

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**Электроаналитические свойства немодифицированных и  
модифицированных полианилином цефазолин-селективных сенсоров**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 411 группы  
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Ремизова Евгения Анатольевича

Научный руководитель  
профессор д. х. н., профессор

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Е.Г. Кулапина.

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Т.Ю. Русанова.

Саратов 2017

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время антибиотики занимают достаточно важное место в жизни человека. Пожалуй, тяжело представить современного человека, не использовавшего антибиотики при лечении различных инфекционно-воспалительных заболеваний. Некоторые антибиотики способны оказывать сильное подавляющее действие на рост и размножение различных бактерий, и при этом относительно мало повреждают или вовсе не повреждают клетки макроорганизма.

Для контроля содержания антибиотиков в различных объектах возможно использование потенциометрических сенсоров. Потенциометрические сенсоры достаточно просты в изготовлении и позволяют экспрессно детектировать различные антибиотики.

В настоящей работе исследуется твердоконтактные сенсоры, чувствительные к представителю цефалоспориновых антибиотиков – цефазолину (электронный проводник – графит, электроактивный компонент – серебро(I)-цефазолин-тетрадециламмоний). Твердоконтактные сенсоры могут быть использованы при любой ориентации в пространстве, но основной их недостаток – нестабильность потенциала во времени. Для стабилизации потенциала твердоконтактных сенсоров предложены различные модификаторы.

Целью данной работы является сравнение электроаналитических свойств немодифицированных и модифицированных полианилином цефазолин-селективных сенсоров.

**Объект исследования - полианилин (ПАНи)** - в последние десятилетия привлекает значительное внимание исследователей в связи с рядом уникальных свойств, присущих этому полимеру. Его высокая стабильность при работе на воздухе, способность быть проводником и изолятором, целый набор проводящих состояний в зависимости от степени окисления, а так же модификация свойств в зависимости от входящих в состав анионов и катионов открывают широкие возможности использования

этого полимера в различных областях науки, техники, в многочисленных изделиях прикладного характера.

Активность в области исследования и практического использования ПАНи обусловлена рядом преимуществ этого полимера, таких как доступность и невысокая стоимость сырья, относительно простой метод получения, простота процессов допирования и дедопирования, высокая атмосферостойкость, и экологическая безопасность.

Одним из важных направлений развития электрохимических методов анализа является совершенствование конструкций электрохимических сенсоров, а также поиск новых материалов для них. Наиболее перспективными представляются сенсоры, в которых отсутствует внутренний жидкостной раствор, – твердоконтактные электрохимические сенсоры (ТЭС). Основное преимущество ТЭС – простота применения, транспортировки, хранения, что связано с отсутствием внутреннего раствора, в результате чего пропадает необходимость в его периодической замене, как это требуется для сенсоров классического типа. Благодаря своей конструкции твердоконтактные сенсоры можно использовать практически в любом пространственном положении, что делает их незаменимыми в сложных условиях. Существенный недостаток твердоконтактных электрохимических сенсоров – нестабильность электродного потенциала во времени, в связи с чем возникает необходимость в проведении калибровки таких сенсоров перед каждым определением.

В последнее время для стабилизации потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров вместо окислительно-восстановительных смол применяют растворимые электропроводящие полимеры (ЭПП). Такие полимеры вводят в состав слоя, промежуточного между мембраной и токоотводом. Электронная проводимость электропроводящих полимеров обусловлена подвижностью делокализованных  $\pi$ -электронов в сопряженной структуре полимера. Такие полимеры становятся ионоэлектронными

транздюсерами в результате процессов допирования, которые схематично изображают следующими реакциями:

p-допирование:  $P0 + X^- = P+X^- + e$ ,

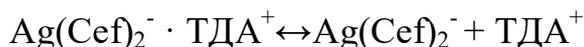
n-допирование:  $P0 + C^+ + e = P-C^+$ .

Электропроводящие полимеры применялись в составе электрохимических сенсоров, селективных к различным ионам.

## 2. Экспериментальная часть

В данной работе для стабилизации электродного потенциала твердоконтактных электрохимических сенсоров в роли ионоэлектронного транздюсера был исследован электропроводящий полимер полианилин (ПАНИ).

