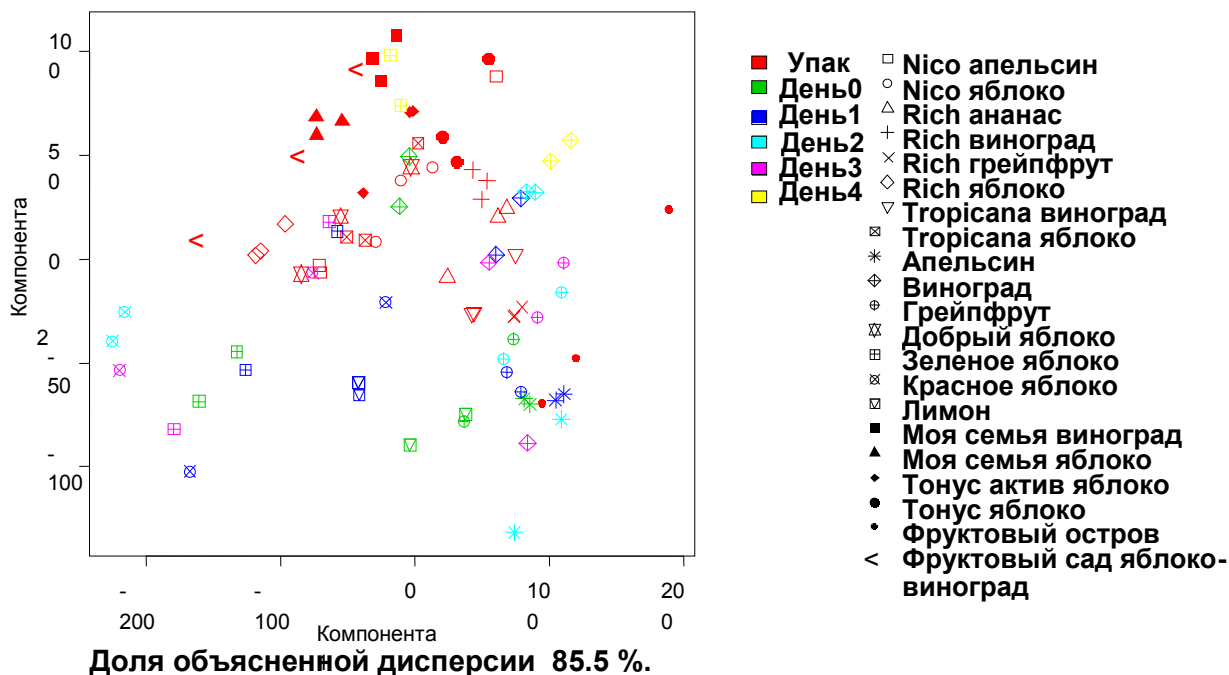


Рисунок 4. Распределение фруктовых соков в пространстве главных компонент

Таблица 5. χ^2 Статистика распределения фруктовых пакетных соков (критическое значение 95% значимости различия для трех сенсоров в предположении нормального распределения данных 7.8)

