

- Zhou, D. Single walled carbon nanotubes growing radially from YC<sub>2</sub> particles [Text] / D. Zhou, S. Seraphin, S. Wang // Applied Physics Letters. – 1994. – Vol. 65, Issue 12. – P. 1593–1595. doi: 10.1063/1.112924
- Шпак, А. П. Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 1 [Текст] / А. П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский; под общ. ред. А.П. Шпак. – Киев: Академперіодика, 2001. – 589 с.
- Раков, Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: учебн. пособие [Текст] / Э. Г. Раков. – М.: Университетская книга, 2006. – 376 с.
- Bandow, S. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration [Text] / S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund // the Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – Vol. 101, Issue 44. – P. 8839–8842. doi: 10.1021/jp972026r
- Shelimov, K. B. Purification of single-wall nanotubes by ultrasonically assisted filtration [Text] / K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler // Chemical Physics Letters. – 1998. – Vol. 282, Issue 5-6. – P. 429–434. doi: 10.1016/s0009-2614(97)01265-7
- Chen, X. H. Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD [Text] / X. H. Chen, C. S. Chen, Q. S. Chen // Materials Letters. – 2002. – Vol. 57, Issue 3. – P. 734–738. doi: 10.1016/s0167-577x(02)00863-7
- Shi, Z. Purification of single-wall carbon nanotubes [Text] / Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima // Solid State Communications. – 1999. – Vol. 112, Issue 1. – P. 35–39. doi: 10.1016/s0038-1098(99)00278-1
- Arepalli, S. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality [Text] / S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik // Carbon. – 2004. – Vol. 42, Issue 8-9. – P. 1783–1791. doi: 10.1016/j.carbon.2004.03.038
- Кулиш, И. Ю. Влияние природы исходного кобальтсодержащего катализатора на морфологическую форму углеродных материалов, полученных диспропорционирования монооксида углерода [Текст] / И. Ю. Кулиш, А. Г. Кириченко, Н. Ф. Колесник // Металлургия: научн. труды ЗГИА. – 2012. – Вып. 3 (28). – С. 106–113.
- Сыркин, В. Г. Газофазная металлизация через карбонилы [Текст] / В. Г. Сыркин. – М.: Металлургия, 1985. – 247 с.
- Скачков, В. А. Профилирование пористой структуры и плотности углеродных композитов в среде диоксида углерода [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, О. Р. Бережная // Металлургия: научн. труды ЗГИА. – 2012. – Вып. 3 (28). – С. 114–120.

*Розроблено електрохімічний сенсор для визначення концентрації молибдену (VI) з використанням потрійного метало-полімерного комплексу бромпірогалоловий червоний – полівінілпіролідон – молибден (VI) у якості електродно-активної речовини пластифікованої плівкової мембрани. Встановлені електродно-аналітичні характеристики сконструйованого сенсору та визначені коефіцієнти селективності по відношенню до неорганічних та органічних компонентів біорідини*

*Ключові слова: потенціометрія, сенсор, молибден, потрійний метало-полімерний комплекс, біорідина, сеча, кров*

*Разработан электрохимический сенсор для определения концентрации молибдена (VI) с использованием тройного металло-полимерного комплекса бромпирагаллоловый красный – поливинилпирролидон – молибден (VI) в качестве электродно-активного вещества пластифицированной пленочной мембраны. Установлены электродно-аналитические характеристики сконструированного сенсора и определены коэффициенты селективности по отношению к неорганическим и органическим компонентам биожидкости*

*Ключевые слова: потенциометрия, сенсор, молибден, тройной металло-полимерный комплекс, биожидкость, моча, кровь*

УДК 543.42.062

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.42821

## РОЗРОБКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СЕНСОРУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МОЛІБДЕНУ (VI) У БІОРІДИНАХ

**К. В. Маторіна**

Кандидат хімічних наук, доцент

Кафедра аналітичної хімії

Дніпропетровський національний

університет ім. Олеса Гончара

пр. Гагаріна, 72,

м. Дніпропетровськ, Україна, 49010

E-mail: matorinae@pochta.ru

### 1. Вступ

Сенсори з пластифікованими полівінілхлоридними мембранами широко використовуються у клінічному аналізі біологічних об'єктів, полегшують діагностування захворювань, дозволяють обрати оптимальний

курс терапевтичного лікування та вести постійний контроль за інтенсивністю останнього. При формуванні супрамолекулярних ансамблів для отримання електродно-активних речовин (ЕАР) нових сенсорів важливу роль відіграє оптимальне співвідношення компонентів мембрани, зміна якого дозволяє отримати

багатокомпонентні системи з унікальними транспортними властивостями відносно різних молекул.

Потрійні метало-полімерні комплекси (ПМПК) завдяки фізико-хімічним властивостям є чутливими аналітичними формами як для спектрофотометричного [1, 2], так і для іонометричного визначення компонентів [3, 4]. Однією з важливих характеристик полімерно-сольових композицій є можливість керування їх фазовим складом і властивостями, які чутливі до зовнішніх чинників [5]. Полімерно – сольові композиції на основі оксигеновмісних солей молібдену і неіоногенних водорозчинних полімерів, наприклад, полівінілпіролідону (ПВПД) або полівінілового спирту, мають ряд специфічних властивостей, які дозволяють використовувати ці композиції у вигляді плівок, розчинів і гелів, як сенсорні та каталітичні матеріали [6].

