

На правах рукописи

Михалева Ольга Викторовна

**НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ПАВ-СЕНСОРОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Саратов

2008

Работа выполнена в Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского и ОАО «Саратовский институт стекла».

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Кулапина Елена Григорьевна

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
Гусакова Наталья Николаевна

доктор химических наук
Остроумов Игорь Геннадьевич

Ведущая организация Казанский государственный университет,
г. Казань

Защита состоится **«02» июля 2008 года в 11 часов** на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корп.1, химический факультет СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Автореферат разослан **«23» мая 2008 г.**

Ученый секретарь
диссертационного совета

В.В.Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Количественное определение синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ) – наиболее сложный вид органического анализа. Это определяется необходимостью достижения селективности определения, поскольку и в производстве, и в составе различных продуктов всегда присутствуют смеси ПАВ одного или различных типов, включая близкие гомологи. Проблема усугубляется многообразием типов ПАВ, их гидрофильно-гидрофобными свойствами и широким диапазоном содержания в объектах контроля – от сотых процента в бытовых стоках до десятков процентов в технологических объектах. Потенциометрические методы способны обеспечить экспрессный контроль ПАВ без изменения состава образца и в самых широких пределах их содержания. Эти преимущества обеспечили потенциометрическим сенсорам достойное место в технологическом контроле ПАВ, в рутинном анализе промышленных и бытовых стоков, при анализе ряда продуктов (косметические, моющие средства и др.).

В настоящее время расширились области применения ПАВ. Актуальными задачами являются определение биоприоритетных ПАВ в пищевых продуктах, лекарственных препаратах, отличающихся сложностью состава.

Весьма перспективными модифицированными продуктами НПВ являются их сульфатированные производные. Они отличаются лучшей пенообразующей способностью, простотой введения в состав моющей композиции, лучшей моющей способностью, меньшим раздражающим действием на кожу. Известные методы определения неионных ПАВ и сульфатированных производных предполагают их предварительное разделение, требуют использования токсичных растворителей и сложной аппаратуры. Разработка экспрессного способа раздельного определения этих компонентов для контроля технологического процесса получения технических препаратов и состава современных жидких моющих средств (ЖМС) является актуальной проблемой.

Использование наночистотационных мембран (молекулярных сит) для разделения гомологов неионных ПАВ и в качестве модификаторов мембранной

поверхности ПАВ-сенсоров также актуально на современном этапе развития ионометрии ПАВ.

Диссертационная работа выполнена в рамках исследований кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского государственного университета (номер гос.регистрации № 01.200.114305, № 0120.0603509 (2006 - 2010 г.г.)), при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям по теме: «Создание мембран и каталитических систем на основе нанотехнологий, наносистем и принципов самосборки» (контракт № 02.513.11.3028); а также по заказу ООО «Хенкель-Юг» по теме «Разработка методики ионометрического определения несульфатированного лаурилового спирта в лаурилэтоксисульфате натрия».

Цель работы заключалась в развитии новых направлений практического применения модифицированных и немодифицированных потенциометрических ПАВ-сенсоров, оценке транспортных свойств и пропускающей способности нанофильтрационных мембран (молекулярных сит).

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

- исследовать транспортные свойства и пропускающую способность молекулярных сит в условиях диффузионного массопереноса при варьировании природы порообразователей, природы и концентрации гомологов полиэтоксилатов в контактирующих растворах;
- на основании транспортных характеристик установить возможность разделения гомологов полиоксиэтилированных нонилфенолов с использованием нанофильтрационных мембран;
- предложить способ экспрессного определения микроколичеств неионных ПАВ в присутствии значительных избытков сульфатированных производных без их предварительного разделения;
- оценить возможность использования сенсоров для определения биоприоритетных ПАВ в белковых и эмульсионных средах;
- разработать и метрологически аттестовать методику раздельного определения оксиэтилированного лаурилового спирта и лаурилэтоксисульфата натрия в технических препаратах современных жидких моющих средств;
- разработать методики определения биоприоритетных ПАВ в пищевых продуктах, лекарственных средствах.

Объекты и методы исследования. Для решения поставленных задач в работе использован разработанный ранее тведоконтактный сенсор на основе тетрафенилбората цетилпиридиния ($\text{ЦП}^+\text{-ТФБ}^-$), который позволяет в варианте потенциометрического титрования определять анионные, катионные и неионные ПАВ (Патент № 2141106, 1999). В настоящей работе впервые использованы жидkokонтактные сенсоры на основе $\text{ЦП}^+\text{-ТФБ}^-$. В отдельных случаях использованы сенсоры на основе додецилсульфата цетилпиридиния, тетрафенилборатных солей комплексных катионов бария (II) с полиэтоксилатами.

В качестве нанofильтрационных мембран – модификаторов поверхности сенсоров, использовались ПВХ-молекулярные сита, порообразующих веществ – водорастворимые гомологи полиоксиэтилированных нонилфенолов ($C_{\text{ПАВ}}=1-2\%$), додецилбензолсульфонат натрия. Нанofильтрационные мембраны впервые применены для разделения гомологов полиоксиэтилированных нонилфенолов и модифицирования поверхности твердоконтактных и жидkokонтактных сенсоров для их применения в сложных по составу объектах без отделения матрицы.

Потенциометрические измерения проводили на иономерх универсальных И-130М, И-160 с погрешностью ± 1 мВ; электрод сравнения – хлоридсеребряный.

Транспортные свойства мембран в условиях диффузионного массопереноса изучали в ячейке, состоящей из двух отделений (каждое объемом 500 мл), разделенных мембраной. В одном находились растворы нонилфенолов различной концентрации – источник, в другом – дистиллированная вода – приемник. Оба раствора перемешивали магнитными мешалками. Концентрацию ПАВ в источнике и приемнике определяли потенциометрически с ПАВ-селективными сенсорами.

Исследовались гомологи полиоксиэтилированных нонилфенолов $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$ ($m=12-100$), додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, хлорид цетилпиридиния $C_{16}H_{35}C_5H_4NCl$ (содержание основного вещества 96-98%).

В качестве объектов анализа выступали технические препараты жидких моющих средств, различные пищевые продукты и лекарственные средства. В

процессе разработки методик определения ПАВ устанавливались оптимальные условия: навеска образца, условия растворения, осаждение белков, фильтрование пробы, объем аликвотной части, концентрация титранта; оценивались воспроизводимость и правильность определений.