Пакетный сок	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1. "Niso" апельсин	0.0	1.8	8.0	0.0	1.5	3.9	2.1	8.9	19.1	5.3	3.9	5.9	13.6	5.3	11.5
2. "Niso" яблоко	1.8	0.0	16.2	2.3	1.2	3.3	4.6	4.0	20.7	11.7	3.1	5.3	20.3	8.7	15.8
3. "Rich" яблоко	8.0	16.2	0.0	7.2	10.5	14.3	11.6	32.9	36.0	3.3	21.4	20.9	18.7	16.1	20.8
4. "Горісана" яблоко	0.0	2.3	7.2	0.0	1.9	4.4	2.0	9.9	18.9	4.8	4.2	6.2	13.0	5.0	11.0
5. "Добрий" яблоко	1.5	1.2	10.5	1.9	0.0	3.0	6.1	9.2	25.7	8.7	7.1	7.4	22.4	11.3	17.9
6. "Моя семья" яблоко	3.9	3.3	14.3	4.4	3.0	0.0	4.6	7.0	37.2	7.0	9.0	16.2	15.8	16.4	28.1
7. "Тонус актив" яблоко	2.1	4.6	11.6	2.0	6.1	4.6	0.0	7.9	21.5	4.6	3.5	10.9	5.6	5.3	14.2
8. "Тонус" яблоко	8.9	4.0	32.9	9.9	9.2	7.0	7.9	0.0	25.9	21.7	3.9	11.9	21.8	14.2	24.7
9. "Фруктовый остров" яблоко	19.1	20.7	36.0	18.9	25.7	37.2	21.5	25.9	0.0	36.7	11.2	6.4	35.5	5.9	2.3
10. "Фруктовый сад" яблоко-виноград	5.3	11.7	3.3	4.8	8.7	7.0	4.6	21.7	36.7	0.0	14.9	21.2	7.9	13.7	22.9
11. "Rich" виноград	3.9	3.1	21.4	4.2	7.1	9.0	3.5	3.9	11.2	14.9	0.0	4.1	14.9	3.2	9.2
12. "Горісана" виноград	5.9	5.3	20.9	6.2	7.4	16.2	10.9	11.9	6.4	21.2	4.1	0.0	29.1	4.4	4.9
13. "Моя семья" виноград	13.6	20.3	18.7	13.0	22.4	15.8	5.6	21.8	35.5	7.9	14.9	29.1	0.0	13.7	25.5
14. "Rich" ананас	5.3	8.7	16.1	5.0	11.3	16.4	5.3	14.2	5.9	13.7	3.2	4.4	13.7	0.0	2.3
15. "Rich" грейпфрут	11.5	15.8	20.8	11.0	17.9	28.1	14.2	24.7	2.3	22.9	9.2	4.9	25.5	2.3	0.0

Серым цветом выделены пары соков, различие которых методом главных компонент достоверно не установлено

В наибольшей степени различаются соки "Rich" по торговой марке и виноградные соки – по происхождению. Также уникален яблочный сок "Фруктовый остров". Наименее отличаются от других соков продукты "Nico". Свежевыжатые соки показали нестабильность состава, так что соответствующие значения сигналов сенсоров менялись в течение нескольких дней после приготовления соков. Наименее устойчивыми оказались яблочные соки, наиболее – соки из цитрусовых. Соответствие между пакетными и натуральными выжатыми соками достоверно установлено только для грейпфрута (не более двух дней после приготовления) и грейпфрутового сока "Rich".

Метод главных компонент позволяет делать предположения о характере влияния отдельных параметров соков на характеристики их разделения. По положению векторов, характеризующих тренды pH и антиоксидантной емкости, показано, что последняя оказывает определяющее влияние на распределение соков только при достаточно небольших разбавлениях (1:20 – 1:50), при дальнейшем разбавлении соков их распределение происходит практически ортогонально тренду антиоксидантной емкости. Вероятно, в указанных условиях большее значение имеет комплексообразующая способность других компонентов сока. Разброс данных в пределах одной марки сока (на диаграмме не показан) максимален для соков "Nico" и "Tropicana", при варьировании условий измерения – для небольших разбавлений сока. Также показана возможность разделения соков при использовании двух ионов – серебра и железа, хотя влияние соков на сигнал ИСЭ на ионы серебра выражено значительно слабее и меняется меньше при варьировании природы сока и его разбавления.

Проведена оценка прогнозной эффективности мультисенсорной системы при распределении соков по торговой марке и происхождению с помощью линейного и квадратичного дискриминантного анализа. В качестве примера в табл.6 приведены вероятности правильной классификации всей исходной выборки соков на тестовой выборке, не использованной на этапе обучения. Как и в случае метода главных компонент, наихудшие параметры разделения показал сок "Nico" яблочный, остальные примеры неправильного установления сока локализованы, как правило, пределами общей группы (яблочные соки, цитрусовые соки). При использовании квадратичного анализа вероятность успешного прогноза повысилась до 91% при сохранении тех же общих тенденций в случае неправильной классификации соков.