Визначення вмісту Мо (VI) у промислових об'єктах та в об'єктах навколишнього середовища, продуктах харчування є актуальною проблемою. Молібден являється важливим мікроелементом в організмі людини та може надходити до організму разом з їжею. Середній вміст молібдену у цільній крові здорових людей складає  $(1.47 \pm 0.12)$  мкг/100 мл. Недостатність надходження молібдену в організм людини приводить до затримки росту і розвитку, зниження маси тіла, діареї, дерматозу, анемії, остеопорозу, карієсу зубів. Токсичною дозою для людини вважається 5 мг [7, 8].

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Для визначення Молібдену в об'єктах зі складною матрицею використовують наступні методи ( $C_{\min}$ , об'єкт): спектрофотометрія (0,13 мкмоль/л, соя [9]; 0,08 мкг/мл, свиняча печінка [10]; 2,44 нг/мл, картопля; 0,18 нг/мл, харчові продукти, лікарські препарати; 17 нмоль/л, китайські ліки; 3,26 мкг/л, фармацевтичні зразки;  $1,3 \cdot 10^{-5}$  мг/л, вода; 0,1 мкг/мл, вода [11]; 6,5 мкмоль/л, рослинні матеріали [12]; 15 нг/мл, рослинні матеріали [13]; 0,05 мкг/мл, сеча [14]; 0,5 мкг/мл, біорідини [15]; 0,599 нг/мл, синтетичні суміші сплавів [16]; 1,09 нг/мл, сплави); каталітична спектрофотометрія (60 нг/л, рослинні матеріали); спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (0,2 мкг/л, сеча [17]); атомно-абсорбційна спектроскопія (0,02 мкг/л, молоко та дитяче харчування [18]; 43,2 нг/л, терапевтична дієта [19]; 129 мг/мл, лікарські засоби [20]; 0,2 мкг/л, сеча [21]; 0,6 мкг/л, цільна кров [22]; 0,1 мкг/л, плазма крові [23]); електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія (0,6 мкг/л, кров [23]); мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (43,2 нг/л, терапевтична дієта [19]; 0,8 нг/л, рослинні матеріали [24]; 0,86 мкмоль/л, цільна кров [25]); квадрупольна мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (0,23 мкг/мл, молоко [26]); вольтамперометрія (0,3 нг/л, рис, квасоля [27]; 50 нмоль/л, боби; 0,1 нг/мл, вода); інверсійна вольтамперометрія (1 мкг/л, природні і стічні води); адсорбційно-каталітична вольтамперометрія (2 пг/мл, мінеральна вода [10]); диференційна імпульсно-анодна вольтамперометрія (9 нг/мл, природні води, харчові продукти [28]; 50 нмоль/л, ґрунти); катодно-каталітична вольтамперометрія (0,78 нмоль/л, природні води); осцилографічний потенціометричний каталітичний кінетичний ме-

тод (50 нмоль/л, промислові і стічні води [29]); рідинна хроматографія (0,02 мкг/л, молоко, дитяче харчування [30]); рідинно-рідинна екстракція (3 нг/мл, біологічні зразки, високочисті руди [31]); нейтронно-активаційний аналіз (1,1 нг/мл, цільна кров [32]; 0,58 мкг/мл, плазма крові [33]).

Усі наведені методики у більшості випадків відрізняються багатостадійністю експерименту, потребують складного та дорогого апаратурного оформлення, високотоксичних реагентів, характеризуються низькою межею визначення, але мають невеликий інтервал лінійності.

## 3. Ціль та задачі дослідження

Метою роботи є розробка чутливої, експресної та простої у виконанні потенціометричної методики визначення молібдену (VI) за допомогою мембранного сенсору з ЕАР на основі ПМПК у біорідинах, зокрема зразках цільної крові та сечі пацієнтів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- синтезувати ЕАР різної природи: асоціат та ПМПК;
- сконструювати іон-селективний електрод (ІСЕ), який є оберненим до молібдат-йонів у розчині, з плівковою полівінілхлоридною мембраною, пластифікованою дибутилфталатом;
- провести скрінінг отриманих ЕАР, в основу якого покладено відбір за оптимальними електрохімічними та експлуатаційними характеристиками;
- визначити коефіцієнти селективності запропонованого сенсору відносно органічних та неорганічних компонентів біорідин;
- провести апробацію розробленої методики на реальних об'єктах: зразках цільної крові та сечі пацієнтів;
- порівняти результати запропонованої потенціометричної методики визначення вмісту Мо (VI) з альтернативною спектрофотометричною методикою.

## 4. Матеріали та методи досліджень, застосованих для розробки електрохімічного сенсору, чутливого до йонів Мо (VI) у розчинах біорідин

### 4. 1. Реагенти та апаратура, що використовували при розробці електрохімічного сенсору для визначення вмісту йонів Мо (VI) у біорідинах

Використовували: аніонний барник – бромпірогалоловий червоний (БПЧ), неіоногенний поліелектроліт – полівінілпіролідон (ПВПД, фірми BASF, Німеччина,  $M_r \approx 8 \cdot 10^3$ ), амонійгептамолібдат, пластифікатор – дибутилфталат, мембранний розчинник – циклогексанон, матриця – полівінілхлорид марки С-40;  $H_3BO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $NaOH$ . Для визначення впливу добавок неорганічних йонів на електродно-аналітичні характеристики розробленого сенсору використовували 0,1 М розчини електролітів  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ . Усі реактиви марки х. ч. або ч. д. а. Вихідні розчини готували за точними наважками речовини, розчини заданої концентрації – розведенням вихідних.

