

УДК 543.554.6:544.725.2:544.623:546.26:547.466.2

МЕМБРАНЫ МФ-4СК, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАРБОКСИЛИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛАНИНА, ВАЛИНА И ФЕНИЛАЛАНИНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. А. В. Паршина^{а, *}, Е. Ю. Сафронова^б, Т. С. Колганова^а,
В. А. Кулешова^а, О. В. Бобрешова^а

^аВоронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: parshina_ann@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Получены перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК, содержащие 0.5–1.0 мас. % углеродных нанотрубок с карбоксильными группами на поверхности. На их основе разработаны мультисенсорные системы для совместного определения аминокислот (суммарной концентрации их анионной и цвиттер-ионной форм) и катионов K^+ в водных растворах при pH от 8 до 10 в диапазоне концентраций от 1.0×10^{-4} до 5.0×10^{-2} М. Относительная погрешность определения аланина (5–15%), валина (0.3–10%) и фенилаланина (0.7–5%) соизмерима с таковой для катионов K^+ (1.4–11%). Различия в перекрестной чувствительности сенсоров на основе исходной и модифицированных мембран, необходимые для их использования в мультисенсорных системах, достигнуты за счет изменения микроструктуры мембран и появления новых реакционных центров, по разному влияющих на условия необменной сорбции алифатических и ароматической аминокислот.

Ключевые слова: потенциометрический сенсор, мультисенсорная система, ионный транспорт, перфторированная сульфокатионообменная мембрана, углеродные нанотрубки, аланин, валин, фенилаланин

DOI: 10.31857/S2218117222040071

ВВЕДЕНИЕ

Аминокислоты рассматривают в качестве актуальных аналитов, поскольку они являются нутриентами и маркерами различных заболеваний, а также представляют собой привлекательные модельные объекты для исследования влияния размера и природы радикала органических ионов на характеристики их определения разрабатываемыми методами. Традиционные методы определения аминокислот, такие как ВЭЖХ, спектрофотометрия и электрофорез, имеют ряд ограничений для потокового анализа пищевых, технологических и физиологических сред. Для экспрессного внелабораторного определения аминокислот в пищевой промышленности и клинической диагностике разрабатываются химические сенсоры. Подавляющее число работ в этой области посвящено вольтамперометрическим, амперометрическим [1–5] и оптическим [6–10] сенсорам на основе композиционных материалов, включающих перфтор-

сульфополимеры Nafion, органические кислоты, наночастицы металлов и углеродные материалы. При создании потенциометрических сенсоров для определения аминокислот используют пластифицированные поливинилхлоридные мембраны, содержащие аниообменники на основе тетрафенилбората натрия или фосфорномолибденовой кислоты [11], которые избирательно взаимодействуют с протонированными азотсодержащими соединениями, поэтому не отличаются высокой селективностью к аминокислотам в реальных средах.

Невысокая селективность (перекрестная чувствительность) сенсоров может быть компенсирована объединением их в мультисенсорные системы с применением многомерных математических методов обработки данных. В работах [12, 13] показана возможность определения аминокислот с использованием массивов перекрестно чувствительных сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД), на

основе перфторированных сульфокатионообменных мембран Nafion и МФ-4СК. ПД-сенсоры не содержат компонентов, селективно взаимодействующих с аналитами, варьирование чувствительности к ним достигается повышением их сорбции, как по ионообменному, так и по необменному механизмам, а также подавлением сорбции некоторых мешающих ионов. Это может быть достигнуто посредством термообработки мембран при различной относительной влажности и введения наночастиц различной природы [12, 13]. Природа и концентрация допанта выбираются с целью введения в мембрану дополнительных реакционных центров для аналитов, а также повышения проницаемости мембран для них вследствие совокупного действия электростатических, осмотических и упругих сил, обусловленного присутствием наночастиц в порах и/или матрице мембраны. В работе [13] показана возможность существенного увеличения чувствительности и точности определения гидрофобных аминокислот аланина (**Ala**), валина (**Val**) и фенилаланина (**Phe**) в катионной форме посредством модификации мембран МФ-4СК углеродными нанотрубками (**УНТ**), предварительно обработанными окислителем для функционализации поверхности карбоксильными группами (**УНТ-СОО⁻**). Такая модификация способствует поступлению в мембраны ионов аминокислот, в том числе за счет сродства к ним УНТ. Хорошие сорбционные свойства УНТ по отношению к аминокислотам описаны в ряде работ, посвященных иммобилизации аминокислот, пептидов и белков на поверхности УНТ с целью создания материалов для биосенсоров или адресной доставки биомолекул в организм [14–16]. Стоит отметить, что функционализация поверхности допантов часто приводит к существенному улучшению свойств ионообменных мембран, в частности, их селективности [17, 18]. На основании этого в данной работе исследованы мембраны МФ-4СК, содержащие наночастицы УНТ-СОО⁻, для повышения чувствительности ПД-сенсоров к аминокислотам аланина, валина и фенилаланина в анионной и цвиттер-ионной формах в щелочных водных растворах.