При использовании более общих критериев (установление происхождения пакетных соков и торговой марки яблочных соков) вероятность успешного прогноза на обучающей выборке составила для линейного дискриминантного анализа 99.8%, на тестовой – 99.2%. Неправильная классификация установлена для яблочно-виноградного сока, который в 2-15% случаев классифицировался как яблочный.

Таблица 6. Вероятность успешного прогноза торговой марки пакетных и происхождения натуральных фруктовых соков на тестовой выборке. Линейный дискриминантный анализ. Средняя вероятность успешного прогноза 80%

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1. "Nico" апельсин	32.4	19.5	0	0	0	0	0	35.3	0	0	0	0	12.6	0	0	0	0.1	0	0	0
2. "Nico" яблоко	6.7	11.7	0	0	0	0	0	11.8	13.8	0	0	8.5	15.9	0	0	0	31.6	0	0	0
3. "Rich" ананас	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4. "Rich" виноград	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5. "Rich" грейпфрут	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6. "Rich" яблоко	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7. "Горисана" виноград	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8. "Горисана" яблоко	29.8	16.7	0	0	0	0	0	26.8	0	0	0	0.2	2.5	0	0	0	24	0	0	0
9. "Добрый" яблоко	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10. "Моя семья" виноград	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11. "Моя семья" яблоко	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12. "Тонус актив" яблоко	0	0	0	0	0	0	0	0	11.9	0	0	88.1	0	0	0	0	0	0	0	0
13. "Тонус" яблоко	0	9.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	90.8	0	0	0	0	0	0	0
14. "Фруктовый остров" яблоко	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	75.8	0	24.2	0	0	0	0
15. "Фруктовый сад" яблоко-виноград	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	0	0	0	86	0	0	0	0	0
16. Апельсин	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0
17. Виноград	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	99.1	0	0	0
18. Грейпфрут	0	0	0	0	22.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66.3	0	10.9
19. Зеленое яблоко	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
20. Лимон	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	27.3	0	72.7

Аналогичным образом проводили классификацию сортов зеленого чая по сигналам ИСЭ на ионы Fe^{3+} в разбавленных экстрактах чая. Примеры зависимостей приведены на рис.5.