При іонометричних визначеннях Мо (VI) як аналітичний сигнал реєстрували різницю потенціалів

гальванічного елементу що складається з індикаторного електроду та електроду порівняння, занурених у досліджуваній розчин. За електрод порівняння використовували хлорид-срібний електрод ЭВЛ-1МЗ, заповнений 0.1 М розчином КСІ. За індикаторний брали виготовлений мембранний іон-селективний електрод з контактною частиною ЭВ-СІ-01. Як внутрішній для ІСЕ використовували розчин амоній гептамолібдату концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Різницю потенціалів гальванічного елементу вимірювали за допомогою іонміра EB-74.

Для реєстрації спектрів поглинання у видимій області використовували Specord M-40.

#### 4. 2. Синтез ПВХ-мембрани (чутливого елементу ІСЕ)

Пластифіковану полівінілхлоридну мембрану молибденового сенсору синтезували за стандартною методикою [4]. За ЕАР використовували: БПЧ, асоціат БПЧ-ПВПД та ПМПК: БПЧ-ПВПД-Мо (VI), який готували зливанням певних об'ємів водних розчинів компонентів у співвідношенні 6:3:1, оптимальне рН 6,0. Одержаний ПМПК висушували при кімнатній температурі та розчиняли у пластифікаторі при синтезі мембрани.

#### 4. 3. Методика визначення коефіцієнтів селективності

Для оцінки стабільності, чутливості та селективності розробленого сенсору до визначуваного компоненту використовували індивідуальні розчини солі амоній гептамолібдату з концентраціями від  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-9}$  моль/л та водні розчини сечовини, глюкози, бурштинової, цитратної, тартратної та оксалатної кислот, неорганічних солей. Коефіцієнти селективності виготовленого сенсору розраховували методом окремих розчинів [4].

#### 4. 4. Методи дослідження

Для досліджень використовували пряму потенціометрію та спектрофотометрію.

### 5. Результати досліджень синтезованих молибдатних сенсорів

#### 5. 1. Визначення оптимального складу ЕАР мембрани та умов функціонування сенсорів

Водні розчини солі Мо (VI) з концентраціями  $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л мають значення рН 5,0–7,0. Згідно з [34] Молибден знаходиться у вигляді молибдат-аніону  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Відгук полімерного мембранного сенсору з ЕАР на основі ПМПК був одержаний при різних концентраціях внутрішнього розчину в інтервалі  $1 \cdot (10^{-1}$ – $10^{-5})$  моль/л. Встановлено, що найкращі результати з точки зору нахилу електродної функції та динамічного діапазону концентрацій отримані для внутрішнього розчину з концентрацією Мо (VI)  $C = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Встановлена електродна функція сенсорів у водних розчинах солі Мо (VI). Електрод з ЕАР: БПЧ можна використовувати для визначення концентрації Мо (VI) в області великих концентрацій  $1 \cdot (10^{-1}$ –

$10^{-3})$  моль/л, з часом відбувається вимивання ЕАР у робочий розчин. Сенсор з ЕАР: БПЧ – ПВПД неможливо використовувати для визначення низьких концентрацій Мо (VI): область визначення становить  $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Найкращі електродно-аналітичні характеристики має сенсор з ЕАР: ПМПК. Результати відтворюванні, крутизна  $S = 22$  мВ/рС, близька до теоретичної для двозарядного аніону; інтервал лінійності розширюється від 1 до 7 одиниць рС (табл. 1).

Вплив присутності неорганічних електролітів на хіміко-аналітичні характеристики ІСЕ на основі ПМПК є неоднозначним. Добавки неорганічних електролітів вносили у внутрішній (рис. 1), зовнішній розчин або одночасно в обидва розчини. Для сенсору з ЕАР: ПМПК збільшення нахилу електродної функції спостерігається при використанні солей NaCl,  $\text{NaNO}_3$  та  $\text{KNO}_3$ , при цьому інтервал лінійності складає  $1 \cdot (10^{-2}$ – $10^{-7})$  моль/л (рис. 1). Отримані дані узагальнені у табл. 2.

Таблиця 1

Електродні характеристики сенсорів у водних розчинах солі Мо (VI)

ЕАР	рС	S, мВ/рС
БПЧ	1-3	27
БПЧ-ПВПД	1-4	25
БПЧ-ПВПД – Мо(VI)	1-7	22

Для активізації мембран з ЕАР: БПЧ, БПЧ – ПВПД, БПЧ – ПВПД – Мо (VI) використовували кондиціонування протягом 1, 2, 3 діб у розчині солі Мо (VI) з  $C = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Кондиціонування сенсору з ЕАР: БПЧ не є доцільним, електродні характеристики погіршуються. При кондиціонуванні 1 та 2 доби ІСЕ з ЕАР: БПЧ – ПВПД інтервал лінійності складає 1–3 одиниць рС, крутизна становить  $S = 28$  мВ/рС,  $S = 23$  мВ/рС, відповідно, на 3 добу інтервал лінійності розширюється від 1 до 4 одиниць рС,  $S = 25$  мВ/рС.

При кондиціонуванні у першу та третю доби сенсору з ЕАР: ПМПК електродні характеристики покращились: крутизна електродної функції складала 23 та 26 мВ/рС, відповідно. Але інтервал лінійності зменшився на 1 декаду (рис. 2). Узагальнені дані про вплив часу кондиціонування на електродні характеристики наведені у табл. 3.

