

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

**НОВЫЙ ИНДИКАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИЩЕВОГО
КРАСИТЕЛЯ E133**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 Химия

Институт химии

Стрелковой Кристины Викторовны

Научный руководитель:

заслуженный деятель науки РФ,

д.х.н., профессор

подпись, дата

Р.К. Чернова

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

подпись, дата

Т.Ю. Русанова

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В последние годы область распространения и использования химических сенсоров значительно увеличилась. На данный момент развитие сенсорной техники занимает одно из передовых мест в науке, так как дает возможность проводить качественный мониторинг широкого спектра действия в любых условиях окружающей среды. Поэтому химические датчики нашли применение в пищевой промышленности, медицине, экологическом контроле. Мониторинг качества пищевых продуктов является одним из важнейших аспектов. Известны различные химические сенсоры для контроля пищевой промышленности и биотехнологических процессов. Широко используется в технологии приготовления пищевых продуктов синтетический пищевой триарилметановый краситель, “синий блестящий” (международный код E133). Основой для этого являются такие его свойства как высокая термостабильность, кислотоустойчивость, низкая стоимость и интенсивная окраска. Несмотря на столь положительные аспекты его применения в пищевой промышленности, он пагубно воздействует на состояние здоровья человека. Основываясь на вышеизложенном, определение красителя E133 в пищевых продуктах имеет важное значение. В настоящее время перспективным методом является создание сенсоров для возможности экспрессного мониторинга СПК в пищевой продукции. Таких сенсоров разработано крайне мало. В том числе для красителя E133 сенсоры в литературе не описаны.

Цель работы: создание и изучение электроаналитических и эксплуатационных характеристик нового твердоконтактного сенсора с ион-селективной мембраной на основе ионофора синтетического пищевого красителя E133 и цетилпиридиний хлорида для его мониторинга в продуктах питания.

Исследование включало следующие задачи:

- Получение ионофора красителя E133 с катионным ПАВ цетилпиридиний хлоридом и исследование его свойств
- Получение мембран с ионофором E133(ЦП)₂

- Создание сенсора на СПК E133 и изучение его электроаналитических характеристик
- Применение сенсора для определения красителя E133 в пищевых продуктах

Материалы исследования

Ионофор E133(ЦП)₂; пластифицированные мембраны; твердоконтактные сенсоры полученные методами “нанесенного покрытия” и “наклеенной пленки”; иономер/рН-метр рХ-150МП; хлорсеребряный электрод ЭВМ-1МЗ; анализируемые продукты питания (мармелад, напитки, пасхальный набор).

Описание структуры

Выпускная квалификационная работа включает: введение, 3 главы, заключение, список использованных источников (86 литературных ссылок), приложения. Работа изложена на 55 страницах текста, содержит 26 рисунков и 16 таблиц.

Глава 1 Обзор литературы по твердоконтактным потенциометрическим сенсорам (особенности конструкции, применение в анализе).

Глава 2 Описание объектов и методов исследования, методика синтеза электродноактивного вещества и получения полимерных мембран, конструкция твердоконтактных сенсоров.

Глава 3 Основные результаты и их обсуждение: рассмотрение и объяснение строения и свойств ионного ассоциата E133(ЦП)₂; получение ион-селективных мембран с ионофором E133(ЦП)₂, варьирование состава основных компонентов и сравнительная характеристика; описание двух методик получения сенсоров, изучение их электроаналитических и эксплуатационных характеристик, сравнение; методики определения E133 в продуктах питания, проверка правильности другим методом.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве электродно-активного вещества был получен ассоциат красителя E133 с катионом цетилпиридиния. Синтез ионофора вели по следующей методике: в стеклянную пробирку вместимостью 20 см³ помещали

5.0 см³ раствора красителя E133 ($1 \cdot 10^{-2}$ М) и 10.0 см³ раствора ЦПХ ($1 \cdot 10^{-2}$ М) перемешивали и оставляли на несколько минут. Образовывался осадок темно-синего цвета, который отделяли центрифугированием, промывали методом декантации и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Исходный продукт представлял собой мелкодисперсный порошок.

