

УДК 543.554.6

МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА АНИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Н.В. Шведене*, А.В. Ржевская, В.А. Аксенова, И.В. Плетнев

(кафедра аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова;
*e-mail: shvedene@gmail.com)

Оценена возможность использования твердотельных сенсоров и жидкостных электродов с пластифицированными мембранами на основе ионных жидкостей (ИЖ) для создания потенциометрической мультисенсорной системы. Использованы ИЖ с катионом 1,3-дигексадецилимидазолия и анионами хлорида, бромиды, йодида и нитрата. Для разработанных сенсоров получены параметры перекрестной чувствительности. Мультисенсорный массив использован для определения хлорида и йодида в многокомпонентной смеси анионов. С помощью разработанной системы проведено распознавание минеральных вод разного состава с применением метода анализа главных компонент.

Ключевые слова: ионные жидкости, твердотельные ионоселективные электроды, мультисенсорная система.

Анализ объектов окружающей среды – одно из главных направлений аналитической химии. Перед исследователями стоит важная задача, состоящая в разработке точных, экспрессных и недорогих методов контроля состава водных сред. Этим требованиям отвечает метод прямой потенциометрии с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ).

Как известно, одним из важных условий применения ИСЭ является их высокая селективность к целевому иону. Однако часто селективность ИСЭ недостаточна для непосредственного определения отдельных ионов в многокомпонентной смеси. Перспективен вариант применения ИСЭ в составе потенциометрической мультисенсорной системы. Входящие в систему сенсоры должны обладать заметной перекрестной чувствительностью [1] (чувствительностью к нескольким компонентам анализируемого раствора, т.е. заведомой неселективностью), постоянным и воспроизводимым сигналом. Аналитическое устройство, включающее в себя массив сенсоров и программу/метод многомерной обработки данных, называют мультисенсорной системой.

Правильно выбранные электроды дают сложный отклик, содержащий информацию о различных компонентах раствора. Выбор адекватного метода обработки данных, полученных от мультисенсорной системы, позволяет получить результаты, соответствующие поставленной аналитической задаче. Для извлечения информации применяют методы статистической обработки, к

ним относятся методы многомерной обработки данных и распознавания образов [2]. Можно выделить три области применения обработки данных:

изучение структуры данных и распознавание, классификация объектов, количественный анализ.

Для распознавания данных часто применяют методы анализа главных компонент (МГК) и искусственных нейронных сетей (ИНС). Для классификации используют многомерную регрессию и линейный дискриминантный анализ. Количественный анализ, необходимый для определения концентраций компонентов смеси, осуществляют с помощью обычного метода наименьших квадратов (МНК) или регрессии по главным компонентам.

При разработке мультисенсорной системы важно правильно подобрать электроды. Разработан эмпирический метод оценки перекрестной чувствительности (неселективности) сенсоров [1] по трем параметрам:

средний наклон электродной функции S ,
фактор воспроизводимости K ,
фактор неселективности F .

Считается, что чем больше значения параметров $|S|$, F и K , тем больше перекрестная чувствительность сенсора.

Впервые мультисенсорная система на основе потенциометрических сенсоров для анализа жидких сред была предложена в 1985 г. [3]. Возможность определения активности ионов с использованием неспецифичных ИСЭ была показана на

примере ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} с концентрациями, близкими к их содержанию в биологических жидкостях (моче, цитоплазме клетки, плазме крови). В качестве сенсора на Na^+ был выбран стеклянный электрод. В мембране калий-селективного электрода использовали валиномицин. Сенсоры на Ca^{2+} и Mg^{2+} содержали соответственно бис-4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенилфосфат с ди-*N*-октилфенилфосфоновой кислотой в деканоле или смесь деканола и вышеназванной кислоты в соотношении 1:1.

Позже для обозначения потенциометрических мультисенсорных систем для анализа водных сред был введен термин «электронный язык», по аналогии с термином «электронный нос» [4]. «Электронный нос» – система для анализа смеси газов, состоящая из массива потенциометрических сенсоров, в основу которой положены биологические принципы восприятия запахов млекопитающими. Низкие пределы обнаружения биологических сенсорных систем обусловили интерес к созданию искусственных сенсорных систем, построенных на тех же принципах.