Для того, щоб дізнатися, в якому середовищі сконструйований ІСЕ буде мати найкращі електродні характеристики, до водних розчинів солі Мо (VI) в інтервалі концентрацій  $1 \cdot (10^{-2}$ – $10^{-9})$  моль/л додавали універсальні буферні розчини з різним значенням рН. Встановлено, що оптимальний інтервал рН для сконструйованих ІСЕ складає 6,0–9,0.

Дрейф потенціалу сенсору на основі ПМПК не перевищує 5 мВ/добу, час відгуку складає 2 хвилини для розчинів в області низьких концентрацій  $1 \cdot (10^{-5}$ – $10^{-7})$  моль/л. Мінімальна визначувана концентрація складає  $C_{\text{min}} = 8 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Оптимальний час кондиціонування – 48 годин. Час життя синтезованої мембрани не перевищує 12 місяців. Заміну мембрани необхідно проводити після 20 вимірів.

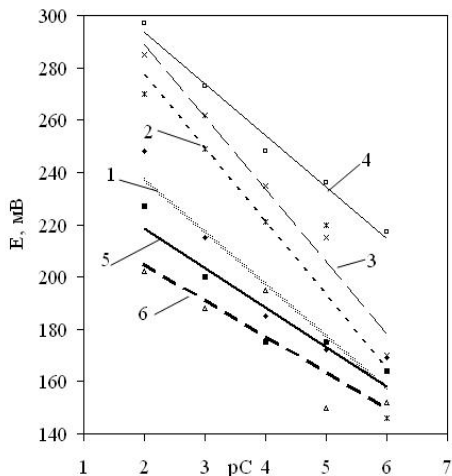


Рис. 1. Залежність потенціалів E мембранного сенсору з ЕАР: ПМПК від концентрації Mo (VI) pC, внутрішній розчин Mo (VI) з C=1·10<sup>-4</sup> моль/л, приготований на фоні 0,1 моль/л неорганічних електролітів: 1 – без електроліту; 2 – KNO<sub>3</sub>; 3 – NaNO<sub>3</sub>; 4 – NaCl; 5 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 6 – KCl

Таблиця 2

Крутизна електродної функції S, мВ/рС (рС – лінійний діапазон) сенсору на основі ПМПК у присутності неорганічних електролітів

Електроліт присутній у:	Без електроліту	NaCl	KCl	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
внутрішньому розчині		27 (2-7)	14 (2-7)	25 (2-7)	23 (2-7)	18 (2-7)
зовнішньому розчині	22 (1-7)	11 (5-9)	11 (7-9)	24 (4-7)	15 (3-5)	25 (4-8)
зовнішньому та внутрішньому розчинах		15 (3-5)	15 (2-5)	15 (3-7)	14 (4-7)	15 (6-9)

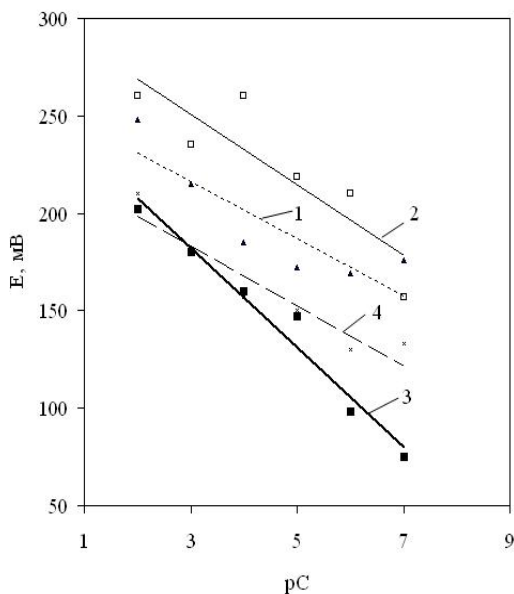


Рис. 2. Залежність потенціалів E мембранного сенсору з ЕАР ПМПК від концентрації Mo (VI) pC у розчині при кондиціюванні мембрани: 1 – без кондиціювання; 2 – 1 доба; 3 – 2 доби; 4 – 3 доби

Таблиця 3

Електрохімічні характеристики сконструйованих ICE при кондиціюванні мембран у розчинах солі Mo (VI), C=1·10<sup>-4</sup> моль/л

ЕАР	Без кондиціювання		1 доба		2 доби		3 доби	
	рС	S, мВ/рС	рС	S, мВ/рС	рС	S, мВ/рС	рС	S, мВ/рС
БПЧ	1-3	26	-**	-**	4-7	43	1-5	-*
БПЧ-ПВПД	1-3	32	1-3	28	1-3	23	1-4	25
ПМПК	1-7	22	2-7	23	1-7	27	2-7	17

Примітка: \* – крутизна електродної функції становить менше 10 мВ/рС; \*\* – невідтворені результати

### 5. 2. Визначення коефіцієнтів селективності молібдатного сенсору

Важливою електродною характеристикою ICE є селективність до потенціалвизначуваного іону на фоні різних заважаючих іонів. Для визначення коефіцієнтів селективності використовували мембранний сенсори з ЕАР: БПЧ – ПВПД – Мо (VI). Визначення коефіцієнтів селективності проводилося за методом окремих розчинів [35]. Отримані результати наведені у табл. 4.