Для приготовления пластифицированных мембран оптимального состава в стеклянный бюкс помещали ассоциат ($m=0.0031$ г), растворитель-пластификатор дибутилфталат ($m=0.46$ г), циклогексанон 5 см³ и поливинилхлорид ($m=0.153$ г). Смесь перемешивали при нагревании ($60-70^{\circ}\text{C}$) до полной гомогенизации, переносили в чашку Петри ($d=37$ мм) и оставляли на воздухе. Исходная ПВХ-мембрана представляла собой эластичную пленку, толщиной 0.5 мм. Концентрация ЭАВ составляла 0.5%.

В работе использовался твердоконтактный электрод, с графитовым электронным проводником, изображенный на рисунке 1. Электрод представлял собой ПВХ-трубку, внутрь которой помещен стержень из графита с прикрепленным к нему медным токоотводом.

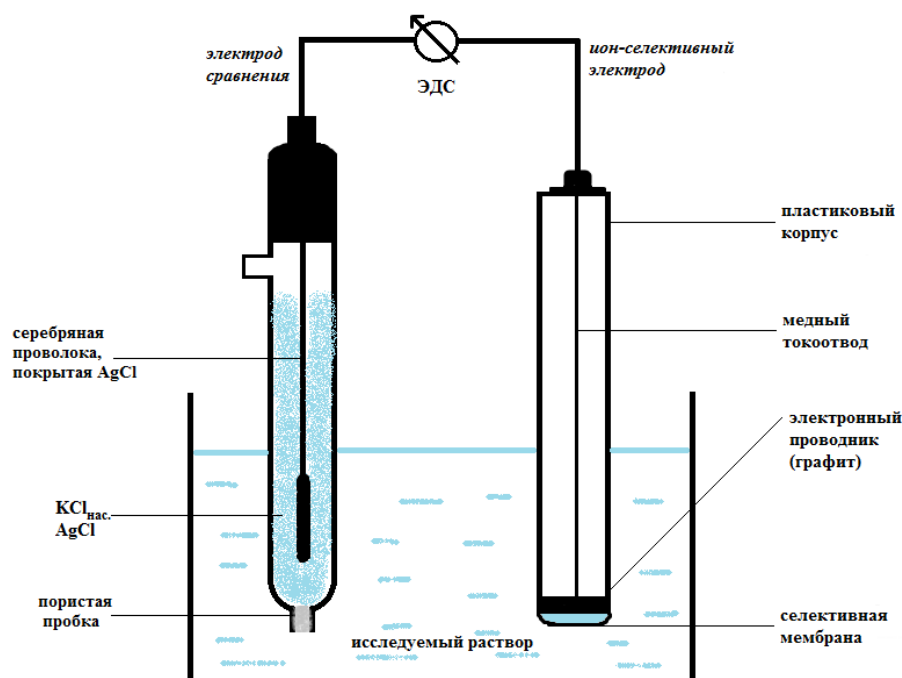


Рисунок 1 – Схема используемой потенциометрической ячейки

Получение твердоконтактного сенсора методом “нанесенного покрытия”

Рабочую поверхность графита предварительно полировали наждачной бумагой. Готовый электрод погружали в раствор мембраны, оставляя на воздухе в течение суток, операцию повторяли 5 раз, до образования видимого слоя мембранной пленки. Толщина образовавшейся мембраны составляла 0.5 мм.

Получение твердоконтактного сенсора методом “наклеенной пленки”

Рабочую поверхность графита предварительно полировали наждачной бумагой. К тщательно отшлифованному торцу приклеивали ионоселективный мембранный диск, диаметр которого соответствовал диаметру трубки (6-8 мм). Клей получали растворением 0.25 г поливинилхлорида и 0.5 г дибутилфталата в 5 см³ циклогексанона.

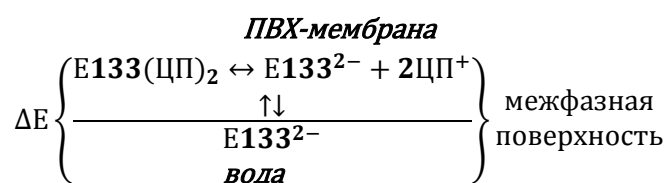
После высыхания электроды кондиционировали в течение 24 часов в 1·10⁻² М растворе красителя.