В России разработкой таких систем активно занимаются сотрудники лаборатории химических сенсоров СПбГУ. Совместно с итальянскими исследователями они разработали концепцию анализа водных растворов с помощью мультисенсорных систем типа «электронный язык». Предложена мультисенсорная система из 13 сенсоров с пластифицированными поливинилхлоридными (ПВХ) мембранами и 12 твердотельных сенсоров на основе халькогенидных стекол для количественного определения ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn(II) , Fe(III) , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} в природных водах [1, 5]. Обработку данных проводили с помощью ИНС. Средняя относительная погрешность определения перечисленных выше компонентов при использовании всех 25 сенсоров составляла от 1 до 6%. Из последних работ по этой теме следует отметить исследование по применению мультисенсорной системы, состоящую из 23 ИСЭ для качественной оценки токсичности воды (сравнение с биологическим тестом с использованием микроорганизмов дафнии магны и хлореллы обыкновенной) [6]. Обработку данных проводили с помощью регрессионного анализа.

В работе [7] предложен массив жидкостных ИСЭ на основе додецилсульфатов тетраалкиламмония и комплексов серебра (I) с ампициллином, оксациллином и цефазолином для количественного определения антибиотиков в трехкомпонентных модельных смесях. Мультисенсорная система состояла из шести электродов, обработку данных

проводили с помощью ИНС с обратным распространением ошибки. Относительная погрешность измерений составила 4–6%.

Помимо количественного определения мультисенсорные системы успешно применяют для классификации и распознавания объектов по качественным признакам. Первая коммерчески доступная мультисенсорная система представляет собой массив сенсоров с мембранами на основе диоктилгидрофосфата и триоктилметиламмония хлорида [8]. Система способна различать пять вкусов [9], за которые отвечают определенные вещества – HCl (кислый), NaCl (солёный), хинин (горький), сахароза (сладкий) и глутамат натрия (умами или «вкусность»). Погрешность определения каждого из компонентов не превышала 3%. Оказалось возможным определение сортовой принадлежности минеральных вод, пива, кофе, чая, молока [9]. Описано применение систем неспецифичных твердотельных электродов для классификации чая, питьевых минеральных вод, апельсинового сока [10]. Массив сенсоров состоял из девяти твердотельных электродов с использованием ионофоров на H^+ , NH_4^+ , Li^+ , K^+ , Na^+ и Ca^{2+} . На первом этапе систему применили для классификации искусственных смесей с известной концентрацией компонентов. Затем проводили классификацию образцов жидкостей с помощью метода главных компонент. В работе [11] предложен массив твердотельных микросенсоров на основе печатных золотых электродов. В качестве электродноактивных соединений (ЭАС) использованы традиционные ионофоры на NH_4^+ , Cl^- , HCO_3^- , Ca^{2+} , производные уранил салофена, ионную жидкость (ИЖ) хлорид 1-додецил-3-метилимидазолия. С помощью такого набора сенсоров проведена классификация образцов апельсинового сока по производителям, для обработки данных применяли линейную регрессию с использованием метода частных наименьших квадратов. Все образцы из тестового набора были правильно распознаны, однако следует отметить высокую трудоемкость, связанную с необходимостью приготовления и анализа большого числа растворов.

Потенциометрические мультисенсорные системы открывают большие перспективы в области многокомпонентного анализа. С помощью «электронного языка» возможны классификация и количественное определение ряда компонентов в объектах пищевой и фармацевтической промышленности, окружающей среды. Появляются коммерческие мультисенсорные системы на основе массива ИСЭ. Однако необходим поиск и исследование новых электродных материалов для

создания сенсоров, обладающих разной чувствительностью и селективностью к определяемым компонентам смесей. Мультисенсорные системы на основе таких сенсоров могут быть полезны для расширения круга определяемых веществ.

Ранее [12–14] показано, что применение ионных жидкостей в качестве ионочувствительных компонентов твердотельных ИСЭ значительно улучшает селективность по сравнению с электродами с пластифицированными мембранами, содержащими те же ИЖ в «растворенном виде» в составе пластифицированной ПВХ-мембраны. В твердотельном варианте дискриминируются как гидрофильные, так и сильно гидрофобные анионы. Так, для твердотельного электрода на основе DHDImBr селективность к бромиду в присутствии тетрафенилбората оказалась на 9 порядков выше, чем для жидкостного ИСЭ с пластифицированной мембраной на основе той же ИЖ.