Целью работы явилась разработка мультисенсорных систем с ПД-сенсорами на основе мембран МФ-4СК, модифицированных наночастицами УНТ-СОО⁻, для определения анионов и цвиттер-ионов аланина, валина и фенилаланина совместно с катионами калия в щелочных водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Для приготовления градуировочных растворов использовали сухие вещества аланин (2-аминопропановая кислота;

≥99%; Sigma-Aldrich, США), валин (2-амино-3-метил бутановая кислота; ≥99%; Sigma-Aldrich, США), фенилаланин (2-амино-3-фенилпропановая кислота; ≥99%; Sigma-Aldrich, США), гидроксид калия (ООО “Экохим”, Россия; стандарт-титр) и деионизованную воду (сопротивление 18.2 МОм, рН 5.41 ± 0.05). Концентрации аминокислоты и щелочи варьировали в различном соотношении в диапазоне от 1.0×10^{-4} до 5.0×10^{-2} М. Значения рН растворов Ala + КОН, Val + КОН, Phe + КОН варьировались в диапазонах 8.19–9.97, 7.96–9.97 и 8.09–10.00, соответственно. В водных растворах в исследуемых диапазонах рН аминокислоты присутствуют преимущественно в форме цвиттер-ионов и частично в форме однозарядных анионов.

Получены мембраны МФ-4СК с однородным и градиентным распределением (по площади образца) нанотрубок УНТ-СОО⁻. Однородно модифицированные образцы использовали для исследования равновесных и транспортных свойств, градиентно модифицированные – для организации ПД-сенсоров. В качестве образцов сравнения были также изготовлены немодифицированные мембраны. Исходными материалами служили 10% раствор перфторсульфополимера МФ-4СК в литиевой форме в диметилформамиде (эквивалентная масса ЭМ = 1100; ОАО “Пластполимер”, Россия) и многостенные УНТ Таунит S12 (внешний диаметр 20–40 нм, внутренний диаметр 5–10 нм, длина до 10 мкм, полученные каталитическим пиролизом-CVD углеводородов на Ni/Mg катализаторе; ООО “НаноТехЦентр”, Россия).

Модификация поверхности УНТ карбоксильными группами достигалась в результате очистки коммерческих образцов от остатков катализатора, использованного при синтезе. Для этого готовили их суспензию в растворе, содержащем 30% HNO₃, в соотношении по массе 1 : 8, выдерживали в течение 1 ч при 90°C при постоянном перемешивании, затем промывали большим количеством воды до нейтрального рН и сушили на воздухе при 90°C в течение 24 ч.

Мембраны МФ-4СК, содержащие 0.5 и 1.0 мас. % УНТ-СОО⁻, были получены отливкой из раствора полимера, смешанного с навеской предварительно подготовленных наночастиц допанта. Полученную смесь (объемом 25 мл) подвергли обработке с помощью заполненной водой ультразвуковой (УЗ) ванны РК-100 (частота 35 кГц, мощность 4.0 Вт; Bandelin electronic, Германия) в течение 45 мин, не допуская нагревания раствора полимера выше 50°C. Для получения однородно модифицированных образцов полученную взвесь из раствора полимера и допанта выливали на стеклянную поверхность. Для получения градиентно модифицированных образцов в прямоугольную стеклянную ячейку (4 × 10 см) одно-

временно выливали с одной стороны раствор полимера МФ-4СК без допанта и без УЗ обработки (немодифицированная сторона), а с другой – раствор полимера после УЗ обработки, содержащий допант (модифицированная сторона). Полученные пленки имели два участка равной длины, один из которых содержал допант, при этом граница между модифицированной и немодифицированной частями была несколько размыта (ширина переходной области не превышала 0.5 см). Наличие переходной области не вносило погрешность в отклик ПД-сенсора, т.к. в процессе измерения концы мембраны, имеющей длину 6–8 см, погружались в исследуемый раствор и раствор сравнения только на 0.3–0.5 см. При этом с раствором сравнения контактировал конец немодифицированной части, отсутствие допанта в которой, обеспечивало близость составов раствора сравнения и внутрисорбционного раствора, нивелируя межфазный скачок на соответствующей границе. Немодифицированные мембраны были получены из раствора полимера без УЗ обработки. Для удаления растворителя образцы сушили в следующем режиме: 60°C – 4 ч, 80°C – 12 ч, затем при 110°C в вакуумном шкафу 4 ч. Полученные пленки аккуратно снимали со стеклянной поверхности и подвергали горячему прессованию под давлением 5 МПа при температуре 110°C в течение 3 мин для обеспечения лучшей прочности.