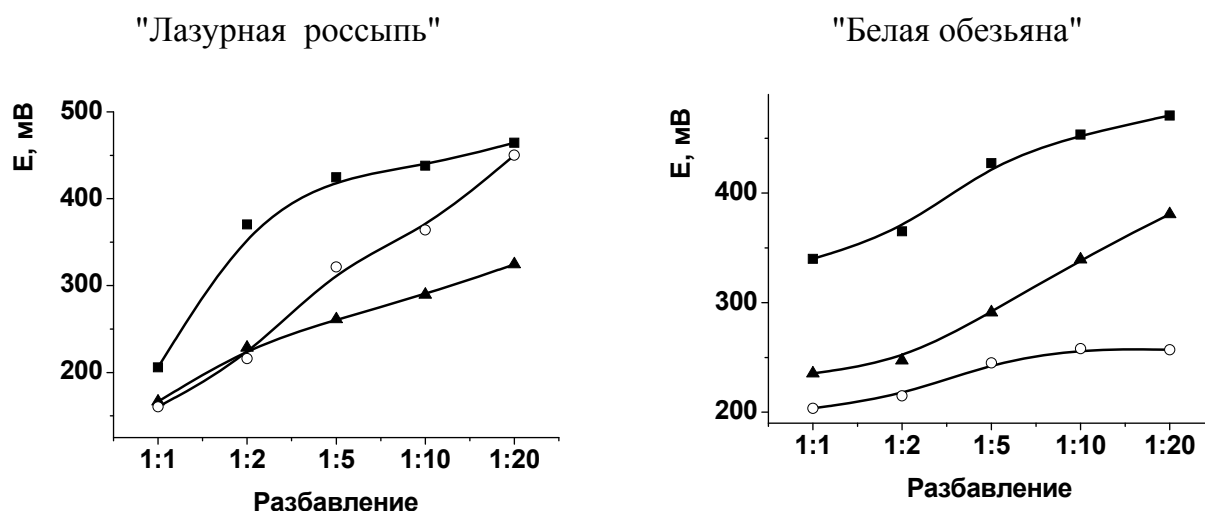


Рисунок 5. Зависимость сигнала на $1.0 \text{ мМ } Fe^{3+}$ от разбавления экстракта чая

В отличие от фруктовых соков, установлена закоррелированность сигналов сенсоров на основе тиакаликс[4]аренов **1c** и **7**, особенно при тестировании сортов "Земляничный со сливками" и "Greenfield Flying Dragon". На диаграммах главных компонент достигнуто удовлетворительное разделение всех исследованных сортов чая. Доля объясненной дисперсии в зависимости от числа разбавлений экстракта и концентрации Fe^{3+} составляла 91-100%.

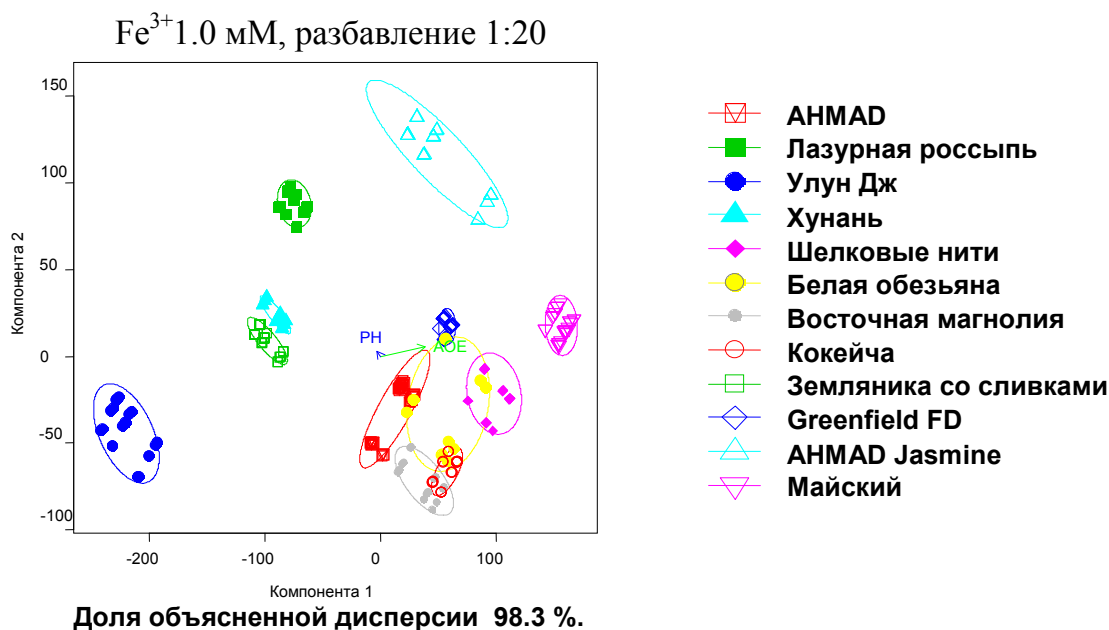


Рисунок 6. Распределение образцов чая по торговой марке. Концентрация Fe^{3+} 1.0 мМ , разбавления 1:10 и 1:20

Исключение составляет чай "Белая обезьяна", который дает относительно большие разбросы данных. В соответствии с установленными трендами разделение чая в существенной мере определяется антиоксидантной емкостью экстракта. При меньших разбавлениях экстракта качество разделения сортов чая ухудшается, при этом помимо антиоксидантной емкости в распределении сортов участвует и рН. Увеличение концентрации маркера с 1.0 до 10 мМ способствует улучшению качества разделения и при высоких, и при малых разбавлениях экстракта.