Синтез ЭАС осуществляется по реакции обмена, представленной на схеме:



В делительную воронку помещали раствор ТДА в хлороформе ( $C=10^{-2}$  М) и водный раствор комплексного соединения соответствующего антибиотика ( $C=1,5 \cdot 10^{-2}$  М). Соотношение растворов по объему «антибиотик-соль тетрадециламмония» = 1:2. Смесь встряхивали в течение двух часов, образовавшийся хлороформный слой отделяли от водной фазы в предварительно взвешенный бюкс и испаряли хлороформ на водяной бане при температуре 50-60°C с целью избежания разложения электродноактивного вещества.

**Приготовление пластифицированных мембран** осуществляли по следующей методике: навески электродноактивного соединения (ЭАС) и растворителя-пластификатора дибутилфталата (ДБФ) помещали в бюкс, в который при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке добавляли 2 мл циклогексанона (ЦГ) и небольшими порциями навеску поливинилхлорида (ПВХ) (соотношение ПВХ:ДБФ по массе равно 1:3). Полученную смесь тщательно перемешивали до полной гомогенизации,

после чего выливали в чашку Петри и оставляли на воздухе до полного удаления циклогексанона на ровной горизонтальной поверхности для получения готовой мембраны одинаковой толщины. В результате получали эластичные и прозрачные мембраны толщиной порядка 0,5 мм.

### **Способы модифицирования поверхности твердоконтактных сенсоров полианилином.**

Способ 1. Модификатор полианилин вносился непосредственно в мембрану с ЭАС. Массу навески полианилина брали в соотношении (1:1) к ЭАС (табл. 1).

Таблица 1. Данные для приготовления поливинилхлоридной мембраны, модифицированной полианилином.

| ЭАС                       | Концентрация<br>ЭАС, % | Навески, г |       |       |        | d, мм |
|---------------------------|------------------------|------------|-------|-------|--------|-------|
|                           |                        | ЭАС        | ПАНи  | ДБФ   | ПВХ    |       |
| Ag(Cef) <sub>2</sub> -ТДА | 5                      | 0,007      | 0,007 | 0,192 | 0,0638 | 30    |

Способ 2.(Двухслойные мембраны). Приготовление пластифицированной мембраны на основе полианилина ( без добавления ЭАС ) происходило по методике аналогичной способу 1(трансдьюсер). Единственным исключением данной пленки составляло отсутствие ЭАС. Такую мембрану приклеивали между графитовым стержнем (токоотводом) электрода и мембраны, содержащей ЭАС. Так же пленка наносилась методом полива, сразу же после ее приготовления, до испарения циклогексанона.

ЭДС цепи измеряют на иономере И-160 М при температуре 20±3°C (погрешность измерения ЭДС ±1мВ). В качестве электрода сравнения служит стандартный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Измерения ЭДС в анализируемых растворах проводят от меньшей концентрации к большей.

Время установления стационарного потенциала сенсоров проводили при скачкообразном изменении концентраций на порядок. Измерения проводили в растворах с концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  -  $1 \cdot 10^{-1}$  М.

Для исследования сопротивления пленочных селективных мембран с поливинилхлоридной матрицей на основе ионных ассоциатов ЭАК использовали электрохимическую ячейку. В отсек с анодным электродом, помещается раствор антибиотика с концентрацией  $C=1 \cdot 10^{-5}$  М, а с катодным - раствор с большей концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Подключается высокоомный вольтметр и гальваностат.

Исследования объемных свойств мембран при постоянном токе (методом приложенного потенциала) проводились с использованием четырехэлектродной схемы, состоящей из пары платиновых (токопроводящих) и пары хлоридсеребряных (регистрирующих) электродов.

Ячейка представляет собой цилиндр, состоящий из двух равных отсеков ( $L=2$  см), между которыми наклеена мембрана диаметром 1 см. Ячейки заполняли растворами определенных концентраций.

### **3. Обсуждение результатов**

#### **3.1. Электроаналитические характеристики немодифицированных сенсоров, чувствительных к цефазолину**

Для построения электродной функции использовали  $1 \cdot 10^{-1}$  -  $5 \cdot 10^{-5}$  М стандартные растворы цефазолина всех партий, которые готовили из  $1 \cdot 10^{-1}$  М растворов последовательным разбавлением в мерных колбах вместимостью 25 мл. Измерение ЭДС проводили через от меньших концентраций к большим.