Научная новизна полученных в диссертации результатов заключается в том, что:

- развиты новые направления практического применения модифицированных и немодифицированных потенциометрических ПАВ-сенсоров – для определения анионных, катионных и неионных ПАВ в белковых, эмульсионных, агрессивных средах без отделения сложных матриц;
- установлено влияние природы и концентрации гомологов полиэтоксипропилированных нонилфенолов на транспортные свойства и пропускающую способность молекулярных сит в условиях диффузионного массопереноса;
- на основании транспортных характеристик нанофильтрационных мембран показана возможность разделения гомологов полиоксипропилированных нонилфенолов с использованием молекулярных сит в модельных смесях;
- предложен экспрессный способ определения неионных ПАВ и их сульфатированных производных без их предварительного разделения для контроля технологического процесса получения и состава технических препаратов ЖМС;
- показана возможность применения модифицированных и немодифицированных ПАВ-сенсоров для экспрессного определения биоприоритетных анионных, катионных и неионных ПАВ в пищевых продуктах, лекарственных препаратах.

Научная новизна разработок защищена патентом РФ.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

- разработана и метрологически аттестована методика раздельного определения оксипропилированного лаурилового спирта и лаурилэтоксисульфата натрия в технических образцах жидких моющих средств;
- разработаны методики определения эмульгаторов в кондитерских, шоколадных, молочных, колбасных изделиях, твердых сычужных сырах;

- разработаны методики определения ПАВ как лекарственных и вспомогательных веществ в различных лекарственных формах (жидких, таблетированных, спреях, кремах, мазях и др.).

Положения, выносимые на защиту:

- влияние природы порообразователей, природы и концентрации контактирующих растворов гомологов полиоксиэтилированных нонилфенолов на транспортные свойства и пропускающую способность молекулярных сит;
- способ экспрессного определения неионных ПАВ и их сульфатированных производных без их предварительного разделения;
- экспрессные способы определения биоприоритетных анионных, катионных и неионных ПАВ в пищевых продуктах, лекарственных препаратах.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на: II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, 2005); International Congress on Analytical Sciences (ICAS-2006, Moscow, 2006); IV Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2006» (Самара, 2006); XVII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2007); II Всероссийской научной конференции «Аналитика России» (Краснодар, 2007), 10th Russian-German-Ukrainian Analytical Symposium «ARGUS' 2007 Nano Analytics» (Saratov, 2007), VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008» (Уфа, 2008).

Публикации. Всего опубликовано 20 работ, по материалам диссертации – 15, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, патент, статья в рецензируемом журнале, 2 депонированные рукописи, 9 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 193 страницах машинописного текста, содержит 33 таблицы, 43 рисунка. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы и приложений. Библиография включает 202 источника.

Во введении рассмотрена актуальность исследований по новым направлениям применения потенциометрических ПАВ-сенсоров, сформулирована цель и задачи исследования, новизна и практическая значимость работы.

В главе 1 приведен обзор литературы по современным методам определения индивидуальных ПАВ, отдельного определения ПАВ различных типов и их гомологов. Рассматриваются обобщенные и систематизированные литературные данные по способам получения, методам исследования наночистот мембран, их практическому применению, а также транспортным свойствам.

В главе 2 представлена постановка задачи исследования, описаны объекты, методы исследования и аппаратура, используемые реактивы и материалы. Приведены методики синтеза электродно-активных соединений (ЭАС) и молекулярных сит, техника изготовления немодифицированных и модифицированных твердоконтактных и жидкоконтактных сенсоров, условия подготовки сенсоров к работе.

В главе 3 приведены результаты исследований транспортных свойств наночистот мембран (порообразователи – полиоксиэтилированные нонилфенолы с различным числом оксиэтильных групп) в условиях диффузионного массопереноса. Приведены количественные характеристики мембранного транспорта в зависимости от природы порообразователей, состава и концентрации контактирующих растворов гомологов полиэтоксилатов.

Глава 4 посвящена разработке и метрологической аттестации методики отдельного определения оксиэтилированного лаурилового спирта и лаурилэтоксисульфата натрия в технических препаратах современных жидких моющих средств.

В пятой главе приведены способы пробоподготовки и ионометрическому определению эмульгаторов в пищевых продуктах.

Глава 6 посвящена литературному скринингу и выявлению на его основе лекарственных препаратов, использующих ПАВ в качестве основных и вспомогательных веществ, экспрессному ионометрическому определению ПАВ в фармацевтических формах.

В приложениях приведены разработанные методики определения биоприоритетных ПАВ в пищевых продуктах, лекарственных средствах, титульные листы патентно-лицензионных документов, документы по метрологической аттестации методики отдельного определения НПАВ и их сульфатированных производных.

Транспортные свойства нанофильтрационных пластифицированных поливинилхлоридных мембран (молекулярных сит)

Способность к разделению проникающих компонентов характерна для мембран любого типа, но наиболее она выражена для мембран, обеспечивающих селективный транспорт, и в электрохимических датчиках. Ионную селективность часто выражают при помощи параметров ионной экстракции, проницаемости, коэффициентов диффузии или подвижностей. Коэффициент проницаемости является комплексной характеристикой процесса прохождения вещества через мембрану и зависит от концентрации диффундирующего вещества.

Для количественного описания диффузионного массопереноса через нанофильтрационные мембраны использовали упрощенное уравнение потока:

$$J = P(C_1 - C_2),$$

где J – поток ионов; P – коэффициент проницаемости, м/с; C_1 и C_2 – концентрации растворов 1 и 2, причем $C_1 > C_2$, М.

Для проницаемости мембран уравнение:

$$\ln \left\{ 1 - \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) \frac{C_2^t}{C_1^0} \right\} = -PS \left[\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right] t,$$

где C_2^t – средняя молярная концентрация раствора в секции приемника в момент времени t , моль/л; C_1^0 – исходная молярная концентрация раствора в секции источника, моль/л; V_1 и V_2 – объемы секций ячейки, м³; $V_1 = V_2$, S – площадь поверхности мембраны, м²; t – интервал времени, с. (Морф В. Принципы работы ионселективных электродов и мембранный транспорт. – М.: Мир, 1985. – 280 с.)

Коэффициенты распределения полиоксиэтилированных нонилфенолов через молекулярные сита находили по формуле (1), коэффициенты диффузии по формуле (2):

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (1), \quad D = \frac{P \cdot V}{S} \quad (2),$$

где C_1 и C_2 концентрации растворов 1 и 2 в условиях установившегося равновесия, моль/л; V – объем секции, м³; P – коэффициент проницаемости, м/с; S – площадь поверхности мембраны, контактирующей с раствором, м².

Транспортные свойства молекулярных сит исследовали при варьировании природы порообразователей, природы и концентрации полиэтоксилатов в контактирующих растворах. Количественную оценку проницаемости и потоков неионных ПАВ через молекулярные сита проводили для полиоксиэтилированных нонилфенолов с числом оксиэтильных групп 12, 22, 30, 40, 60, 100. В условиях самодиффузии равновесие достигается через 1,5-2 ч в зависимости от природы НП АВ в контактирующем растворе.