Электрохимические и аналитические характеристики селективных мембран изучали методом ЭДС с использованием элемента с переносом:



ЭДС цепи измеряли на иономере рХ-150МП (погрешность измерения ±1 мВ) при температуре 24±1⁰С и ионной силе раствора μ = 0.1.

Мембранный потенциал на границе раздела мембрана-исследуемый раствор возникает в результате ионообменного процесса согласно схеме:



Для снятия электродной функции использовали полученные рабочие растворы красителя E133 (1·10⁻²-1·10⁻⁵ М). Измерение проводили через 2-3 мин, переходя от меньших концентраций к большим. По полученным данным строили градуировочную характеристику E = f(-lgC).

Изучение строения и состава ионофора E133(ЦП)₂

Молярное соотношение компонентов и растворимость ионного ассоциата E133 с катионами ЦП определяли методом *потенциометрического титрования* эквимольных (1·10⁻³ М) растворов E133 и цетилпиридиний хлорида.

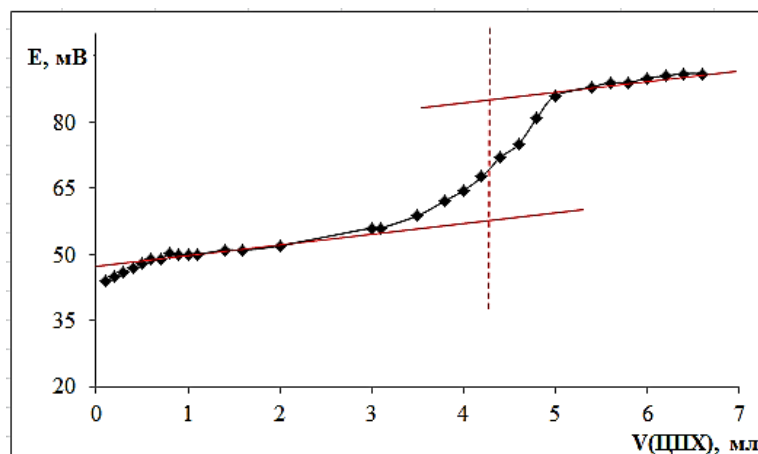


Рисунок 2 – Кривая потенциометрического титрования раствора красителя E133 раствором ЦПХ ($C_{E133} = C_{ЦПХ} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

В качестве индикаторного электрода использовался селективный к анионам ЦП твердоконтактный сенсор с ПВХ-мембраной. Конечную точку титрования находили графически как показано на рисунке 2.

Из полученных данных следует, что молярное соотношение реагирующих компонентов в ионном ассоциате составляет 1:2.

Образование ионного ассоциата E133:ЦП = 1:2, а не 1:3, как можно было предполагать, исходя из количества сульфогрупп в молекуле E133, обусловлено стерическими и электронными факторами, связанными с особенностями строения молекулы красителя E133.

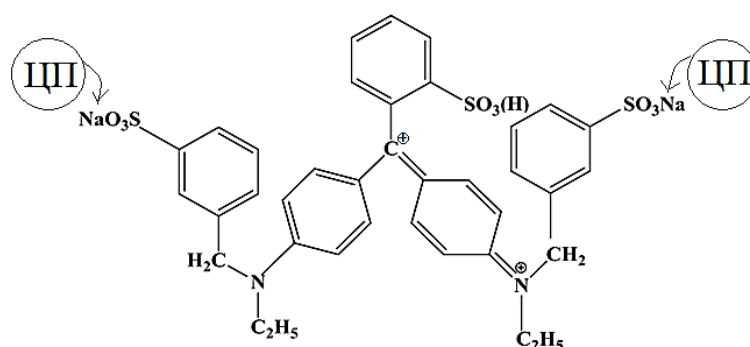


Рисунок 3 – Графическая формула красителя E133 и места присоединения катионов ЦП по диссоциированным сульфогруппам в образующемся ассоциате

Так наличие положительно заряженного карбениевого катиона оказывает значительное влияние, снижая отрицательный заряд на сульфогруппе в орто-положении и, являясь ориентантом второго рода, направляет реагирующий

катион ЦП в мета-положение. К тому же орто-положение сульфогруппы стерически не выгодно для подхода катиона ЦП с объемным углеводородным радикалом. В связи с этим, образование ионного ассоциата осуществимо только по двум сульфогруппам в мета-положении бензольных колец в соответствии с рисунком 3.