Для определения срока службы электродов снимались электродные функции сенсора в свежеприготовленных растворах антибиотика во времени

и по изменению угла наклона электродной функции судили о чувствительности данного электрода к антибиотику.

На рис. 1 предоставлены электродные функции, полученные для немодифицированных и модифицированных полианилином сенсоров.

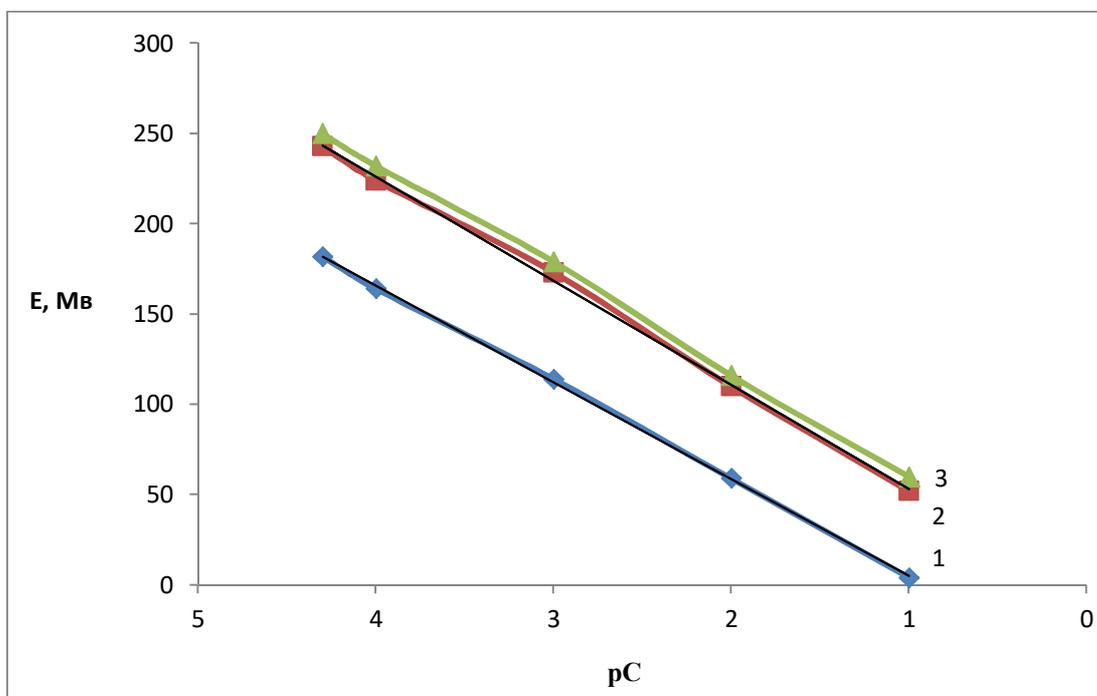
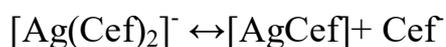
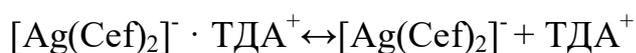


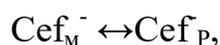
Рис. 1. Электродные функции на цефазолин в водных растворах для немодифицированного (1), модифицированных (2,3) сенсоров: 2- способ 2, 3- способ 1.

Из рис. 1 видно, что способы модифицирования поверхности твердоконтактных сенсоров не оказывают влияния на их электроаналитические свойства.

Потенциалопределяющей является реакция ионного обмена на границе мембрана/раствор, с предварительно происходящей диссоциацией ионообменника в фазе мембраны:



(диссоциация ионообменника в фазе мембраны),



$$E = E_0 - 0,059/n \cdot \lg C_{\text{Cef}}$$

По зависимости  $E=f(C_{\text{Cef}})$  определен предел обнаружения цефазолина

Таблица 2. Электрохимические характеристики твердоконтактных немодифицированного и модифицированного полианилином сенсоров в растворах цефазолина ( $n=3$ ,  $p=0,95$ )

| ЭАС                          |               | $E=f(C)$ ,<br>М                          | $S$ ,<br>мВ/рС | $\tau$ , с | ПрО,<br>М         | $\Delta E$ ,<br>мВ/сут | Срок<br>службы,<br>нед. |
|------------------------------|---------------|--|----------------|------------|-------------------|------------------------|-------------------------|
| Ag(Cef) <sub>2</sub><br>-ТДА | Немод. сенсор | $5 \cdot 10^{-5}$ -<br>$1 \cdot 10^{-1}$ | $50 \pm 5$     | 20-30      | $5 \cdot 10^{-5}$ | 5-10                   | 1                       |
|                              | Мод. Сенсор   | $5 \cdot 10^{-5}$ -<br>$1 \cdot 10^{-1}$ | $57 \pm 4$     | 5          | $5 \cdot 10^{-5}$ | 4-6                    | 2                       |

Как видно из табл. 2 твердоконтактные модифицированные полианилином сенсоры обладают более продолжительным сроком службы, при этом имея незначительный дрейф потенциала, крутизна электродных функций близка к нернстовской для однозарядных ионов.

### 3.2. Коэффициенты потенциометрической селективности сенсоров по отношению к некоторым цефалоспориновым антибиотикам

По полученным данным были оценены коэффициенты потенциометрической селективности цефазолин-селективных сенсоров по отношению к цефотаксиму и цефтриаксону (рис. 2).

Расчет коэффициента селективности проводили по формуле:

$$pK_{ab} = Z_a * \frac{E_a - E_b}{\lg\left(\frac{10^{-1}}{10^{-2}}\right)} - \left(1 - \frac{Z_a}{Z_b}\right) * pC_a$$

, где

$E_a$  - э.д.с. гальванического элемента в растворе основного иона, мВ;

$E_b$  - э.д.с. гальванического элемента в растворе мешающего иона, мВ;

$Z_a$  – заряд основного иона;

$Z_b$  - заряд мешающего иона;

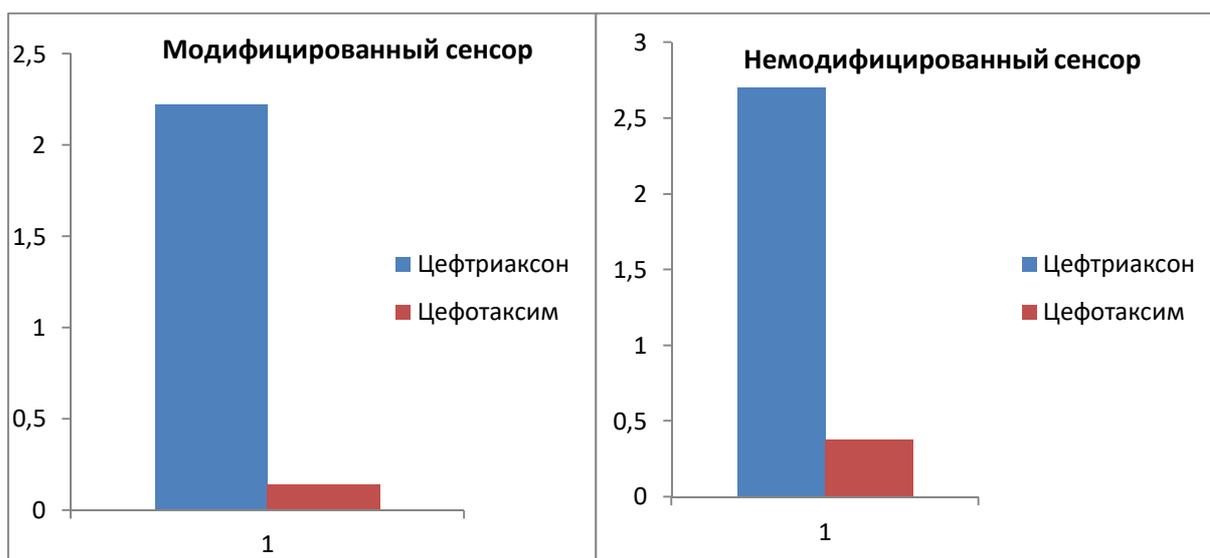


Рис 2. Коэффициенты потенциометрической селективности модифицированных сенсоров

### 3.3. Транспортные свойства немодифицированных и модифицированных полианилином мембран

Для определения сопротивления исследуемых мембран использовали  $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  М стандартные растворы цефозалина, которые готовили из  $1 \cdot 10^{-2}$  М раствора последовательным разбавлением в мерных пробирках вместимостью 10 мл. Измерение сопротивления проводили в электрохимической ячейке. В отсек с анодным электродом, помещается раствор антибиотика с концентрацией  $10^{-5}$  М, а с катодным - раствор с большей концентрацией  $10^{-3}$  М. Подключается высокоомный вольтметр и гальваностат.