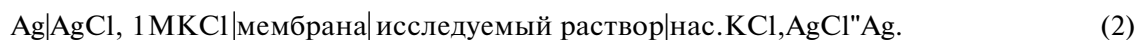
Для приведения к стандартным условиям все полученные образцы мембран кондиционировали по методике, описанной в работе [13], а затем переводили в K^+ -форму. Для этого их выдерживали в 2 М растворе КСl в течение 72 ч с последующей промывкой в деионизованной воде. Аналогичным образом осуществляли “регенерацию” мембран после длительного использования (до 3 мес.). Высокое сродство сульфокатионообменных к катионам K^+ обеспечивало быструю и полную “регенерацию” образцов после контакта с многокомпонентными исследуемыми растворами. Между сериями повторных измерений (~100) мембраны сначала выдерживали в 0.1 М растворе

КСl в течение 30 мин при постоянном перемешивании, затем помещали на хранение в деионизованную воду.

Методы исследования. Влагосодержание мембран определяли с помощью установки дифференциально-термического и термогравиметрического анализа “Thermoscan-2” (ООО “Аналит-прибор”, Россия). Исследовали влагосодержание образцов в K^+ -форме после длительного контакта с водой, а также после их контакта в течение 48 ч с 0.1 М растворами аминокислот. Образцы предварительно нагревали в кварцевой кювете от 25 до 105°C со скоростью 5 град/мин. После этого их выдерживали в эксикаторе над насыщенным раствором Na_2HPO_4 (относительная влажность 95%) в течение 12 ч для сорбции воды, взвешивали для определения массы в набухшем состоянии (m'' , г), а затем нагревали до 105°C и взвешивали для определения массы в сухом состоянии (m , г). Влагосодержание (W , мас. %) мембран определяли по формуле:

$$W = \frac{(m'' - m) \times 100}{m}. \quad (1)$$

Оценку отклика ПД-сенсоров выполняли с помощью многосекционной ячейки, описанной в [12]. Мембраны модифицированным концом контактировали с исследуемым раствором, а немодифицированным концом – с раствором сравнения (1 М КСl). Близость состава раствора сравнения и внутреннего раствора мембраны нивелировало потенциал Доннана на соответствующей границе. Расстояние между раствором сравнения и исследуемым раствором соответствовало длине мембраны, что устраняло трансмембранный перенос в процессе измерения отклика и минимизировало диффузионный потенциал. С помощью многоканального потенциометра и набора хлоридсеребряных электродов ЭСр-10103 (ООО “Эконикс-эксперт”, Россия) измеряли напряжение нескольких цепей вида (2).



Технологические растворы при получении аминокислот содержат катионы K^+ и продукты диссоциации воды. Аналитами для систем ПД-сенсоров выступают катионы K^+ и аминокислоты в анионной и цвиттер-ионной формах. Для получения градуировочных зависимостей устанавливали значения отклика ПД-сенсоров в растворах с заданными концентрациями анионов, а значения рН контролировали с помощью стеклянного электрода ЭС-10301/4 (ООО “Эконикс-эксперт”, Россия). Зависимость отклика ПД-сенсоров

($\Delta\varphi_D$, мВ) от отрицательного логарифма концентрации катионов K^+ (рК), суммарной концентрации анионов и цвиттер-ионов аминокислот (рА) и рН имела линейный вид (3) в диапазоне концентраций анионов 1.0×10^{-4} – 5.0×10^{-2} М. Разность между экспериментальными значениями откликов и значениями откликов, предсказываемыми по градуировочным уравнениям, составляла 3–5 мВ.

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1\text{pK} + b_2\text{pH} + b_3\text{pA}, \quad (3)$$

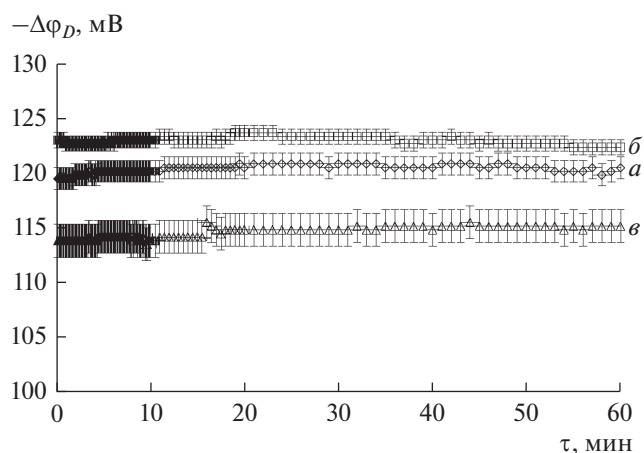


Рис. 1. Зависимость отклика ПД-сенсора в растворах Ala + КОН (а), Val + КОН (б), Phe + КОН (в) от времени.

где b_0 — свободный член градуировочного уравнения, мВ; b_i — коэффициент чувствительности ПД-сенсора к i -тому компоненту матрицы, мВ/рС.

Дисперсию воспроизводимости (мВ²) отклика ПД-сенсора рассчитывали как среднее значение дисперсии отклика для матрицы градуировочных растворов. Для оценки времени установления отклика ПД-сенсоров и его дрейфа регистрировали хронопотенциометрические зависимости в растворах с эквимольным содержанием аминокислот и КОН в течение 1 ч. Время, начиная с которого изменение значений отклика не превышало их разброс при дублировании эксперимента, считали временем установления отклика. Изменение значения отклика в единицу времени (мВ/ч) после установления квазиравновесия считали дрейфом отклика.