Однако для ионов, имеющих размеры, близкие к размеру целевого иона, не было выявлено такого значительного улучшения селективности. Для того же бромид-селективного электрода значение $\lg K_{Br/j}^{pot}$ в присутствии йодида снижается лишь с 1,38 до 0,33 [12]. Аналогичная картина наблюдается для других исследуемых ИСЭ на основе ИЖ DHDImX (DHDIm⁺ – ион 1,3-дигексадецилимидазолия, X⁻ – ионы Cl, Br, I). Мы предположили, что эти ИСЭ можно применить для создания мультисенсорной системы. Ионная жидкость нитрат 1,3-дигексадецилимидазолия, как было показано нами ранее, демонстрирует стабильный отклик к нитрат- и йодид-ионам [14]. Температура плавления этой ИЖ составляет 69 °С, что позволяет получать на ее основе не только пластифицированные, но и твердые мембраны.

Цель данной работы – оценка возможности применения массива потенциометрических сенсоров на основе ионных жидкостей для анализа многокомпонентных смесей анионов.

Экспериментальная часть

В работе использованы ионные жидкости (соли 1,3-дигексадецилимидазолия) (табл. 1), синтезированные доктором химических наук В.Е. Баулиным (ИФХЭ РАН), а также А.В. Ржевской (под руководством В.Е. Баулина) [15]. Чистоту полученных соединений проверяли методами ЯМР, ИК- и масс-спектрологии.

Для изготовления пластифицированных мембран использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, тетрагидрофуран («Химмед», Россия), *o*-нитрофенилоктиловый эфир («Fluka», Германия). Для приготовления твердотельных электродов применяли планарные электроды, выполненные по методу трафаретной печати (Screen Printed Electrodes), фирмы «Rusens» (Россия).

Исходные растворы неорганических анионов для изучения потенциометрического отклика мембран готовили растворением в деионизованной воде точной навески солей марки не ниже «ч.д.а.»; растворы меньшей концентрацией получали последовательным разбавлением.

Для приготовления всех растворов использовали деионизованную воду. Деионизацию проводили с помощью системы водоочистки «Simplicity» фирмы «Millipore» (США), удельное сопротивление 18 МОм·см.

Пластифицированные пленочные мембраны ИСЭ ($m = 0,2$ г) готовили путем растворения ПВХ, пластификатора (*o*-нитрофенилоктиловый эфир) и ЭАС в тетрагидрофуране при перемешивании.

Т а б л и ц а 1

Ионные жидкости, использованные для изготовления электродов (сокращенные обозначения типа мембран: П – пластифицированная, Т – твердая)

Ионная жидкость (сокращенное обозначение)	Температура плавления, °С	Сокращенное обозначение электрода
1,3-дигексадецилимидазолия нитрат (DHDImNO ₃)	69	П-NO ₃ , Т-NO ₃
1,3-дигексадецилимидазолия бромид (DHDImBr)	78	П-Br, Т-Br
1,3-дигексадецилимидазолия йодид (DHDImI)	64	П-I, Т-I
1,3-дигексадецилимидазолия хлорид (DHDImCl)	68	Т-Cl

Содержание ЭАС составляло 5% от массы мембраны; соотношение ПВХ:пластификатор составляло 1:2 по массе. Приготовленные мембраны закрепляли в корпусе электрода и хранили в деионизованной воде. Мембранный электрод состоял из цилиндрического тефлонового корпуса, к торцу которого специальным наконечником и накидной гайкой прикрепляли пластифицированную мембрану. В корпус электрода вводили ~1,5 мл внутреннего раствора сравнения и 1–2 капли 3 М КСl. Внутренним электродом сравнения служила серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра. Функцию внешнего электрода сравнения выполнял заполненный насыщенным раствором КСl хлоридсеребряный электрод марки «ЭСР-10101».

Модифицирование планарных печатных электродов проводили путем нанесения на индикаторную поверхность навески ИЖ (~0,5 мг) с последующим плавлением ИЖ при нагревании. Через 2–3 мин охлаждения при комнатной температуре получали модифицированную тонким слоем затвердевшей ИЖ поверхность индикаторного электрода.

Электрохимические свойства пластифицированных мембран изучали путем измерения э.д.с. гальванической цепи (схема 1). Для модифицированных печатных электродов гальваническая цепь имела вид, представленный на схеме 2.

Потенциометрические измерения проводили на иономере «Эксперт 001» («Эконикс-Эксперт», Россия). Электроды с пластифицированными мембранами перед началом измерений предварительно кондиционировали в растворе соли потенциалоопределяющего иона. Твердотельные планарные электроды использовали для измерения потенциала либо сразу после модифицирования рабочей поверхности, либо после кондиционирования в растворе потенциалоопределяющего иона в течение 30 мин или 1 ч.