Расчет сопротивления проводился по формуле:

$$R=U/I, \text{ мОм (миллиОм)},$$

U-падение напряжения на мембране, мВ;

I-сила тока, мА.

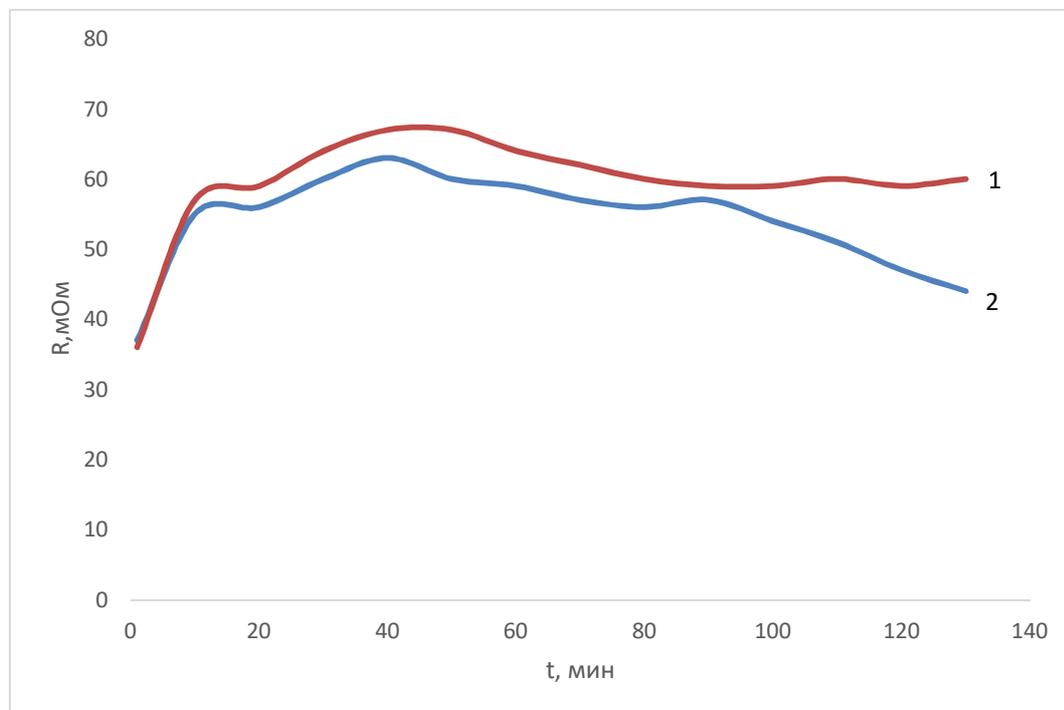


Рис. 3. Зависимости сопротивления немодифицированной (1) и модифицированной (2) мембран во времени.

Из рисунка 3 видно, что мембрана, модифицированная полианилином, имеет меньшее сопротивление по сравнению с не модифицированной мембраной.

### 3.4. Определение цефазолина в водных средах

Твердоконтактные сенсоры на основе  $\text{Ag}(\text{Cef})_2\text{-ТДА}$  были использованы для определения цефазолина в модельных водных растворах. Серия растворов в пробирках на 10 мл была приготовлена из стандартного раствора цефазолина  $C=10^{-2}$  М. ( $m_{\text{навески}}=0,0476\text{г.}$ )

Полученные результаты определения цефазолина в водных растворах с использованием твердоконтактных немодифицированного и