В массивы объединяли пары ПД-сенсоров с наименьшей корреляцией между откликами. Концентрацию катионов K^+ и суммарную концентрацию анионной и цвиттер-ионной форм аминокислоты в исследуемых растворах рассчитывали, решая систему из двух градуировочных уравнений с учетом экспериментальных значений отклика ПД-сенсоров и рН растворов. Для оценки правильности определения аналитов рассчитывали относительную погрешность (δ , %) как относительное отличие установленных и теоретических значений концентраций. Для оценки воспроизводимости определения аналитов рассчитывали относительное стандартное отклонение (s_r , %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости отклика ПД-сенсора от времени имели сходный вид для всех исследуемых си-

стем. В качестве примера представлено изменение отклика ПД-сенсора на основе мембраны МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- COO^- в течение часа контакта с растворами, содержащими 5.0×10^{-3} М аминокислот и КОН (рис. 1). Время установления отклика ПД-сенсоров на основе исходной и модифицированных мембран не превышало 1 мин, а дрейф был незначим. Значения дисперсии воспроизводимости отклика составили 10–26 мВ².

Для всех исследуемых образцов наблюдалась высокая чувствительность ПД-сенсоров к катионам K^+ (57.1–77.8 мВ/рС, рис. 2) и существенно более низкая чувствительность к цвиттер-ионам и анионам аминокислот (7.2–24.1 мВ/рС, рис. 2), что обусловлено катионообменной природой мембраны МФ-4СК. Причиной значимого влияния концентрации аминокислот на отклик ПД-сенсоров на основе катионообменных мембран является смещение равновесия их ионных форм в сторону образования цвиттер-ионов в фазе мембраны вследствие доннановского исключения анионов гидроксидов, обуславливающего снижение рН внутриспорового раствора на ~2 единицы по сравнению с рН внешнего раствора [19]. Положительно заряженная аминокислотная группа в структуре аминокислот способна к электростатическому взаимодействию и образованию водородных связей с сульфогруппами мембраны. Кроме того, не исключено формирование водородных связей между карбоксильными группами аминокислоты и гидратными оболочками противоионов, участвующих в формировании двойного электрического слоя с фиксированными группами мембраны. Различие рН внешнего и внутриспорового раствора, а также протекание реакций протонирования/депротонирования в исследуемых системах приводит к значимой чувствительности ПД-сенсоров к продуктам диссоциации воды (11.4–20.4 мВ/рН, рис. 2). Для анализа щелочных растворов влияние рН на отклик ПД-сенсора не является такой существенной проблемой, как для анализа растворов при $pH \leq 7$, и может быть учтено при определении ключевых компонентов посредством контроля рН объекта анализа и введения соответствующего слагаемого ($b_2 pH$) в градуировочные уравнения.

Значения чувствительности ПД-сенсора на основе немодифицированной мембраны МФ-4СК, как к катионам K^+ , так и к ионам аминокислот возрастают с увеличением размера и гидрофобности аминокислот в ряду Ala < Val < Phe (рис. 2). Введение в мембрану наночастиц УНТ- COO^- и увеличение их концентрации приводит к некоторому росту чувствительности ПД-сенсоров к ионам K^+ и Ala^\pm в растворах Ala + КОН (рис. 2а), немонотонному изменению чувствительности к ионам K^+ и Val^\pm в растворах Val + КОН (рис. 2б) и существенному снижению чувствительности