Таблиця 4

Коефіцієнти селективності мембранного сенсору на основі ПМПК

Заважаючий іон	K <sub>сел</sub>	Заважаючий іон/речовина	K <sub>сел</sub>
Na <sup>+</sup>	3.3·10 <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	5.0·10 <sup>-3</sup>
Pb <sup>2+</sup> ; Ni <sup>2+</sup> ; Cu <sup>2+</sup> ; Cd <sup>2+</sup> ; Zn <sup>2+</sup> ; Ba <sup>2+</sup> ; Fe <sup>3+</sup> ; Bi <sup>3+</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.0·10 <sup>-3</sup>	сечовина; глюкоза; оксалатна кислота; бурштинова кислота	3.0·10 <sup>-2</sup>
Mg <sup>2+</sup> ; Be <sup>2+</sup> ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.2·10 <sup>-3</sup>	цитратна кислота	1.0·10 <sup>-3</sup>
Al <sup>3+</sup>	2.2·10 <sup>-2</sup>		
K <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	1.0·10 <sup>-2</sup>	тіосечовина	1.0·10 <sup>-2</sup>

### 5. 3. Визначення вмісту Мо (VI) у зразках сечі людини

Для визначення Мо (VI) у зразках сечі людини проводили пробопідготовку згідно з [36]. Відбирали добові зразки сечі трьох здорових людей об'ємом 50 мл. Підкислювали зразки розчином HNO<sub>3</sub> з концентрацією 1 М до рН 6,0. Результати визначення вмісту Мо (VI) у зразках сечі людини методом прямої потенціометрії порівняли з результатами альтернативної спектрофотометричної методики [36]. Правильність результатів оцінили за допомогою методу добавок. Дані визначення наведені у табл. 5.

Таблиця 5

Результати визначення вмісту Мо (VI) у зразках сечі

Зразок сечі	Потенціометрія		Спектрофотометрія	
	Знайдено т, мкг/л	S <sub>r</sub> , %	Знайдено т, мкг/л	S <sub>r</sub> , %
№ 1	1,88±0,26	5,5	1,87±0,26	5,7
№ 2	1,81±0,27	5,9	1,82±0,26	5,8
№ 3	2,11±0,26	5,0	2,00±0,29	5,7
Метод порівняння зі стандартом				
№ 1	1,97±0,27	5,6	2,10±0,29	5,5
№ 2	1,89±0,26	5,5	2,51±0,38	6,1
№ 3	2,02±0,29	5,8	1,92±0,31	6,5

Примітка: середня концентрація Мо (VI) у сечі – 1 – 30 мкг/л [37]



#### 5. 4. Визначення вмісту Мо (VI) у зразках цільної крові людини

Для визначення Мо (VI) у цільній крові людини проводили пробопідготовку згідно з [23]. Зразки цільної крові відбирали у трьох хворих людей з ліктьового вигину об'ємом 10 мл у пластикову пробірку, додавали гепарин об'ємом 0,3 мл з концентрацією 6,49 моль/л. Перед аналізом зразки гомонезували та розводили у співвідношенні 1:2, використовуючи 0,1 % водний розчин ПВПД. Результати визначення методом добавок наведені у табл. 6.

Таблиця 6

Результати визначення вмісту Мо (VI) у зразках цільної крові методом добавок

Зразок крові	Потенціометрія		Спектрофотометрія	
	Знайдено м, мкмоль/л	S <sub>r</sub> , %	Знайдено м, мкмоль/л	S <sub>r</sub> , %
№ 1	0,18±0,03	5,9	0,19±0,03	5,9
№ 2	0,16±0,02	5,9	0,18±0,03	5,5
№ 3	0,19±0,03	5,4	0,22±0,03	5,5

Примітка: середня концентрація Мо (VI) у цільній крові – 0,16 мкмоль/л [37]

#### 6. Обговорення результатів розробки електрохімічного сенсору для визначення вмісту Мо (VI) у біорідинах

Скрінінг ЕАР на основі БПЧ, асоціату БПЧ з ПВПД та потрійного метало-полімерного комплексу: БПЧ – ПВПД – Мо (VI) показав, що найліпші хіміко-аналітичні властивості характерні для ПМПК. Потрійні металополімерні комплекси на основі ПВПД є аналогами широко використовуваних іонних рідин. ПМПК характеризуються високою розчинністю у пластифікаторі дибутилфталаті та здатністю імплантуватися у структурні вакансії, що утворенні поівнілхлоридом та пластифікатором, це дозволяє їх використовувати як ЕАР сенсорних матеріалів. Результати є відтворюваними, інтервал лінійності достатньо широкий  $1 \cdot (10^{-1} - 10^{-7})$  моль/л, що дозволяє використовувати розроблений електрод при аналізі різноманітних об'єктів. Рівноважний потенціал встановлюється протягом 1–2 хвилин, що характеризує експресність пропонуємої методики, це є суттєвою перевагою при використанні електроду у серійному рутинному аналізі. Нахил електродної функції (27 мВ/рС) близький до теоретичного для двозарядного аніону, у вигляді якого існує Мо (VI) при рН 5,0–7,0 у розчині ( $\text{MoO}_4^{2-}$  – аніон). Для адекватного функціонування електроду є необхідним попереднє кондиціонування у розчині визначуваного іону. Поверхня плівкового електроду на основі ПМПК насичується молібдат-аніонами протягом 48 годин. Час життя молібдатного сенсору складає 12 місяців за умов зберігання мембрани в ексикаторі. Відтворюваність результатів погіршується після 20 вимірів одним й тим самим електродом, цьому можна запобігти, замінивши мембрану на нову.