Соединение охарактеризовано по данным *элементного анализа*. Найдено, %: С 66.7; Н 7.6; N 3.9; S 6.0. Вычислено, %: С 67.8; Н 8.4; N 4.1; S 7.0.

Проводилось исследование полученного ассоциата *ЯМР ^1H спектроскопией*. На рисунке 4 приведен ЯМР-спектр в интервале 1.0-9.6 м.д., на котором присутствуют два синглета (1.79 и 9.08 м.д.) характерные для катиона ЦП, один дублет CH_2 протонов (3.63 и 3.62 м.д.), один синглет $\text{N} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ протонов (4.70 м.д.) и набор сигналов различной мультиплетности, характеризующих строение красителя E133 (6.71-8.22 м.д.).

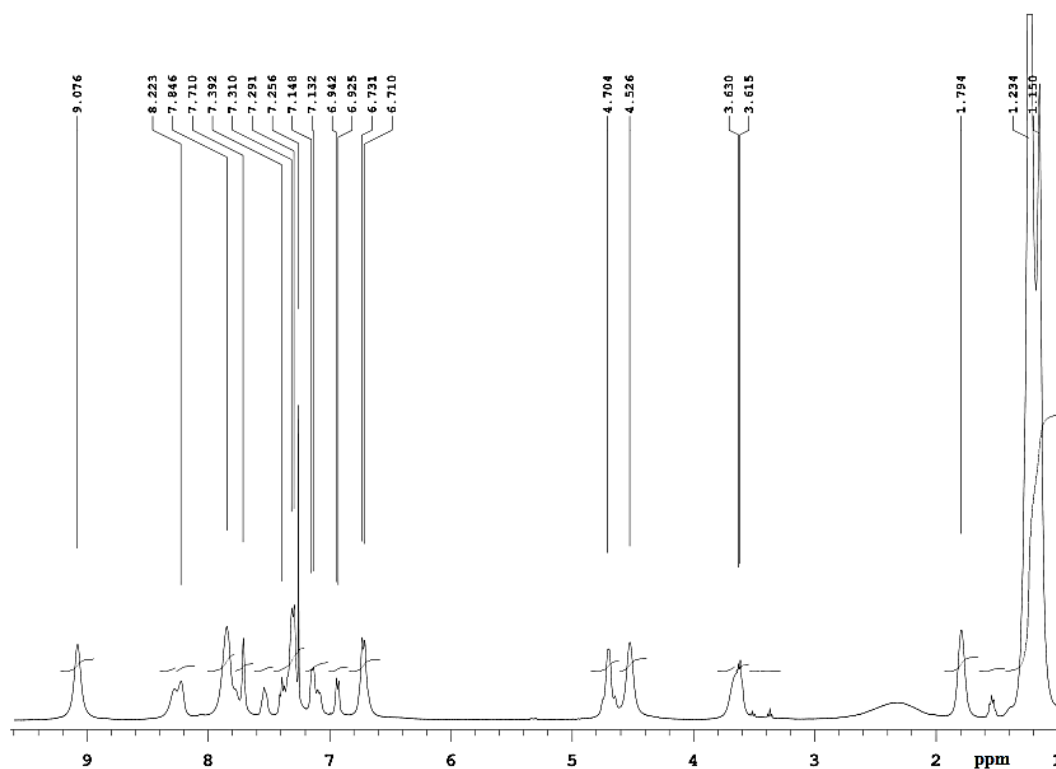


Рисунок 4 – ЯМР-спектр ассоциата красителя E133-ЦП в CDCl_3

Для определения произведения растворимости K_s синтезируемого соединения использовали потенциметрическое титрование с сенсором на

основе ЦПХ. При этом учитывалось установленное соотношение компонентов E133:ЦП = 1:2, т.е. $K_S = 4s^3$. По кривой потенциометрического титрования было определено произведение растворимости ассоциата (K_S) по формуле:

$$K_S = 10^{\frac{E-E_0}{S}} \times \frac{C_{\text{ЦП}}(V_2 - V_{\text{к.т.т.}})}{V_1 + V_2}, \text{ где}$$

$E = 40$ мВ; $E_0 = 91$ мВ; $S = 15.2$ мВ/рС; $C_{\text{ЦП}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $V_1 = 2.0$ мл; $V_2 = 4.6$ мл (объем титранта после к.т.т.); $V_{\text{к.т.т.}} = 4.3$ мл.