На рис.1, 2 в качестве примеров представлены зависимости проницаемости и потоков полиэтоксилатов для наночелтратационных мембран от концентрации и природы нонилфенолов в контактирующих растворах.

При повышении концентрации полиэтоксилатов в источнике проницаемость уменьшается, а поток НП АВ увеличивается. С увеличением числа оксиэтильных групп нонилфенолов в источнике пропускающая способность наночелтратационных мембран уменьшается.

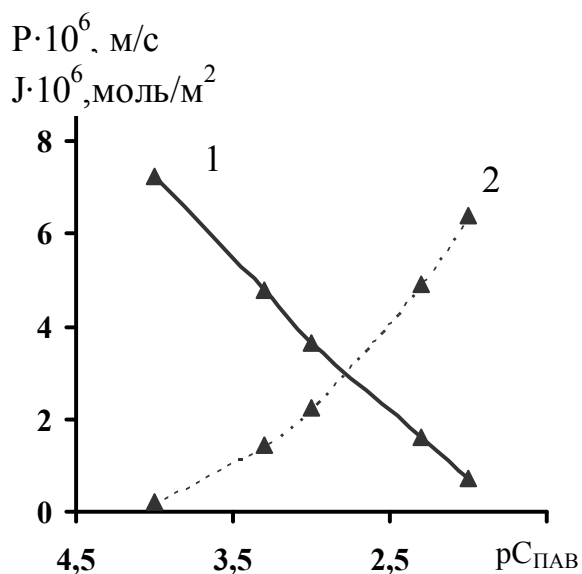


Рис. 1. Зависимости проницаемости (1) и потока (2) НФ-12 через наночелтратационные мембраны от концентрации контактирующих растворов НФ-12 (порообразователь НФ-12)

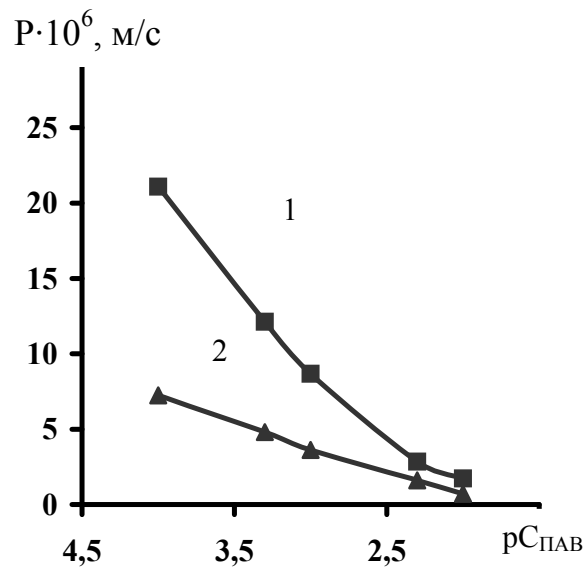


Рис. 2. Зависимость проницаемости нонилфенолов через молекулярные сита на основе НФ-12 от концентрации и природы внешних растворов: НФ-12 (1), НФ-22 (2)

На рис.3 в качестве примеров представлены зависимости коэффициентов распределения и коэффициентов диффузии от числа оксиэтильных групп нонилфенолов в приемлеманных растворах (порообразователь НФ-22).

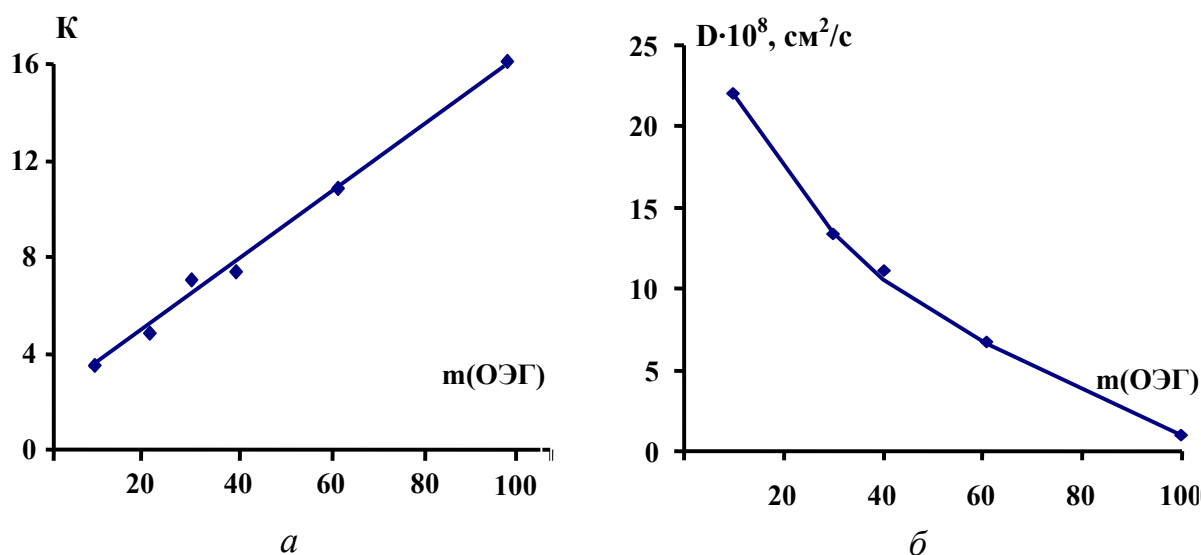


Рис.3. Зависимость коэффициента распределения (*a*) и коэффициента диффузии (*б*) от числа оксиэтильных групп нонилфенолов в контактирующих растворах (порообразователь НФ-22), $C_{\text{НФм}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М.

Все количественные характеристики мембранного транспорта зависят от природы порообразователей. С увеличением размеров порообразователей пропускающая способность нанофильтрационных мембран возрастает.

Молекулярные сита использованы для разделения смесей полиоксиэтилированных нонилфенолов, различающихся числом оксиэтильных групп.