Розраховані коефіцієнти селективності до неорганічних та органічних компонентів біоридин лежать у межах  $1 \cdot (10^{-3} - 10^{-2})$ , що підтверджує можливість використання запропонованого електроду при 100- та 1000-кратних надлишках органічних та неорганічних йонів. Визначен-

ню вмісту Мо (VI) не заважає складна матриця об'єкту, що показано на прикладі реальних об'єктів – зразків сечі та цільної крові людини. Вцілому, селективність розробленої прямої потенціометричної методики вища, ніж у ряду відомих [23, 36].

Розроблена методика є чутливою, мінімальна визначувана концентрація Мо (VI) у розчині 8,64 мкг/л. Відомі методики мають нижчу межу виявлення тільки за умов використання дорогого апаратурного оформлення, що незавжди є економічно доцільним. Запропонована пряма потенціометрична методика є простою у виконанні.

Отримані експериментальні дані (табл. 5, 6) підтверджують правильність результатів визначення Мо (VI) у зразках сечі та цільної крові людини методом прямої потенціометрії та відсутність систематичної похибки. Відносне стандартне відхилення розробленої потенціометричної методики з ЕАР на основі ПМПК не перевищує 0,06.

Відтворюваність методик оцінювали за допомогою критерію Кохрена як відношення максимальної дисперсії до суми дисперсій. Отримані значення критерію Кохрена:  $G_{\text{експ}1} = 0,506$ ;  $G_{\text{експ}2} = 0,667$  зіставляли з табличним значенням ( $G_{\text{табл}} = 0,871$ ). Оскільки  $G_{\text{експ}} < G_{\text{табл}}$ , можна зробити висновок, що відтворюваність потенціометричного та спектрофотометричного методів однакова.

#### 7. Висновки

Синтезовані ЕАР на основі асоціату БПЧ – ПВПД та потрійного металополімерного комплексу БПЧ – ПВПД – Мо (VI). Виготовлені мембранні електроди на основі поівнілхлоридної матриці, в яку імплантовано ЕАР. Проведено скрінінг отриманих ЕАР за оптимальними електрохімічними та експлуатаційними характеристиками. Сконструйований мембранний молібдат-селективний електрод з ЕАР на основі ПМПК: БПЧ – ПВПД – Мо (VI), електродно-аналітичні характеристики якого повністю задовільняють вимоги, що висуваються до потенціометричних сенсорів при аналізі складних біологічних об'єктів, зокрема біоридин людини – зразків сечі та цільної крові пацієнтів. Визначені коефіцієнти селективності для виготовленого сенсору методом окремих розчинів по відношенню до неорганічних та органічних компонентів біоридини підтверджують можливість використання сенсору для аналізу об'єктів з великою кількістю заважаючих іонів матриці.

Розроблена методика прямого потенціометричного визначення вмісту життєвоважливого мікроелементу – молібдену, у вигляді молібдат-аніону, апробована на зразках сечі та цільної крові пацієнтів. Правильність методики та відсутність систематичної похибки підтверджена за допомогою методу додатків. Для аналізу зразків біоридин використано альтернативну спектрофотометричну методику. Порівняння одержаних результатів за двома методиками підтвердило однакову відтворюваність розробленої та альтернативної методик. Розроблена методика є достатньо чутливою та селективною, експресною, простою у виконанні, правильною, дає відтворювані результати.

Запропонований потенціометричний сенсор на основі ПМПК можна використовувати у клінічному аналізі біологічних рідин, зокрема у зразках цільної крові та сечі пацієнтів.