Как следует из найденного значения $K_S = (2 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$ ассоциат E133(ЦП)₂ является трудно растворимым и может быть применен в качестве ионофора.

Варьирование состава мембран

Ион-селективная мембрана состоит из трех основных компонентов, природа и количество которых оказывают большое влияние на чувствительность и селективность. Основные компоненты мембран следующие: ионофор (электродно-активное вещество), порошок полимерной матрицы, растворитель-пластификатор.

Таблица 1 – Оптимизация мембранного состава и рабочие характеристики электродов при $25 \pm 1^\circ\text{C}$

№	Содержание, мас. %	S, мВ/рС	Диапазон линейности	Срок службы, дни
Влияние ЭАВ				
1	0.1	7.6	$1.0 \cdot 10^{-5} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	14
2	0.5	17.6	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	30
3	1.0	-	-	-
Влияние ПВХ				
4	3.0	15.2	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	30
5	24.8	17.6	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	30
6	39.8	17.3	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	30
Влияние ДБФ				
7	59.8	14.3	$1.0 \cdot 10^{-5} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	30
8	74.7	17.6	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	30
9	97.0	16.3	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	14

Оптимальным составом смеси селективной мембраны является тот, который позволяет получить теоретический наклон функции Нернста и широкий линейный диапазон концентраций. Для нахождения такого

оптимального состава мембраны нами варьировались содержание всех трех вышеуказанных составляющих. Основные характеристики сенсоров, с использованием полученных мембран приведены в таблице 1.

В работе были исследованы твердоконтактные потенциометрические сенсоры, приготовленные по двум методикам: “нанесенного покрытия” “наклеенной пленки”, электроаналитические и эксплуатационные характеристики обобщены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные электроаналитические характеристики электродов, используемых в работе

Эл-д № п/п	S, мВ/рС	Рабочий диапазон концентраций	Время отклика, мин	Стабильность	Дрейф, мВ/сут	Срок службы, дни
1	16.3	$1.0 \cdot 10^{-5} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	4	pH=4-9 T, °C=15-60	5	14
2	16.7	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	2	-	2	30
3	15.2	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	2.5	-	3	30
4	16.2	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	2	-	2	30
5	17.6	$1.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-2}$	2	pH=4-9 T, °C=15-60	2	30

Исходя из данных таблицы 2 электрод, полученный методом “нанесенного покрытия” показывает более узкий диапазон линейности, длительное время отклика и значительный дрейф потенциала во времени, но не уступает по стабильности работы при различной кислотности среды и температуре электроду с “наклеенной пленкой”. Срок службы такого электрода составляет 14 дней, что усложняет возможность его применения в анализе, так как подразумевает постоянное обновление мембранного покрытия сенсора и его последующей градуировки. Электроды, полученные методом “наклеенной пленки” с оптимальным составом мембраны имеют преимущества, такие как быстрое время отклика, допустимый дрейф потенциала, большой диапазон линейности и стабильный срок службы в течение месяца, что значительно

упрощает проведение анализа и сводит погрешность прямой потенциометрии к минимуму.

Важнейшей характеристикой ионселективных электродов является коэффициент потенциометрической селективности $K_{A/B}$. Уменьшение значений коэффициента селективности ($K_{A/B} < 1$) свидетельствует о возрастании чувствительности сенсора к определяемому иону.

Коэффициент $K_{A/B}$ сенсора определяли методом бионных потенциалов при одинаковой концентрации основного и мешающих компонентов ($1 \cdot 10^{-2}$ М) и рассчитывали по формуле:

$$K_{A/B} = 10^{\frac{(E_1 - E_2)nF}{2,3RT}}, \text{ где}$$

E_1 – потенциал электрода в растворе основного иона, В; E_2 – потенциал электрода в растворе побочного иона, В; n – заряд определяемого иона

Как видно из таблицы 3 коэффициенты селективности меньше единицы, что свидетельствует о высокой селективности сенсора к основному иону E133.