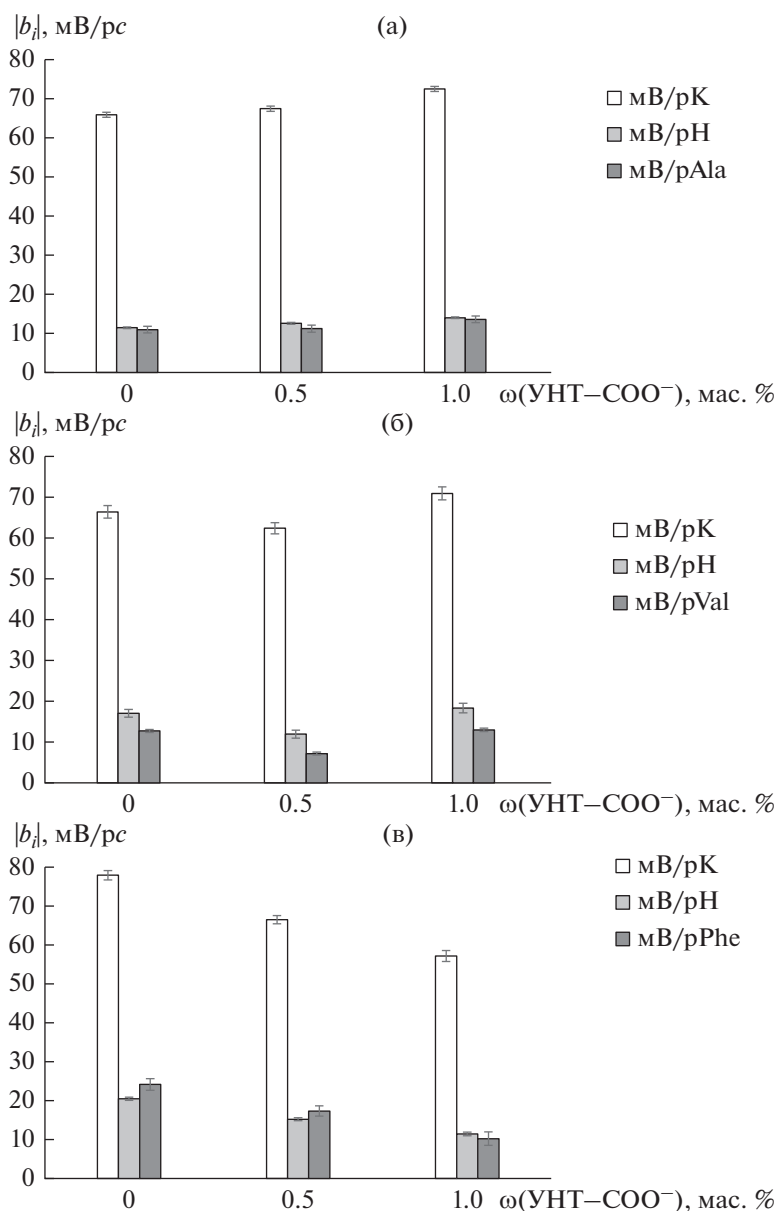


Рис. 2. Зависимость коэффициентов чувствительности ПД-сенсоров к ионам в растворах Ala + КОН (а), Val + КОН (б), Phe + КОН (в) от концентрации УНТ-СОО⁻ в мембране МФ-4СК.

ПД-сенсоров к ионам K⁺ и Phe[±] в растворах Phe + КОН (рис. 2в).

Причинами различий в поведении ПД-сенсоров с разными материалами и аналитами могут быть изменения микроструктуры мембран в результате модификации и влияние сорбции органических аналитов.

Введение небольших количеств (0.5–1.0 мас. %) УНТ-СОО⁻ приводит к некоторому увеличению по сравнению с исходным образцом влагосодержания (от 16.9 до 17.4 мас. %), ионной проводимости (от 1.12×10^{-2} до 1.61×10^{-2} Ом⁻¹ см⁻¹ при 30°C) и диффузионной проницаемости мембран

(от 1.8×10^{-8} до 2.5×10^{-8} см²/с для 0.1 М раствора KCl) [13]. Значения приведены для мембран в K⁺-форме в контакте с водой. Одной из причин изменения свойств мембран является предварительная УЗ обработка раствора полимера и допанта перед отливкой модифицированных образцов, которая уменьшает степень агломерации и среднюю молекулярную массу макромолекул перфторсульфополимера (в результате отрыва боковых цепочек полимера) и увеличивает подвижность отдельных звеньев. Результатом является формирование более развитой микроструктуры и разветвленной системы пор и каналов мембран [20], а их ИОЕ несколько снижается (до 0.97–0.98 ммоль/г по

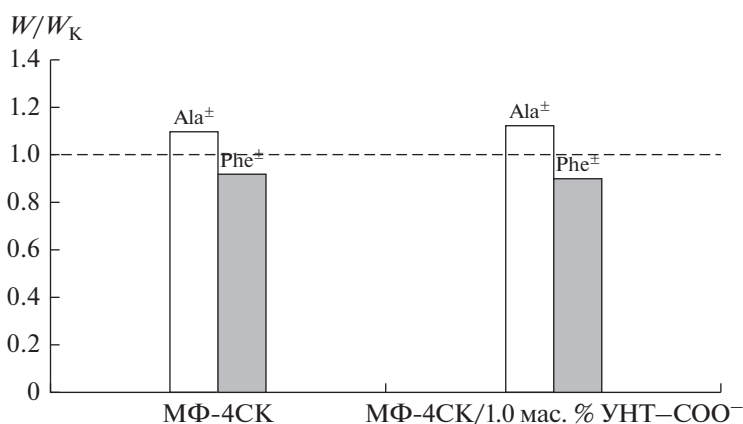


Рис. 3. Отношение значений влагосодержания мембран, приведенных в равновесие с растворами Ala[±] и Phe[±], (W , %) и влагосодержания мембран в K⁺-форме (W_K , %).

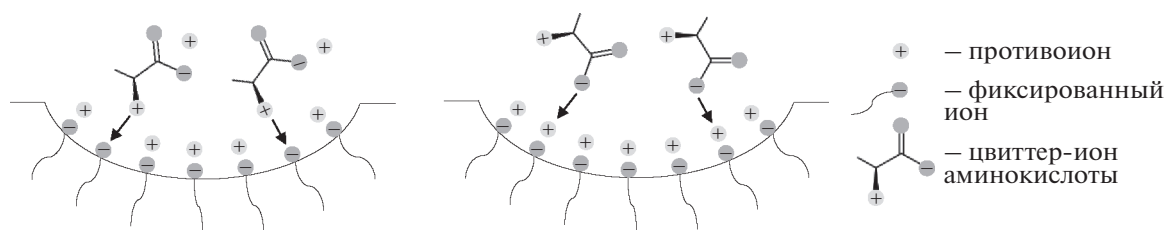


Рис. 4. Схемы взаимодействия цвиттер-ионов аминокислот с функциональными группами мембраны.