## Література

1. Чмиленко, Т. С. Аналитическая химия полиэлектrolитов [Текст] / Т. С. Чмиленко, Ф. А. Чмиленко. – Д.: Изд-во ДНУ, 2012. – 224 с.
2. Чмиленко, Ф. О. Взаємодія фенілфлуорону з іонами урану (VI) у організованому середовищі на основі полівінілпіролідону та електrolитів [Текст] / Ф. О. Чмиленко, К. В. Маторіна, О. В. Мікуленко, Т. С. Чмиленко // Методи та об'єкти хімічного аналізу. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 185–191.
3. Остроушко, А. А. Система гептамолибдат аммония – поливинилпирролидон – вода [Текст] / А. А. Остроушко, М. Ю. Сенников // Журн. неорг. химии. – 2003. – Т. 48, № 4. – С. 655–660.
4. Чмиленко, Т. С. Потенциометрические сенсоры для определения высокомолекулярного поливинилпирролидона [Текст] / Т. С. Чмиленко, Е. В. Маторина, Ф. А. Чмиленко // Методы и объекты химического анализа. – 2013. – Т. 8, № 2. – С. 63–71.
5. Остроушко, А. А. Фазовые соотношения и физико-химические свойства системы метаванадат аммония – поливиниловый спирт – вода [Текст] / А. А. Остроушко, Н. В. Решетникова // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1896–1900.
6. Остроушко, А. А. Особенности фотохимических реакций в полимерно-солевых композициях, содержащих гептамолибдат аммония и поливиниловый спирт [Текст] / А. А. Остроушко, М. Ю. Сенников, Н. С. Сычева // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 7 – С. 1138–1142.
7. Хімічні елементи і речовини в організмі людини - у нормі та в патології [Текст]: довідник / Ф. О. Чмиленко, Т. С. Чмиленко, Ю. С. Сапа, О. В. Саєвич. – Дн-ськ: РВВ ДНУ, 2006. – 216 с.
8. Скальный, А. В. Биоэлементы в медицине [Текст] / А. В. Скальный, И. А. Рудаков. – М.: Мир, 2004. – 272 с.
9. Hui-zhen, L. Research for using metylbenzolasosalacylfluorone for spectrophotometric determination modal distribution of microamounts of molybdenum in soy hydrolyzate after enzymatic hydrolysis [Text] / L. Hui-zhen, L. Zai-jun // Spectrosc. and Spectral Anal. – 2007. – Vol. 27, Issue 5. – P. 957–960.
10. Xiao-li, Z. Spectrophotometric determination of molybdenum in food-stuffs with bound charge diode array detection device in the system of flow injection analysis [Text] / Z. Xiao-li, L. Yuan-gian // J. Instrum. Anal. – 2005. – Vol. 24, Issue 4. – P. 98–104.
11. Dass, R. Spectrophotometric determination of molybdenum using surfactant-mediated liquid-liquid extraction [Text] / R. Daas, J. Kapoor, S. Gambhir // Turkish journal of chemistry. – 2014. – Vol. 38. – P. 328–337. doi: 10.3906/kim-1302-33
12. Zalov, A. Liquid-liquid extraction- spectrophotometric determination of Molybdenum using o-hydroxythiophenols [Text] / A. Zalov, K. Gavazov // J. Advanc. In Chemist. – 2014. – Vol. 10, Issue 8. – P. 3003– 3011.
13. Ahmed, M. A simple spectrophotometric method of trace levels of molybdenum in industrial, environmental, biological and soil samples using benzoylacetone-benzoylhydrazone [Text] / M. Ahmed, M. Uddin, T. Zannat, S. Sultana // Analytical Methods. – 2014. – Vol. 6, Issue 7. – P. 2282–2293. doi: 10.1039/c3ay42113a
14. Amin, S. Determination of Molybdenum in human urine by spectrophotometric method using thiazolo compounds as chromogenic reagents [Text] / S. Amin // Analytical Letters. – 1999. – Vol. 32, Issue 8. – P. 1575–1587. doi: 10.1080/00032719908542917
15. Ahmed, M. A rapid spectrophotometric method for the determination of Molybdenum in industrial, environmental, biological and soil samples using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline [Text] / M. Ahmed, M. Haque // Analytical Science. – 2002. – Vol. 18. – P. 433–439. doi: 10.2116/analsci.18.433
16. Quan-min, L. Preconcentration by using microcrystalline phenolphthalein for determining trace molybdenum(VI) in water by GFAAS [Text] / L. Quan-min // Chem. Res. Chin. Univ. – 2005. – Vol. 21, Issue 5. – P. 622–625.
17. Minoia, C. Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of Molybdenum in urine [Text] / C. Minoia, A. Gatti, C. Aprea // Rapid communications in mass spectrometry. – 2002. – Vol. 16, Issue 13. – P. 1313–1319. doi: 10.1002/rcm.720
18. Lopez-Garcia, I. Liquid chromatography-electrothermal atomic absorption spectrometry for the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant formulas [Text] / I. Lopez-Garcia, P. Vinas, R. Romero-Romero, M. Hernandez-Cordoba // Analytica Chimica Acta. – 2007. – Vol. 597, Issue 2. – P. 187–194. doi: 10.1016/j.aca.2007.07.003
19. Lozak, A. Determination of chromium, selenium and molybdenum in atherapeutic diet [Text] / A. Lozak, K. Soltyk, P. Ostapczuk, Z. Fijalek // Pharmazie. – 2004. – Vol. 59, Issue 11. – P. 824–827.
20. Canfranc, E. Determination of iron and molybdenum in a dietetic preparation by flame AAS after dry ashing [Text] / E. Canfranc, A. Abarca, I. Sierra, M. Marina // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2001. – Vol. 25, Issue 1. – P. 103–108. doi: 10.1016/s0731-7085(00)00487-8
21. Calvo, C. Determination of molybdenum in human urine by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry [Text] / C. Calvo // Analytica Chimica Acta. – 1995. – Vol. 310, Issue 1. – P. 189–198. doi: 10.1016/0003-2670(95)00098-k
22. Burguera, J. L. Electrothermal atomic absorption spectrometry determination of molybdenum in whole blood [Text] / J. L. Burguera, C. Rondon, M. Burguera, M. Roa, Y. Petit de Pena // Spectrochimica acta. – 2002. – Vol. 57. – P. 561–569.
23. Burguera, J. L. An on-line flow-injection microwave-assisted mineralization and a precipitation/dissolution system for the determination of molybdenum in blood serum and whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry [Text] / J. L. Burguera, M. Burguera, C. Rondon // Talanta. – 2002. – Vol. 58, Issue 6. – P. 1167–1175. doi: 10.1016/s0039-9140(02)00199-6
24. Bellato, A. Extraction in molybdenum cloud point and determination of isotopic dilution by ICP-MS [Text] / A. Bellato, A. Gervasio, M. Gine // J. Anal. Atom. Spectrom. – 2005. – Vol. 20, Issue 6. – P. 535–537.
25. Schultze, B. Whole blood and serum concentrations of metals in a Swedish population-based sample [Text] / B. Schultze, P. Lind, A. Larsson, L. Lind // J. of Clinic. and Labor. Investigat. – 2013. – Vol. 75. – P. 1–6.
26. Reid, H. Determination of iodine and molybdenum in milk by quadrupole ICP-MS [Text] / H. Reid, A. Bashammakh, P. Goodall, M. Landon, C. O'Connor, B. Sharp // Talanta. – 2008. – Vol. 75, Issue 1. – P. 189–197.
27. Alvarado-Gamez, A. L. Development of voltamperometry determination of molybdenum in food grain [Text] / A. L. Alvarado-Gamez, C. Leon-Rojas, E. R. Espinoza-Castellon // Port. electrochim. acta. – 2005. – Vol. 23, Issue 3. – P. 393–402.