Таблица 3 – Коэффициенты потенциометрической селективности сенсора

Присутствующий компонент	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄	Цитрат калия	Фруктоза	E102
$K_{A/B}$	$1.74 \cdot 10^{-4}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$7.42 \cdot 10^{-7}$	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$2.56 \cdot 10^{-2}$	$1.55 \cdot 10^{-5}$

Метод потенциометрического определения с полученным твердоконтактным сенсором на основе ионофора E133(ЦП)2 апробирован для определения красителя E133 (синего блестящего) в напитках, жевательном мармеладе и пасхальном наборе. Проверку правильности определения E133 проводили мицеллярно-экстракционно-фотометрическим методом [1]. Результаты обобщены в таблице 4.

Сопоставление результатов двух методов по F- и t- критериям подтвердило отсутствие систематической погрешности.

Таблица 4 – Проверка правильности ($n=3$, $P=0.95$; $t_{\text{табл}}=2.8$ $F_{\text{табл}}=19$)

Анализируемый объект	№ партии	Найдено, мг/л		$t_{\text{эксп}}$	$F_{\text{эксп}}$
		Мицеллярно-экстракционно-фотометрический метод	Потенциометрический метод		
		$\bar{X} \pm \Delta X$, мг/л	$X \pm \Delta X$, мг/л		
Энергетический напиток «Powerade ИОН 4 Ледяная буря»	1	3.6±0.7	4.0±0.6	1.6	1.2
	2	4.2±0.7	4.8±1.1	2.0	2.1
Энергетический напиток «Energy to GO Ice»	-	4.4±0.5	4.2±0.8	0.6	3.1
Энергетический напиток «Vupn»	-	0.9±0.2	1.1±0.3	2.1	2.9
Красители пищевые для пасхальных яиц «Перцов»	-	49.4±3.3	48.2±4.2	0.9	1.6
Жевательный мармелад «Акулы»	-	1.0±0.2	1.2±0.9	1.3	16
Жевательный мармелад «Зайцы»	-	7.5±2.4	9.0±2.5	1.8	1.0

Ключевым моментом при разработке методик определения СПК являются способы их извлечения из органических матриц пищевых продуктов. Для этих целей наиболее часто применяют твердофазную экстракцию (ТФЭ) и в ряде случаев – органические растворители. Применение ТФЭ к пищевым матрицам сложного состава, содержащим белки, углеводы, жиры и образующим при обработке водой коллоидные растворы, имеет много осложнений. Поэтому преимущество метода потенциометрического определения красителя E133 с ион-селективным электродом состоит в том, что возможно: непосредственное его определение в мутных средах, суспензиях, эмульсиях, полученных при обработке пищевых матриц водой; проведение экспрессного анализа; низкий предел обнаружения ($<10^{-6}$ М) и достаточная селективность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обобщено и проанализировано 80 литературных источников по твердоконтактным потенциометрическим сенсорам (пути развития, применение в анализе) и методам определения синтетического пищевого красителя E133.
2. Синтезирован новый ионофор на основе красителя E133 и катиона цетилпиридиния E133(ЦП)₂. Изучены его состав и свойства методами: фотометрического и потенциометрического титрования, элементным анализом, ЯМР-спектроскопией, термогравиметрическим анализом, методом спектра мутности.
3. Проведено варьирование состава мембран и подобрано оптимальное соотношение основных компонентов (24.8 мас.% ПВХ, 74.7 мас.% ДБФ, 0.5 мас.% ионофора).
4. Созданы твердоконтактные сенсоры методами “нанесенного покрытия” и “наклеенной пленки”. Изучены их основные электроаналитические и эксплуатационные характеристики, проведена сравнительная оценка их свойств и даны рекомендации по конструированию сенсора с оптимальными характеристиками.
5. Разработаны и апробированы на шести реальных объектах методики определения красителя E133 в 3-х напитках, 2-х видах мармелада и 1-м пасхальном наборе красителей с использованием полученного твердоконтактного сенсора.
6. Правильность разработанных методик подтверждена данными, полученными другим независимым мицеллярно-экстракционно-фотометрическим методом.

Список литературы

1. Шестопалова Н.Б. Системы НПАВ – H₂O – ЭЛЕКТРОЛИТЫ в мицеллярной экстракции и фотометрическом определении СПК. дис.... канд. хим. наук. Саратов: СГУ им. Н. Г. Чернышевского, 2014. 203 с.