Регистрацию потенциала проводили в условиях, когда его дрейф составлял не более 1 мВ/мин

($\Delta E/\Delta t \leq 1$ мВ/мин). Время от момента погружения электрода в исследуемый раствор до установления значения равновесного потенциала определяли как время отклика электрода.

Крутизну электродной функции определяли методом наименьших квадратов (МНК), для вычисления предела обнаружения использовали программу « C_{min} », базирующуюся, согласно рекомендации ИЮПАК [16], на величине ($S \lg 2$) мВ экстраполированного прямолинейного участка электродной функции на экспериментальной кривой, где S – тангенс угла наклона электродной функции.

При исследовании растворов с помощью мультисенсорных систем отклик, полученный от нескольких электродов, обрабатывали посредством многомерного регрессионного анализа с применением метода наименьших квадратов. Для этого была написана программа на языке C++ с использованием фреймворка Qt.

Для классификации образцов воды с помощью мультисенсорной системы готовили серию разбавленных образцов. Предварительно удаляли газ из газированных вод, используя магнитную мешалку. Затем либо добавляли в колбу (объем 25 мл) 20 мл образца и 5 мл 0,1 М NaF для поддержания постоянной ионной силы раствора, либо анализировали образец без добавления электролита. В качестве исходных данных использовали значения потенциалов электродов, регистрируемых в присутствии фонового электролита. Измерения образцов проводили в случайном порядке.

Для обработки данных использовали метод анализа главных компонент (МГК) – проекционный метод, позволяющий «извлекать» некоррелированные переменные из исходной матрицы данных. Главный принцип МГК заключается в преобразовании многомерного пространства данных в новую систему координат, приведении к главным компонентам (осям). Выбирается направление максимального изменения данных (первая главная компонента p_1). Если данные описаны не

С х е м а 1



С х е м а 2



полностью (присутствует шум), то выбирается еще одно направление (вторая компонента p_2) – ортогональное (независимое) первому, чтобы описать неучтенное изменение в данных и т.д. Чаще всего используют визуализацию данных по первым двум компонентам, которая представляет собой диаграмму распределения точек в плоскости. МГК проводили в программе Microsoft Excel с использованием надстройки XLSTAT.

Результаты и их обсуждение

Перекрестная чувствительности сенсоров.

Для создания потенциометрической мультисенсорной системы необходим определенный набор ИСЭ, обладающих перекрестной чувствительностью к определяемым компонентам и воспроизводимостью электродного отклика. Только при наличии воспроизводимого отклика сенсоров, определяемого составом мембраны, мультисенсорная система будет давать достоверную информацию о составе исследуемой среды.

Как упоминалось выше, перекрестную чувствительность электрода характеризуют три параметра: средний наклон электродной функции S , фактор воспроизводимости K и фактор неселективности F [1].

Средний наклон S электродной функции можно определять как среднее арифметическое наклонов, соответствующих отклику электрода на отдельный ион:

$$S = \frac{1}{m} \sum S_i,$$

где m – число ионов в смеси, S_i – наклон электродной функции отклика электрода на i -й ион. Чем больше абсолютное значение наклона, тем выше общая чувствительность электрода к ионам раствора. Ожидаемое значение наклона соответствует $59/z_A$, где z_A – заряд определяемого иона A .

Фактор воспроизводимости K – среднее арифметическое отношений наклона электродной функции к квадрату стандартного отклонения (дисперсии):

$$K = \frac{1}{m} \sum \frac{S_i}{\sigma_i^2},$$

где S_i – средний наклон электродной функции отклика электрода на i -й ион, σ_i^2 – дисперсия значений наклона электродной функции отклика на i -й ион. Чем выше значение фактора K , тем более воспроизводим потенциал электрода и более стабильно его поведение как в растворе, содержащем один тип ионов, так и в смеси. Говорить о воспроизводимости электрода можно только при $K > 2$.

Фактор неселективности F определяется как отношение среднего наклона к квадрату стандартного отклонения:

$$F = S_{\text{cp.}} / \sigma^2,$$

где $S_{\text{cp.}}$ – средний наклон электродной функции для определяемых ионов, σ^2 – дисперсия значений наклона электродной функции. Оптимальным можно считать значение фактора $F > 0,5$ (в этом случае перекрестная чувствительность по отношению к определяемым ионам смеси достаточна).