модифицированного полианилином сенсоров на основе  $\text{Ag}(\text{Cef})_2\text{-ТДА}$  сведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты потенциометрического определения цефазолина в модельных водных растворах методом «введено-найдено (m мг/10мл)

| Введено                   |       |                   |                    | Найдено  |      |                      |               |         |
|---------------------------|-------|-------------------|--------------------|----------|------|----------------------|---------------|---------|
| $C_{\text{исх}}$          | V, мл | C, моль/л         | m,<br>мг/10мл<br>л | E,<br>мВ | pC   | C, моль/л            | m,<br>мг/10мл | D,<br>% |
| немодифицированный сенсор |       |                   |                    |          |      |                      |               |         |
| $10^{-2}$                 | 5     | $5 \cdot 10^{-3}$ | 23,8               | 74       | 2,31 | $4,8 \cdot 10^{-3}$  | 22,85         | 4       |
| $10^{-2}$                 | 3     | $3 \cdot 10^{-3}$ | 14,2               | 86       | 2,49 | $3,2 \cdot 10^{-3}$  | 15,2          | 7       |
| $10^{-2}$                 | 2     | $2 \cdot 10^{-3}$ | 9,52               | 95       | 2,71 | $1,91 \cdot 10^{-3}$ | 9,09          | 4,5     |
| $10^{-3}$                 | 5     | $5 \cdot 10^{-4}$ | 2,38               | 127      | 3,27 | $5,3 \cdot 10^{-4}$  | 2,52          | 5,8     |
| $10^{-3}$                 | 3     | $3 \cdot 10^{-4}$ | 1,42               | 139      | 3,5  | $3,16 \cdot 10^{-4}$ | 1,51          | 6,3     |
| $10^{-3}$                 | 2     | $2 \cdot 10^{-4}$ | 0,952              | 149      | 3,65 | $2,2 \cdot 10^{-4}$  | 1,05          | 10      |
| модифицированный сенсор   |       |                   |                    |          |      |                      |               |         |
| $10^{-2}$                 | 5     | $5 \cdot 10^{-3}$ | 23,8               | 128      | 2,27 | $5,1 \cdot 10^{-3}$  | 24,27         | 1,9     |
| $10^{-2}$                 | 3     | $3 \cdot 10^{-3}$ | 14,2               | 140      | 2,53 | $2,9 \cdot 10^{-3}$  | 13,8          | 2,8     |
| $10^{-2}$                 | 2     | $2 \cdot 10^{-3}$ | 9,52               | 151      | 2,67 | $2,1 \cdot 10^{-3}$  | 9,89          | 3,8     |
| $10^{-3}$                 | 5     | $5 \cdot 10^{-4}$ | 2,38               | 185      | 3,28 | $5,2 \cdot 10^{-4}$  | 2,47          | 3,7     |
| $10^{-3}$                 | 3     | $3 \cdot 10^{-4}$ | 1,42               | 198      | 3,5  | $3,1 \cdot 10^{-4}$  | 1,47          | 3,5     |
| $10^{-3}$                 | 2     | $2 \cdot 10^{-4}$ | 0,952              | 208      | 3,67 | $2,1 \cdot 10^{-4}$  | 0,99          | 3,9     |

Данные табл. 3 показывают, что относительные погрешности определения цефазолина не превышают 10 процентов (для немодифицированных сенсоров). Для модифицированных сенсоров относительная погрешность определения уменьшается и не превышает 4 процентов.

## Заключение

1. Критически рассмотрены литературные данные по применению модификаторов поверхности потенциометрических сенсоров. В качестве оптимальных показано применение токопроводящих полимеров.
2. Впервые разработаны модифицированные полианилином твердоконтактные потенциометрические сенсоры, чувствительные к представителю цефалоспориновых антибиотиков – цефазолину. Установлен оптимальный состав и условия нанесения полианилина на поверхность сенсоров.
3. Проведено сравнительное исследование электроаналитических и транспортных свойств мембран немодифицированных и модифицированных полианилином цефазолин-селективных сенсоров. Для модифицированных сенсоров установлено соответствие угловых коэффициентов электродных функций теоретическим значениям, снижение времени отклика, сопротивления мембран и погрешности определения антибиотиков.
4. Показана возможность применения новых модифицированных сенсоров для определения цефазолина в водных средах; относительная погрешность варьировалась в пределах 2-4 %.