сравнению с 1.00 ммоль/г для немодифицированной мембраны, полученной из раствора полимера без УЗ обработки). Ввиду своей природы наночастицы УНТ преимущественно располагаются в гидрофобной фазе. В то же время наличие на поверхности допанта функциональных групп, заряженных одноименно с фиксированными группами мембраны, способствует частичному расположению допанта в гидрофильных порах и некоторому их расширению [21].

Образцы МФ-4СК и МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ-СОО⁻, приведенные в равновесие с растворами гидрофобной алифатической аминокислоты Ala[±], имеют более высокое влагосодержание, чем те же образцы в K⁺-форме, а влагосодержание мембран, приведенных в равновесие с растворами гидрофобной ароматической аминокислоты Phe[±], снижается (рис. 3). Видимо, цвиттер-ионы алифатической аминокислоты встраиваются в двойной электрический слой, сформированный сульфогруппами мембраны и катионами K⁺, что приводит к удалению друг от друга фиксированных групп и расширению пор (рис. 4). Теория ограниченной эластичности стенок пор перфтормембран [22], позволяет предположить, что сорбция аминокислот на поверхности допанта также может способствовать расширению пор. Вследствие этого доступность сульфогрупп мембраны

повышается, как для катионов K⁺, так и для цвиттер-ионов аминокислоты, обеспечивая рост чувствительности ПД-сенсоров к ним с ростом концентрации допанта. Сорбция цвиттер-ионов ароматической аминокислоты способствует вытеснению воды из пор мембраны (рис. 3). Это, с одной стороны, повышает их концентрацию в мембране, обеспечивая более высокую чувствительность к ним, чем к алифатическим аминокислотам при использовании немодифицированного образца. С другой стороны, присутствие объемных цвиттер-ионов фенилаланина в мембране и их закрепление на поверхности допанта может приводить к блокировке пор. Вследствие этого при введении и увеличении концентрации наночастиц УНТ-СОО⁻ наблюдается существенное снижение чувствительности ПД-сенсоров к ионам K⁺ и Phe[±] в растворах Phe + КОН.

Таким образом, введение частиц УНТ-СОО⁻ в мембрану может оказывать, как положительное, так и отрицательное влияние на чувствительность ПД-сенсоров к анионам и цвиттер-ионам аминокислот в зависимости от их природы. В то же время для организации мультисенсорной системы принципиально важным является различное распределение чувствительности к анализатам разного типа (катионам K⁺ и ионным формам аминокислот), которое обуславливает необходимое для их

Таблица 1. Результаты определения ионов Ala^\pm , Ala^- , K^+ с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- COO^-

pH	$c_{\text{теор}}, \text{M}$		$c_{\text{эксп}}, \text{M}$		$\delta, \%$		$s_r, \%$	
	K^+	$\text{Ala}^-, \text{Ala}^\pm$	K^+	$\text{Ala}^-, \text{Ala}^\pm$	K^+	$\text{Ala}^-, \text{Ala}^\pm$	K^+	$\text{Ala}^-, \text{Ala}^\pm$
8.42 ± 0.05	1.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(5.7 \pm 1.2) \times 10^{-4}$	7	15	24	19
9.65 ± 0.02	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	$(4.43 \pm 0.10) \times 10^{-4}$	$(0.96 \pm 0.13) \times 10^{-3}$	11	5	2	12
9.67 ± 0.04	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-3}	$(4.8 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(5.3 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	4	7	7	16
8.54 ± 0.02	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-2}	$(4.5 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(0.86 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	11	14	10	10
8.90 ± 0.02	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	$(0.98 \pm 0.10) \times 10^{-3}$	$(0.9 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	3	13	9	26
9.28 ± 0.02	1.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}	$(0.95 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	$(4.8 \pm 0.7) \times 10^{-2}$	5	5	4	13

Таблица 2. Результаты определения ионов Val^\pm , Val^- , K^+ с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК/0.5 мас. % УНТ- COO^-

pH	$c_{\text{теор}}, \text{M}$		$c_{\text{эксп}}, \text{M}$		$\delta, \%$		$s_r, \%$	
	K^+	$\text{Val}^-, \text{Val}^\pm$	K^+	$\text{Val}^-, \text{Val}^\pm$	K^+	$\text{Val}^-, \text{Val}^\pm$	K^+	$\text{Val}^-, \text{Val}^\pm$
8.33 ± 0.10	1.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	$(0.99 \pm 0.02) \times 10^{-4}$	$(4.5 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	1.4	10	2	11
9.60 ± 0.04	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	$(4.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(1.04 \pm 0.14) \times 10^{-3}$	2	4	5	12
8.93 ± 0.02	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	$(0.93 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	$(1.00 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	7	0.4	7	10
9.92 ± 0.02	5.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	$(5.55 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	$(0.96 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	11	5	0.5	4
9.04 ± 0.02	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-2}	$(4.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(5.1 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	3	1.3	6	11
9.38 ± 0.02	1.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}	$(0.98 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	2	0.3	6	10