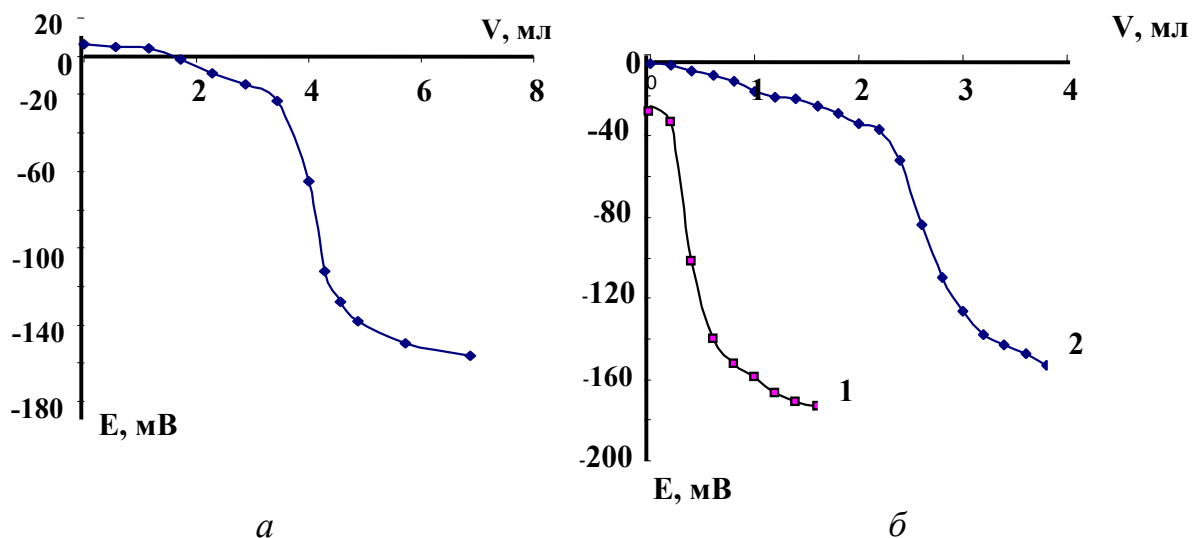


Рис.4. Кривые титрования смеси гомологов полиоксиэтилированных нонилфенолов НФ-12 и НФ-60: *a* - до разделения, *б* - после разделения (в приемнике – 1, в источнике – 2)

На рис.4 в качестве примера приведены кривые потенциометрического титрования модельной смеси НФ-12 ($1 \cdot 10^{-3} \text{M}$) и НФ-60 ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$) до разделения (а) и после их разделения (б) с использованием молекулярного сита (порообразователь – НФ-12). Установлены оптимальные соотношения компонентов и концентрационные интервалы ($S_r \leq 0,1$).

Раздельное определение оксиэтилированного лаурилового спирта и лаурилэтоксисульфата натрия в технических препаратах современных ЖМС

Лаурилэтоксисульфат натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10/12}\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_2\text{SO}_3\text{Na}$ (СЛС) – анионное поверхностно-активное вещество, представляющее смесь простых эфиров, натриевых солей, полученную сульфатированием оксиэтилированного лаурилового спирта с последующей нейтрализацией: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10/12}-\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (ЛС).

Для контроля качества данных продуктов необходимо определение процента сульфатирования и остаточных содержаний несульфированных продуктов. Методов, позволяющих быстро и надёжно определить эти характеристики без предварительного разделения, в литературе не описано.

В работе предложен экспрессный способ ионометрического определения микроколичеств оксиэтилированного лаурилового спирта и лаурилэтоксисульфата натрия без их предварительного разделения в современных жидких моющих средствах. В основу определения оксиэтилированного лаурилового спирта положена реакция взаимодействия ЛС с ионами бария (II) с образованием комплексных катионов $[\text{Ba}(\text{ОЭГ})_{12}]^{2+}$ с последующим их осаждением тетрафенилборат-ионами $[\text{Ba}(\text{ОЭГ})_{12}]^{2+} \cdot 2\text{ТФБ}^- \downarrow$. Сульфатированные производные взаимодействуют с катионами цетилпиридиния по схеме: $\text{RSO}_3^- + \text{ЦП}^+ \rightarrow \text{RSO}_3^- \cdot \text{ЦП}^+ \downarrow$.

В оптимальных условиях проведено потенциометрическое титрование 0,1-0,01% растворов оксиэтилированного лаурилового спирта (рис.5).

Установлено наличие прямолинейной зависимости между объёмом тетрафенилбората, конечной точке титрования и содержанием ЛС, которая сохраняется в широком концентрационном интервале (0,1-5 мг ЛС).

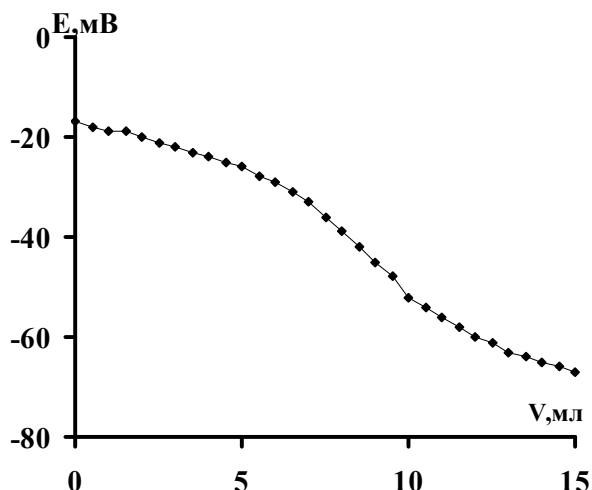


Рис.5. Кривая потенциометрического титрования 0,1%-ного раствора ЛС тетрафенилборатом натрия; $V=3,0$ мл, $C_{\text{ТФБ}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М

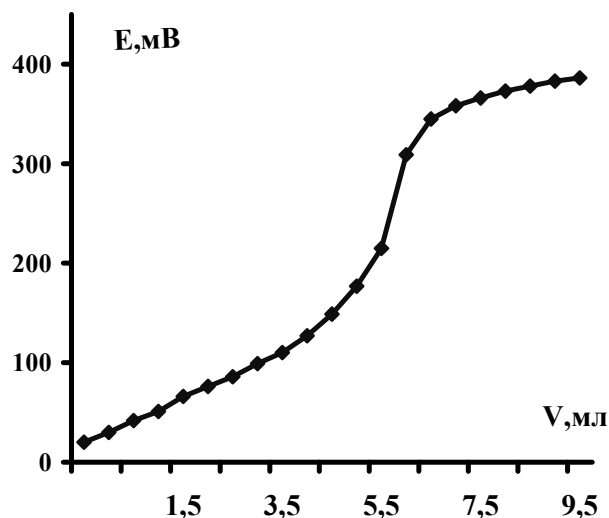


Рис.6. Кривая потенциометрического титрования ЖМС хлоридом цетилпиридиния; $V_{\text{ал}}=3,0$ мл, $C_{\text{ЦПХ}}=1 \cdot 10^{-3}$ М

Технические препараты ЖМС имеют сложный состав ($\approx 70\%$ сульфатированного продукта, допустимое содержание оксиэтилированного лаурилового спирта – 1-2%), отличаются высокой вязкостью. Необходимо подобрать оптимальные условия определения микроколичеств ЛС в присутствии значительных избытков сульфатированных производных.