28. Sreedhar, N. Determination of trace amount of Mo(VI) in natural water and food samples by differential pulse anodic stripping voltammetric method [Text] / N. Sreedhar, P. Prasad, S. Reddy // Anal. Bioanal. Electrochem. – 2010. – Vol. 2, Issue 1. – P. 1–12.
29. Ferreira, S. Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [Text] / S. Ferreira, H. Santos, M. Fernandes, M. Carvalho // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2002. – Vol. 17, Issue 2. – P. 115–120. doi: 10.1039/b109087a
30. Lopez-Garcia, I. Liquid chromatography-electrothermal atomic absorption spectrometry for the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant formulas [Text] / I. Lopez-Garcia, P. Vinas, R. Romero-Romero, M. Hernandez-Cordoba // Analytica Chimica Acta. – 2007. – Vol. 597, Issue 2. – P. 187–194. doi: 10.1016/j.aca.2007.07.003
31. Agrawal, Y. K. Determination by liquid– liquid extraction, consistent separation, concentration, transportation and detection by atomic-emission spectrometry and with ICP of Cr(3+), Mo(6+), W(6+) with kalixcrown of hydroxamic acid in high-purity materials and environmental samples [Text] / Y. K. Agrawal, K. R. Sharma // Talanta. – 2005. – Vol. 67, Issue 1. – P. 112–120.
32. Brune, D. A comparison between the amounts of As, Au, Br, Cu, Fe, Mo, Se and Zn in normal and uraemic human whole blood by means of neutron activation analysis [Text] / D. Brune, K. Samsahl, P. O. Wester // Clinica Chimica Acta. – 1966. – Vol. 13, Issue 3. – P. 285–291. doi: 10.1016/0009-8981(66)90207-5
33. Versieck, J. Determination of Molybdenum in Human serum by neutron activation analysis [Text] / J. Versieck, J. Hoste, F. Barbier // Clinica Chimica Acta. – 1978. – Vol. 87, Issue 1. – P. 135–140. doi: 10.1016/0009-8981(78)90067-0
34. Назаренко, В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах [Текст] / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
35. Корыта, И. Ион - селективные электроды [Текст] / И. Корыта, К. Штулик. – М.: Мир, 1980. – 195 с.
36. Rao, B. Determination of Molybdenum (VI) in amaranthus and potato by new extractive – spectrophotometric method with isonitriso p-isopropyl acetophenon phenylhydrazon [Text] / B. Rao, S. Dubey // Research j. of Pharm., Biol. and Chem. Sciences. – 2012. – Vol. 3, Issue 1. – P. 580–584.
37. Базарнова, М. А. Руководство по клинической лабораторной диагностике. Ч. 3. Клиническая биохимия [Текст] / М. А. Базарнова, З. П. Гетте, Л. И. Кальнова. – К.: Высш. шк., 1990. – 319 с.

*У даній роботі досліджувалось вплив параметрів, процесу плазмохімічної обробки на характер зміни плазмового розряду при різноманітних значеннях сили струму, фіксованому тиску і між електродному проміжку. Результати планується використовувати для створення уточненої математичної моделі процесу плазмохімічної обробки рідких середовищ*

*Ключові слова: нерівноважна плазма, розряд, рідкий катод, знижений тиск, водний розчин*

*В данной работе исследовалось влияние параметров процесса плазмохимической обработки водных растворов на характер изменения плазменного разряда при различных значениях силы тока, фиксированном давлении и межэлектродном промежутке. Полученные результаты планируется использовать для создания уточненной математической модели процесса плазмохимической обработки жидких сред*

*Ключевые слова: неравновесная плазма, разряд, жидкий катод, пониженное давление, водный раствор*

УДК 66: 533.9+004.9

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.44243

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ХАРАКТЕР ПЛАЗМЕННОГО РАЗРЯДА С ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ КАТОДОМ ПРИ ФИКСИРОВАННОМ ДАВЛЕНИИ

О. В. Сергеева

Кандидат технических наук\*

E-mail: ov.sergeeva@mail.ru

А. А. Пивоваров

Доктор технических наук, профессор\*

E-mail: apivo@ua.fm

\*Кафедра технологии

неорганических веществ и экологии

ГВУЗ "Украинский государственный

химико-технологический университет"

пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, Украина, 49005

### 1. Введение

Многие современные технологии основаны на использовании контактной неравновесной низкотемпе-

ратурной плазмы. Такая плазма может быть создана с помощью различных типов разряда (коронным, барьерным или тлеющим). Разряды, в которых в качестве электродов (одного или обоих) используется слабо-