Таблица 3. Результаты определения ионов Phe^\pm , Phe^- , K^+ с помощью массива ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- COO^-

pH	$c_{\text{теор}}, \text{M}$		$c_{\text{эксп}}, \text{M}$		$\delta, \%$		$s_r, \%$	
	K^+	$\text{Phe}^-, \text{Phe}^\pm$	K^+	$\text{Phe}^-, \text{Phe}^\pm$	K^+	$\text{Phe}^-, \text{Phe}^\pm$	K^+	$\text{Phe}^-, \text{Phe}^\pm$
8.95 ± 0.10	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	$(0.90 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	$(0.99 \pm 0.09) \times 10^{-4}$	10	0.7	6	8
9.24 ± 0.06	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	$(4.6 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(0.95 \pm 0.09) \times 10^{-3}$	7	5	10	9
10.00 ± 0.02	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	$(1.07 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$(0.95 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	7	5	4	7
8.64 ± 0.04	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}	$(0.96 \pm 0.05) \times 10^{-3}$	$(1.03 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	4	3	5	10
8.53 ± 0.04	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-2}	$(5.07 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	$(5.0 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	1.4	0.9	1.5	4
8.92 ± 0.03	1.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}	$(0.97 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	$(4.8 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	3	5	3	8

совместного определения снижение корреляции между откликами ПД-сенсоров. Поскольку модификация мембран обеспечила отличную от исходных значений (для немодифицированного образца) перекрестную чувствительность ПД-сенсоров к ионам в растворах $\text{Ala} + \text{KOH}$, $\text{Val} + \text{KOH}$, $\text{Phe} + \text{KOH}$, это позволило сформировать массивы ПД-сенсоров для совместного определения ионов аминокислот и K^+ в водных растворах в диапазоне концентраций от 1.0×10^{-4} до 5.0×10^{-2} М при pH от 8 до 10. Для определения ионов Ala^- , Ala^\pm , Phe^- ,