В качестве оптимальных нами рекомендуются 0,1%-ные растворы ЖМС ($C = n \cdot 10^{-3}$ М). С другой стороны, при содержании ЛС в ЖМС порядка 2%, в аликвоте 10 мл концентрация составляет $3,57 \cdot 10^{-5}$ М. Повышение концентрации СЛС приводит к увеличению содержания ЛС, но при этом наблюдается высокая адсорбция продуктов на поверхности электрода и сокращается срок его службы.

Для определения оксиэтилированного лаурилового спирта в ЖМС проведено потенциометрическое титрование технических образцов ЖМС тетрафенилборатом натрия. При этом варьировались концентрации исходных образцов (0,1, 0,5, 1%-ные растворы), концентрации и аликвоты хлорида бария (0,1 М, 1 М растворы, 1 – 5 мл), концентрации тетрафенилбората натрия ($5 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$ М), установлены оптимальные условия. Для более точного определения точки эквивалентности обработку интегральных кривых титрования проводили по методу Грана.

Поскольку лаурилэтоксисульфат натрия и оксиэтилированный лауриловый спирт содержат оксиэтильные группы, то тетрафенилборатом натрия в

присутствии $BaCl_2$ титруются оба вещества. Для определения остаточных количеств несурфированного лаурилового спирта необходимо определить объём тетрафенилбората натрия, израсходованного на взаимодействие с лаурилэтоксисульфатом. Этот объём рассчитывается исходя из содержания СЛС, которое предварительно определяется по результатам титрования образцов хлоридом цетилпиридиния (рис.6). По данным потенциометрического титрования рассчитано содержание сульфатированных продуктов в технических образцах ЖМС (табл.1).

Предложен способ расчета содержания оксиэтилированного лаурилового спирта в технических препаратах ЖМС; результаты определения представлены в табл.1.

Таблица 1. Содержание лаурилэтоксисульфата натрия и оксиэтилированного лаурилового спирта в промышленных образцах ЖМС (n=10, P=0,95)

Образец	Лаурилэтоксисульфат натрия		Оксиэтилированный лауриловый спирт	
	$(\omega \pm \Delta\omega)$, %	S_r	$(\omega \pm \Delta\omega)$, %	S_r
1	68,7±1,8	0,04	1,58±0,11	0,10
2	69,3±2,4	0,05	2,14±0,12	0,08
3	67,9±1,8	0,04	2,12±0,15	0,10
4	68,3±1,9	0,04	2,34±0,16	0,09
5	68,7±2,3	0,05	2,26±0,18	0,11
6	69,5±2,6	0,05	1,96±0,11	0,08
7	70,1±1,9	0,04	2,18±0,14	0,09

Правильность определения оценена сравнением результатов по сульфированным производным с данными двухфазного титрования, по оксиэтилированному лауриловому спирту с данными хроматографического определения (табл.2).

Таблица 2. Оценка правильности ионометрического определения оксиэтилированного лаурилового спирта в промышленных образцах ЖМС

Образец	Ионометрия, ω , %	ВЭЖХ, ω , %	d
1	1,58±0,11	1,42	0,11
6	1,96±0,11	2,12	0,08
7	2,18±0,14	2,34	0,07

Разработанная методика определения остаточных количеств оксиэтилированного лаурилового спирта метрологически аттестована. Предложенный способ отличается экспрессностью, простотой лабораторного оборудования, низким пределом обнаружения, широким диапазоном определяемых содержаний, не требует использования органических растворителей.

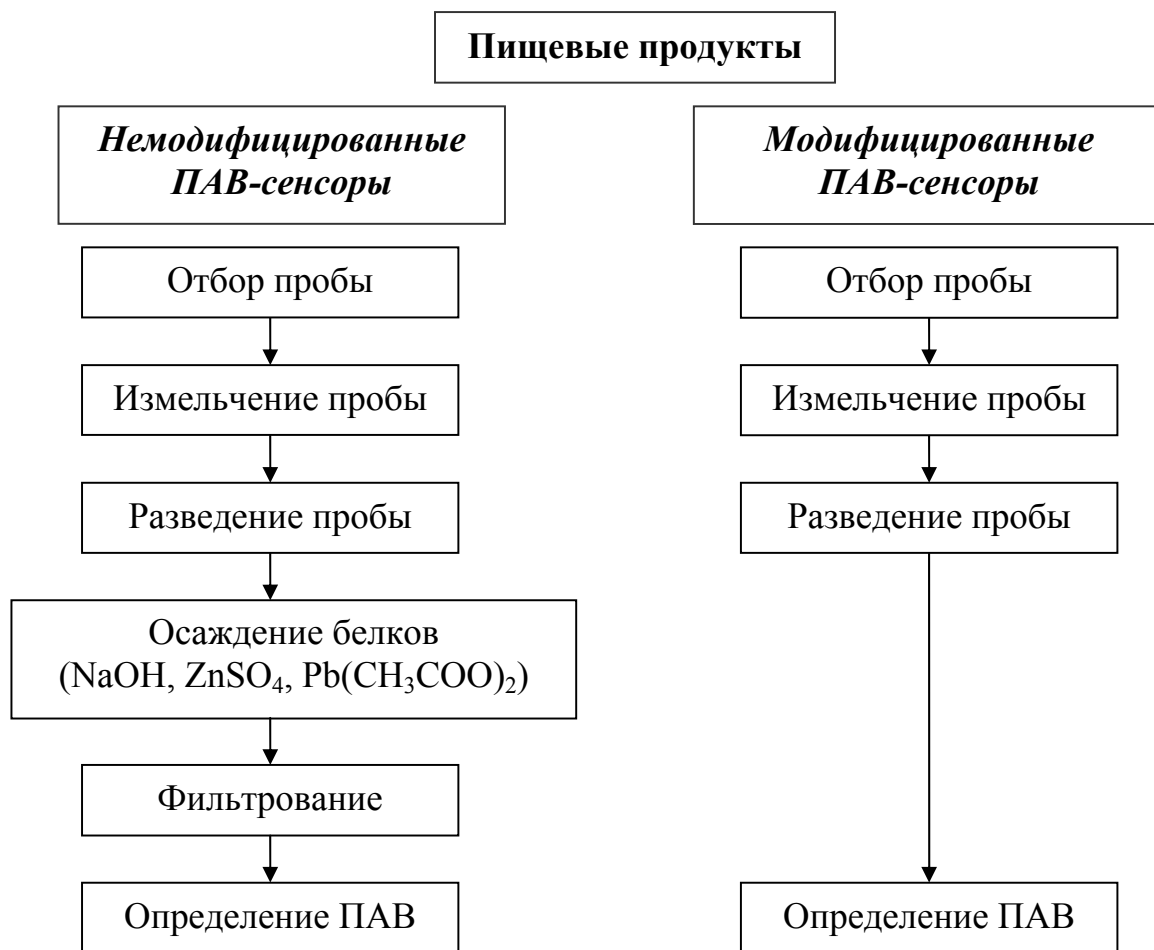
Применение потенциометрических сенсоров для определения эмульгаторов в пищевых продуктах