Также установлена возможность проведения классификации сортов зеленого чая с помощью аналогичной системы на основе двух сенсоров, включающих в качестве рецепторного слоя ПАНИ и тиакаликс[4]арен **1с**, а в качестве преобразователя сигнала - печатные графитовые электроды. Несмотря на несколько худшее разделение концентрационных зависимостей по сравнению с аналогами на основе стеклоуглерода, печатные графитовые электроды показали близкие характеристики разделения выборки сортов чая даже при сокращенном числе измерений (два сенсора и единственное разбавление экстракта чая).

Таким образом, разработанные мультисенсорные системы показали возможность проведения классификации образцов чая и фруктовых соков по априорным признакам (происхождение и торговая марка).

ВЫВОДЫ

1. Разработаны твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе электрополимеризованного полианилина и тетразамещенных тиакаликс[4]аренов с амидопиридинными, морфолидными, пирролидиновыми, гидразидными, амидооктильными и бензиламидными заместителями в нижнем ободке, отличающиеся устойчивыми операционными и аналитическими характеристиками и селективным откликом на ионы серебра и железа (III).
2. Показано, что сигнал разработанных сенсоров на ионы серебра преимущественно определяется взаимодействием ионов с тиакаликсаренами, тогда как ионы Fe(III) меняют потенциал полианилина в результате его прямого окисления. Влияние комплексообразования на потенциал сенсора подтверждено независимыми исследованиями пикратной экстракции и вольтамперометрического определения ионов серебра в режиме постоянноточковой и инверсионной вольтамперометрии.
3. Установлена обратимость отклика разработанных твердоконтактных сенсоров на потенциалопределяющий ион в отсутствие пластификатора и полимерного носителя.

4. Разработанные сенсоры позволяют проводить определение $n \times (10^{-2} - 10^{-7})$ М ионов серебра с пределом обнаружения до 2×10^{-8} М. Мешающее действие ионов железа (III) устраняется добавлением избытка фторидов.
5. Разработан новый подход к мультисенсорной оценке фруктовых соков и экстрактов чая, основанный на совокупном анализе сигнала сенсоров на маркерный ион, вносимый в предварительно разбавленный сок или экстракт чая. Проведена классификация фруктовых соков и чая по различным критериям (происхождение, торговая марка, установление индивидуальных образцов).
6. Проведен сравнительный хемотрический анализ результатов оценки соков и чая (анализ главных компонент и линейный дискриминантный анализ). Показано, что одним из основных факторов, определяющих дискриминацию соков и чая, является их антиоксидантная емкость. Установлен характер влияния компонентов соков – органических кислот и природных антиоксидантов – на характеристики сигнала сенсоров на ионы Fe(III).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи:

1. Evtugyn, G.A. Ag selective electrode based on glassy carbon electrode covered with polyaniline and thiacalix[4]arene as neutral carrier [Text] / G.A.Evtugyn , I.I.Stoikov, S.V.Beljakova, R.V.Shamagsumova, E.E.Stoikova, A.Yu. Zhukov, I.S. Antipin, H.C.Budnikov // Talanta- 2007.- V.71.- P.1720-1727.
2. Evtugyn, G.A. Selectivity of solid-contact Ag potentiometric sensors based on thiacalix[4]arene derivatives [Text] / G.A. Evtugyn, I.I. Stoikov, S.V. Belyakova, E.E. Stoikova, R.V. Shamagsumova, A.Yu. Zhukov, I.S. Antipin, H.C. Budnikov // Talanta - 2008.- V.76.- P.441-4471.