Phe^\pm и K^+ были выбраны ПД-сенсоры на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- COO^- , а для определения Val^- , Val^\pm , K^+ – МФ-4СК/0.5 мас. % УНТ- COO^- и МФ-4СК/1.0 мас. % УНТ- COO^- (табл. 1–3). Относительная погрешность определения анионов и цвиттер-ионов аланина (5–15%), валина (0.3–10%) и фенилаланина (0.7–5%) в исследуемых растворах с помощью выбранных образцов мембран соизмерима с таковой для катионов K^+ (1.4–11%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом отливки получены перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК, содержащие углеродные нанотрубки, поверхностно модифицированные карбоксильными группами. Установлены характеристики перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе полученных мембран, а также исходного образца в растворах, содержащих щелочь и гидрофобные аминокислоты аланин, валин и фенилаланин в анионной и цвиттер-ионной формах в диапазоне концентраций от 1.0×10^{-4} до 5.0×10^{-2} М. Выявлено различное влияние присутствия и концентрации наночастиц УНТ- COO^- в мембране на чувствительность ПД-сенсоров к ионам алифатических и ароматической аминокислот. Причинами являются изменение микроструктуры мембран в результате модификации и появления новых реакционных центров, изменяющие условия необменной сорбции органических частиц разного размера. В зависимости от природы аминокислот их сорбция оказывает противоположное действие на влагосодержание мембран. Для совместного определения анионов, цвиттер-ионов аминокислот и катионов K^+ разработаны мультисенсорные системы на основе исходной мембраны МФ-4СК и мембраны, содержащей 0.5 или 1.0 мас. % наночастиц УНТ- COO^- . Достигнуты соизмеримые характеристики определения ионных форм аминокислот и катионов K^+ в исследуемых растворах. Предложенный способ не требует коррекции pH объекта анализа в диапазоне значений от 8 до 10.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации, грант № МД-5732.2021.1.3 (The work was supported by the grant of the President of the Russian Federation, grant number MD-5732.2021.1.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tajik S., Dourandish Z., Jahani P.M., Sheikhsheoie I., Beitollahi H., Asl M.S., Jang H.W., Shokouhimehr M. // RSC Adv. 2021. V. 11. № 10. P. 5411. <https://doi.org/10.1039/D0RA07614G>
2. Зильберг Р.А., Майстренко В.Н., Кабирова Л.Р., Гуськов В.Ю., Хамитов Э.М., Дубровский Д.И. // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. С. 80. (Zil'berg R.A., Maistrenko V.N., Kabirova L.R., Gus'kov V.Y., Khamitov E.M., Dubrovskii D.I. // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 1. P. 101.) <https://doi.org/10.1134/S1061934820010189>
3. Fooladi E., Razavizadeh B.M., Noori M., Kakooei S. // SN Appl. Sci. 2020. V. 2. P. 527. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2332-0>
4. Шелковников В.В., Алтыев А.М., Виноградов М.Е. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 12. С. 934. (Shelkovnikov V.V., Altyev A.M., Vinogradov M.E. // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 12. P. 1239.) <https://doi.org/10.1134/S1061934819120116>
5. Yusoff N., Rameshkumar P., Huang N.M. // Microchim. Acta. 2018. V. 185. P. 246. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2782-x>
6. Chen X., Ji J., Wang D., Gou S., Xue Z., Zhao L., Feng S. // Microchem. J. 2021. V. 160. P. 105661. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105661>
7. Chauhan P., Saini J., Chaudhary S., Bhasin K.K. // Mater. Res. Bull. 2021. V. 134. P. 111113. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111113>
8. Thanzeel F.Y., Zandi L.S., Wolf C. // Org. Biomol. Chem. 2020. V. 18. № 42. P. 8629. <https://doi.org/10.1039/D0OB01798A>
9. Khan S.A., Choudhury R., Majumdar M., Misra T.K. // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2020. V. 234. P. 118240. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118240>
10. Copur F., Bekar N., Zor E., Alpaydin S., Bingol H. // Sens. Actuators B Chem. 2019. V. 279. P. 305. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.026>
11. Чернова Р.К., Варыгина О.В., Захаревич А.М. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19. № 3. С. 268. (Chernova R.K., Varygina O.V., Zakharevich A.M. // Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology. 2019. V. 19. № 3. P. 268 (in Russian).) <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-268-273>
12. Parshina A., Kolganova T., Safronova E., Osipov A., Lapshina E., Yelnikova A., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. // Membranes. 2019. V. 9. № 11. P. 142. <https://doi.org/10.3390/membranes9110142>
13. Паршина А.В., Титова Т.С., Евдокимова Д.Д., Бобрешова О.В., Сафронова Е.Ю., Прихно И.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 4. С. 256. (Parshina A.V., Titova T.S., Evdokimova D.D., Bobreshova O.V., Safronova E.Y., Prikhno I.A., Yaroslavtsev A.B. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 4. P. 220.) <https://doi.org/10.1134/S2517751619040073>
14. Oliveira S.F., Bisker G., Bakh N.A., Gibbs S.L., Landry M.P., Strano M.S. // Carbon. 2015. V. 95. P. 767. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.076>
15. Zardini H.Z., Amiri A., Shanbedi M., Maghrebi M., Baniadam M. // Colloids Surf. B. 2012. V. 92. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.045>
16. Piao L., Liu Q., Li Y. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 2. P. 1724. <https://doi.org/10.1021/jp2085318>
17. Lysova A.A., Stenina I.A., Volkov A.O., Ponomarev I.I., Yaroslavtsev A.B. // Solid State Ion. 2019. V. 329. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.11.012>
18. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1147. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1208>
19. Саранулова В.В., Клевцова А.В., Письменная Н.Д. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10.

- № 4. С. 281. (Sarapulova V.V., Klevtsova A.V., Pismenskaya N.D. // Membranes and Membrane Technologies. 2020. V. 2. № 4. P. 272.)
<https://doi.org/10.1134/S2517751620040101>
20. Safronova E.Yu., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 178. P. 109229.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109229>
21. Prikhno I.A., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. // Int. J. Hydrog. Energy. 2016. V. 41. № 34. P. 15585.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.100>
22. Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., Сафронова Е.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 3. (Yaroslavtsev A.B., Karavanova Y.A., Safronova E.Y. // Pet. Chem. 2011. V. 51. № 7. P. 473.)
<https://doi.org/10.1134/S0965544111070140>

MF-4SC Membranes with Carboxylated Carbon Nanotubes for Potentiometric Determination of Alanine, Valine and Phenylalanine in Alkaline Solutions

A. V. Parshina^{1, *}, E. Yu. Safronova², T. S. Kolganova¹, V. A. Kuleshova¹, and O. V. Bobreshova¹

¹Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: parshina_ann@mail.ru

MF-4SC perfluorosulfonic acid membranes containing 0.5–1.0 wt % carbon nanotubes with carboxyl groups on the surface were obtained. The multisensory systems are developed on their basis for the simultaneous determination of amino acids (the total concentration of anionic and zwitterionic forms) and K⁺ cations in the aqueous solutions at the pH from 8 to 10 in the concentration range from 1.0×10^{-4} to 5.0×10^{-2} M. The relative error of determination for alanine (5–15%), valine (0.3–10%) and phenylalanine (0.7–5%) is commensurate with its values for K⁺ cations (1.4–11%). The differences in the cross sensitivity of sensors based on the initial and modified membranes, necessary for their use in the multisensory systems, are achieved by changing the membrane microstructure and the appearance of new reaction centers that affect the conditions of non-exchange sorption of aliphatic and aromatic amino acids in different ways.

Keywords: potentiometric sensor, multisensory system, ion transport, perfluorosulfonic acid membrane, carbon nanotubes, alanine, valine, phenylalanine