Использование пищевых пленкообразующих покрытий, пищевых добавок на основе биоприоритетных поверхностно-активных веществ, которые представляют собой производные пищевых жиров, позволяет создавать продукты с длительным сроком хранения и прогнозируемым качеством. В качестве пищевых эмульгаторов в промышленности используются как натуральные, так и синтетические эмульгаторы, в частности полиоксиэтиленсорбитаны (TWEEN'ы), сложные эфиры полипропиленгликоля и жирных кислот, эфиры сорбитана (SPAN'ы).

В настоящей работе потенциометрические сенсоры применены для определения синтетических эмульгаторов в пищевых продуктах. С целью исключения мешающего влияния белков поверхность ПАВ-сенсоров модифицировались наночистыми мембранами (молекулярными ситами).

В качестве объектов исследования нами выбраны кондитерские, шоколадные, молочные и колбасные изделия, содержащие в качестве эмульгаторов биоприоритетные неионные поверхностно-активные вещества E432-E436 (твинны), E491-E496 (эфиры полисорбата, спены). Для осаждения белков использовали ацетат свинца или сульфат цинка.

Схемы пробоподготовки исследуемых изделий для определения эмульгаторов с немодифицированными и модифицированными ПАВ-сенсорами представлены ниже.



На рис.7 в качестве примеров представлены кривые титрования эмульгаторов в различных пищевых продуктах.

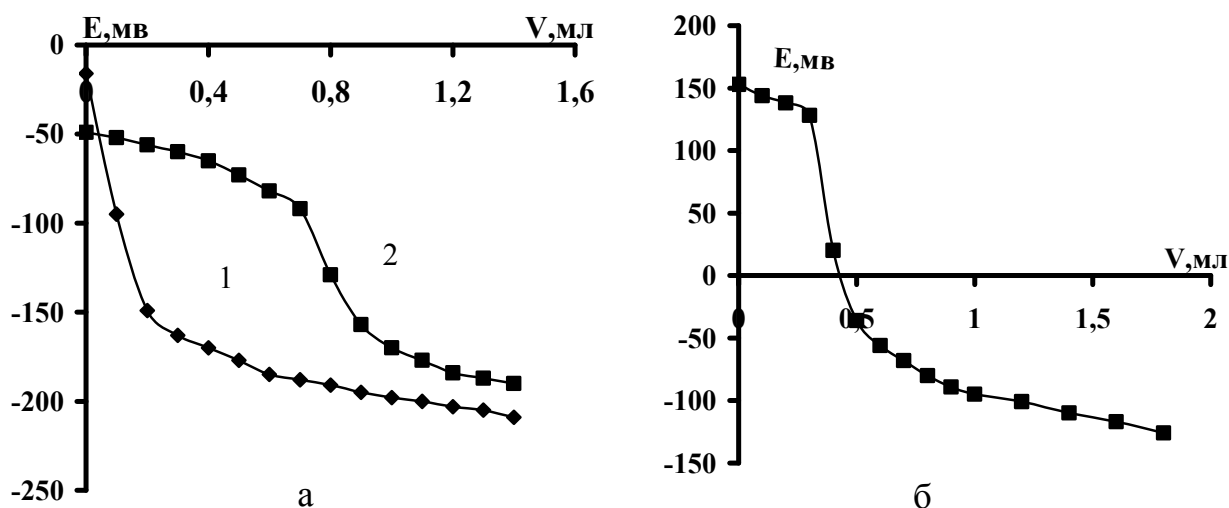


Рис.7. Кривые титрования эмульгаторов: *а* – рулет бисквитный (1), рулет бисквитный с добавкой Твин-80 (2); *б* – сухие сливки; $C_{\text{ТФБ}}=5 \cdot 10^{-4} \text{М}$

Пересчет содержания эмульгаторов в пищевых продуктах проводился на Твин-80. Правильность определения оценивалась методом «введено-найдено». Добавка Твина-80 вводилась в фильтраты бисквитного пирожного и рулета бисквитного, а также в навески этих образцов и проводилась через все стадии пробоподготовки (рис.7, кривая 2). Показано, что найденные содержания Твина-80 соответствуют введенным, относительная погрешность составляет 5-6 %.

Пробоподготовка и определение эмульгаторов в твердых сычужных сырах. Для твердых сычужных сыров в качестве титранта использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор хлорида цетилпиридиния (рис.8).

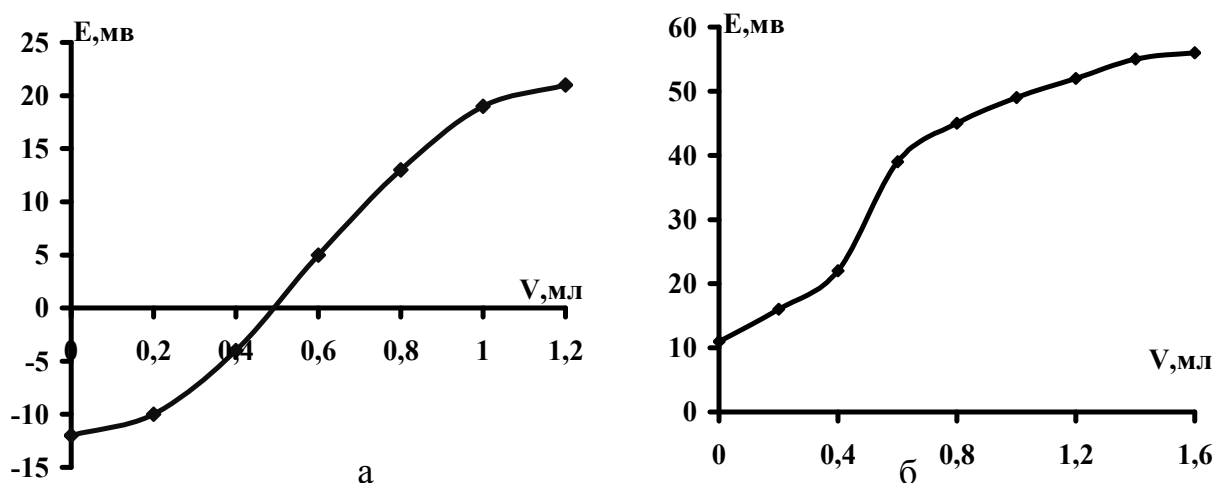


Рис.8. Кривые титрования твердого сычужного сыра с немодифицированным (а) и модифицированным (б) сенсорами; титрант $1 \cdot 10^{-3}$ М ЦПХ, $V_{ал}=5$ мл