Тезисы доклада:

1. Stoikova, E.E. Potentiometric solid-contact sensors based on thiacalix[4]arene derivatives as neutral carriers [Text] / E.E.Stoikova, R.V. Shamagsumova, S.V.Beljakova, G.A.Evtugyn, I.I.Stoikov, I.S.Antipin, H.C.Budnikov, IV Intern.Symp. "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures" May 13-17, 2006. Kazan, Russia. P.156.
2. Stoikova, E.E. Thick-film potentiometric sensors based on pyridine containing thiacalix[4]arenes as synthetic metal receptors [Text] / E.E.Stoikova, R.V.Shamagsumova, G.A. Evtugyn, H.C. Budnikov I.I.Stoikov, I.S.Antipin // International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006, 25-30 June, Moscow, Russia. Book of Abstracts.- 2006.- V.1.- P.289-290.
3. Евтюгин, Г.А. Тиакаликсарены как модификаторы электродов для создания потенциометрических и амперометрических сенсоров на металлы и органические кислоты [Текст] / Г.А.Евтюгин, Е.Е.Стойкова, Р.В. Шамагсумова, С.В.Белякова, И.И.Стойков, И.С.Антипин, Г.К.Будников // Труды Межд.конф."Химия, химическая технология и биотехнология", Томск, 11-16 сент. 2006. Томск. Т.2. С.222-223.

4. Evtugyn, G.A. Electrochemical solid-contact sensors based on thiacalix[4]arene derivatives [Text] / G.A.Evtugyn , E.E. Stoikova, S.V.Belyakova, R.V. Shamagsumova, H.C. Budnikov, I.I. Stoikov, I.S. Antipin // XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, 23-28 Oct. 2007. Moscow.- 2007.- V.2.- P.284.
5. Шамагсумова, Р.В. Электрохимические сенсоры на основе электродов, модифицированных замещенными тиакаликс[4]аренами [Текст] / Р.В. Шамагсумова, Е.Е. Стойкова, С.В. Белякова, У.Ю. Черкина, Н.Н. Долгова, Г.А. Евтюгин, Г.К. Будников, И.И. Стойков, И.С. Антипин // "ЭМА-2008" VII Всерос.конф. по электрохимическим методам анализа. 1-6 июня 2008 г. Уфа - Абзаково. С.124.
6. Шамагсумова, Р.В. Батареи твердоконтактных сенсоров на основе тиакаликсареновых рецепторов [Текст] / Р.В. Шамагсумова, Е.Е. Стойкова, С.В. Белякова, Н.Н. Долгова, Г.А. Евтюгин, И.И. Стойков, И.С. Антипин, А.А. Савельев, А.Н. Иванов // "Структура и динамика молекулярных систем" Сборник тезисов докладов и сообщений на XV Всероссийской конф. "Яльчик-2008" 30.06-4.07 2008. Москва - Йошкар-Ола – Уфа - Казань.- 2008.- С.275.
7. Белякова, С.В. Тонкопленочные ион-селективные электроды на основе тиакаликс[4]аренов и полианилина [Текст] / С.В. Белякова, Р.В. Шамагсумова, А.В. Порфирьева // VI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века". Тезисы докладов.- 2006.- С.129.
8. Шамагсумова, Р.В. Контроль селективности и чувствительности определения ионов металлов с помощью твердоконтактных сенсоров на основе нейтральных ионофоров [Текст] / Р.В. Шамагсумова, М.С. Чебурова // VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века". Тезисы докладов.- 2007.- С.134.
9. Шамагсумова, Р.В. Мультисенсорная система для классификации зеленого чая [Текст] / Р.В. Шамагсумова, С.В. Белякова, Н.Н. Долгова, У.Ю. Черкина // VIII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века". Тезисы докладов.- 2008.- С.91.