Разработанная методика определения эмульгаторов в твердых сычужных сырах осложнена длительной пробоподготовкой (1,5-2 часа). Для уменьшения времени пробоподготовки анализируемых образцов, устранения мешающего действия белков, а также для увеличения срока службы электродов нами проведено модифицирование поверхности электрода на основе ЦП⁺-ТФБ⁻ молекулярным ситом с заданным размером пор (порообразователь – додецилбензолсульфонат натрия).

Правильность определения эмульгаторов в твердых сычужных сырах оценивалось методом «введено-найдено»: при введении 1,04 мг АПАВ найдено $(0,96 \pm 0,05)$ мг. Относительная погрешность составила 8%.

Таким образом, разработаны методики ионометрического определения биоприоритетных неионных ПАВ (Твин-80) в кондитерских, молочных, шоколадных и колбасных изделиях, анионных ПАВ – в твердых сычужных сырах (табл.3).

Таблица 3. Содержание эмульгаторов в пищевых продуктах (n=3, P=0,95)

Анализируемый объект	$\bar{m} \pm \Delta m$, мг/г	Sr
Рулет бисквитный	0,13±0,03	0,09
Бисквитное пирожное	0,17±0,03	0,07
Кукурузные хлопья	1,35±0,17	0,05
Конфеты	4,12±0,60	0,06
Сухие сливки	1,63±0,30	0,08
Сырок глазурированный	1,91±0,40	0,08
Сосиски «Молочные»	0,54±0,12	0,09
Сыр «Маасдам» 45%	0,18±0,02	0,04
Сыр «Добрыня сливочный» 60%	3,62±0,50	0,06

Применение потенциометрических сенсоров в анализе лекарственных препаратов

Биоприоритетные ПАВ используются в качестве лекарственных и вспомогательных (эмульгаторы, солюбилизаторы, стабилизаторы и др.) веществ в фармацевтических формах.

Определение катионных ПАВ как лекарственных веществ. Катионоактивные ПАВ (детергенты), особенно соли четвертичных аммониевых и пиридиниевых соединений, хлоргексидин обладают сильным бактерицидным действием. Разработаны методики определения катионных поверхностно-активных антисептиков в некоторых разрешенных к медицинскому применению ПАВ-содержащих лекарственных препаратах (рис.9, табл.4). Правильность определения контролировали методом «введено-найдено», для отдельных препаратов – сравнением с декларированным содержанием.

Время анализа составляет 30-40 мин. Компоненты, входящие в состав лекарственных препаратов, не мешают определению.

Рис.9. Кривые титрования КПАВ в лекарственных препаратах: Калгель (1), Хлоргексидин (2), Интим-спрей (3), Нитифор (4). Титрант – додецилсульфат натрия. $C_{\text{ддс}} M$: $1 \cdot 10^{-3} M$ (1), $5 \cdot 10^{-3}$ (2, 3), $1 \cdot 10^{-2}$ (4). ЭАС – ЦП-ТФБ.

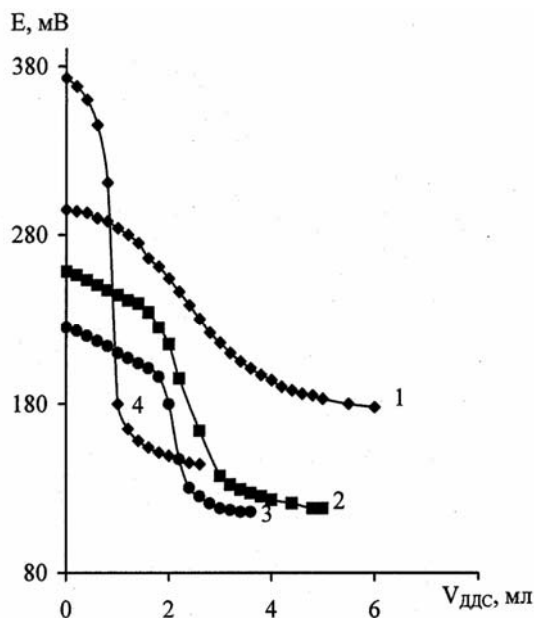


Таблица 4. Результаты определения КПАВ в лекарственных препаратах (n=3, P=0,95)

Лекарственный препарат	Определяемое ПАВ	Найдено, (m±Δm)	S _г
Калгель	ЦПХ	(1,00±0,06)мг/г	0,02
Гексорал	ЦПХ	(0,18±0,03) %	0,07
Псило-бальзам	ЦПХ	(0,10±0,01)г/100г	0,05
Нитифор	ЦТАБ	(0,63±0,05)%	0,03
Хлоргексидин	Хлоргексидин	(0,051±0,005)%	0,04
Интим-спрей	Хлоргексидин	(0,053±0,002)%	0,02
Гексикон	Хлоргексидин	(0,018±0,001) г/свеча	0,02
Антиангин	Хлоргексидин	(0,26±0,04)мг/г	0,06

Определение ПАВ как вспомогательных веществ. В качестве синтетических вспомогательных веществ используются полиэтиленоксиды, TWEEN'ы, SPAN'ы, а также четвертичные аммониевые основания. ПАВ как вспомогательные вещества в значительной степени могут влиять на фармакологическую активность лекарственных веществ: усиливать действие лекарств или снижать их активность, изменять характер действия.

Определение неионных ПАВ (в спреях, успокоительных средствах, мазях). Титрование НПАВ проводят в избытке хлорида бария тетрафенилборатом.

Наблюдается прямопропорциональная зависимость между объемом пробы лекарственного препарата и объемом ТФБ в конечной точке титрования, что

свидетельствует о стехиометрическом взаимодействии в исследуемых системах.

Для уменьшения влияния компонентов лекарственных средств на потенциометрический отклик электродов поверхность мембраны была модифицирована нанофильтрационными мембранами, порообразователь – полиоксиэтилированный нонилфенол НФ-12, Твин-80. Использование молекулярных сит увеличивает срок службы сенсоров, уменьшается время их кондиционирования в дистиллированной воде.

Результаты определения НП АВ как вспомогательных веществ в анализируемых лекарственных средствах представлены в табл.5.

Таблица 5. Результаты определения НП АВ как вспомогательных веществ в различных лекарственных препаратах (n=3, P=0,95)

Лекарственный препарат	Определяемое ПАВ	Титрант	Содержание ($m \pm \Delta m$), мг/мл	S_r
Ингалипт (спрей)	Твин-80	ТФБ, ВаCl ₂	29,7±6,3	0,09
Новопассит	ППГ	ТФБ, ВаCl ₂	0,028±0,002	0,04
Детский крем (смягчающий)	ПЭГ-400	ТФБ, ВаCl ₂	8,15±0,38 (мг/г)	0,02

Все методики отличаются экспрессностью, широким диапазоном определяемых содержаний, применимы к анализу спреев (Ингалипт), сиропообразных жидкостей (Новопассит), кремов («Детский»). При этом электроды после каждого титрования необходимо кондиционировать в дистиллированной воде 30-40 мин.

ВЫВОДЫ

1. Развита новая направления практического применения модифицированных и немодифицированных потенциометрических ПАВ-сенсоров. Показана возможность анализа на содержание ПАВ пищевых продуктов, лекарственных средств, неионных ПАВ и их сульфатированных производных, гомологов полиэтоксилатов.
2. Определены количественные характеристики мембранного транспорта для нанофильтрационных мембран в условиях диффузионного массопереноса.

Установлено влияние природы порообразователей, природы и концентрации контактирующих растворов на транспортные свойства молекулярных сит.

3. Показана возможность разделения гомологов полиоксиэтилированных нонилфенолов с использованием молекулярных сит в модельных смесях с последующим их определением методом потенциометрического титрования.
4. Разработана и метрологически аттестована методика отдельного ионометрического определения микроколичеств неионных ПАВ, сульфатированных производных в технических препаратах жидких моющих средств. Правильность определения контролировалась методом ВЭЖХ и двухфазного титрования.
5. Разработаны методики экспрессного определения синтетических эмульгаторов в пищевых продуктах, катионных и неионных ПАВ как лекарственных и вспомогательных веществ в лекарственных препаратах.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Кулапина Е.Г., Михалева О.В., Макарова Н.М. Транспортные свойства нанопористых пластифицированных поливинилхлоридных мембран// Журн.аналит.химии. 2008. т. 63. №5. С.467-473.
2. Михалева Н.М., Кулапина Е.Г., Михалева О.В. Определение катионных поверхностно-активных веществ в лекарственных препаратах с применением ионоселективных электродов// Хим.-фарм.журн. 2008. т. 42. №4. С.50-52.
3. Михалева О.В., Кулапина Е.Г., Саушкина С.Н., Хритова И.А. Способ определения неионогенных ПАВ в их сульфатированных производных// Решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2007103756/28(004044) от 18.02.2008г.
4. Михалева Н.М., Кулапина Е.Г., Михалева О.В. Твердоконтактные потенциометрические сенсоры в мультисенсорном анализе гомологов неионных поверхностно-активных веществ// Сенсор. 2006. № 1. С.35-39.
5. Михалева О.В., Кулапина Е.Г. Нанопористые мембраны. Способы получения. Применение/ Деп. обзор. ВИНТИ. М., 2007. №75-В2007. 39с.
6. Михалева О.В., Кулапина Е.Г. Методы исследования нанопористых мембран. Способы их модифицирования/ Деп. обзор. ВИНТИ. М., 2007. №76-В2007. 31с.
7. Mikhaleva N.M., Kulapina E.G., Mikhaleva O.V. Arrays of nonionic-surfactant sensors and artificial neural networks for analysis of homologous polyoxyethylated nonylphenols // International Congress on Analytical Sciences -2006. Moscow, 2006. V. 2.- P.632-633.
8. Кулапина Е.Г., Саушкина С.Н., Михалева О.В. Отдельное ионометрическое определение оксиэтилированных неионогенных ПАВ и их сульфатированных продуктов в жидких моющих средствах //В кн. IV Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика - 2006». Самара, 2006. С.187.
9. Михалева Н.М., Кулапина Е.Г., Михалева О.В., Саушкина С.Н. Применение массивов сенсоров для отдельного определения гомологов полиоксиэтилированных

нонилфенолов // В кн. IV Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика - 2006». Самара, 2006. С.211.

10. Кулапина Е.Г., Михалева О.В., Макарова Н.М. Применение потенциометрических сенсоров для определения катионных ПАВ в лекарственных препаратах// В кн. XVII Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2007. С.117-118.
11. Михалева О.В., Кулапина Е.Г. Ионметрическое определение эмульгаторов в пищевых продуктах// В кн. XVII Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург, 2007. С.116-117.
12. Михалева О.В., Кулапина Е.Г., Макарова Н.М. Новые направления практического применения потенциометрических ПАВ-сенсоров// В кн. II Всерос. науч. конф. с междуна. участием «Аналитика России» (к юбилею академика Ю.А.Золотова). Краснодар, 2007. С. 226.
13. Кулапина Е.Г., Михалева О.В., Кулапин А.И. Нанофильтрационные мембраны в разделении и определении гомологов поверхностно-активных веществ// В кн. II Всерос. науч. конф. «Аналитика России» (к юбилею академика Ю.А.Золотова). Краснодар, 2007. С.220.
14. Kulapina E.G. Mikhaleva O.V. Transport processes in ion-exchange and nanofiltration polyvinyl chloride plasticized membranes: a quantitative treatment// Book of Proceeding 10th Russian-German-Ukrainian Analytical Symposium «ARGUS' 2007 Nano Analytcs». Saratov, 2007. P.113-115.
15. Михалева О.В., Кулапина Е.Г. Ионметрическое определение биоприоритетных ПАВ как лекарственных и вспомогательных веществ в фармацевтических формах// В кн. VII Всерос. конф. по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008». Уфа, 2008. С..

Автор выражает глубокую благодарность и признательность Римме Кузьминичне Черновой – заведующей кафедрой аналитической химии и химической экологии СГУ, Заслуженному деятелю науки РФ, доктору химических наук, профессору за поддержку на разных этапах выполнения данной работы.

Михалева Ольга Викторовна

Новые направления практического применения
потенциометрических ПАВ-сенсоров

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать 13.05.2008г.

Формат 60×84 1/16. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс»

Объем 1,0 усл.печ.л. Тираж 100 экз. Заказ № _____

Отпечатано с оригинал-макета

в ООО «Принт-Клуб»

410012, г.Саратов, ул.Московская, 160. тел. (8452) 507-888