Для построения электродных функций и определения характеристик перекрестной чувствительности каждого ИСЭ измеряли потенциал в растворах KCl, KNO₃, KBr, KI в диапазоне концентраций 10^{-6} – 10^{-1} М. Виды электродных функций в растворах солей различных анионов для некоторых электродов представлены на рис. 1, 2.

Значения параметров перекрестной чувствительности для электродов с твердотельными и пластифицированными мембранами, рассчитанные в соответствии с формулами, приведенными выше, представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2 и рис. 3, все электроды удовлетворяют требованиям $|S| > 60$, $K > 2$ и $F > 0,5$. Однако некоторые электроды оказались лучше других. Так, наибольшими значениями фактора воспроизводимости K обладают электроды T-NO₃, T-I, П-I (6, 5 и 7 на рис. 3). Сравнивая остальные электроды, можно заметить, что при $K \approx 20$ фактор неселективности F выше для T-Cl и П-NO₃ (3, 4 на рис. 3), однако использование других электродов П-Br, T-Br (1, 2 на рис. 3) в составе массива сенсоров также возможно. Таким образом, все используемые сенсоры обладают высокой перекрестной чувствительностью и могут участвовать в создании мультисенсорной системы на соответствующие анионы. В дальнейшей работе использовали различные комбинации всех ИСЭ.

Показано, что электроды разной природы (твердотельный и с пластифицированной мембраной) даже с одинаковой ионной жидкостью в качестве ЭАС различаются по параметрам перекрестной чувствительности (табл. 2, рис. 3), что позволяет использовать эти электроды в составе одной мультисенсорной системы.

Анализ четырехкомпонентной системы.

Дана оценка возможности применения мультисенсорного массива ИСЭ для анализа смеси, состоящей из анионов хлорида, нитрата, бромиды и йодида. Концентрации варьировали в диапазоне: $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М для нитрат-иона, $5,0 \cdot 10^{-4}$ – $5,0 \cdot 10^{-3}$ М для хлорид-иона, $5,0 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-4}$ М для бромид-иона, $5,0 \cdot 10^{-5}$ – $5,0 \cdot 10^{-4}$ М для йодид-

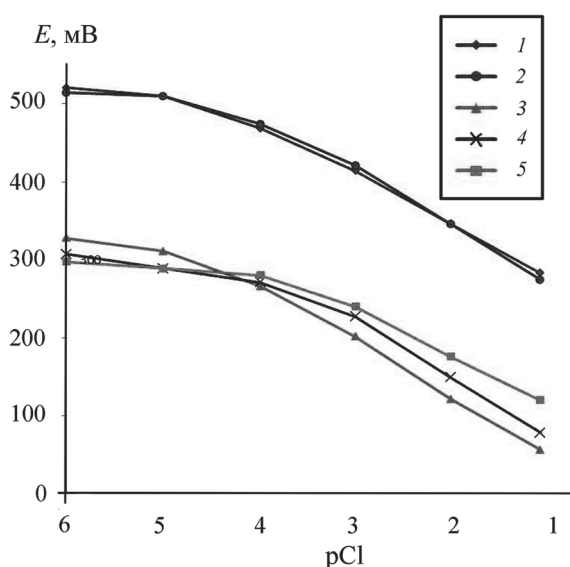


Рис. 1. Вид электродных функций для электродов T-NO₃ (1), T-Cl (2), П-Br (3), П-NO₃ (4), П-I (5) в растворах KCl

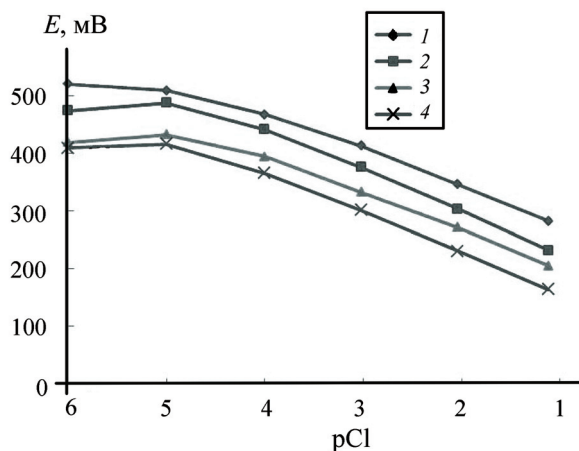


Рис. 2. Вид электродных функций для электрода T-NO₃ в растворах KBr (1), KNO₃ (2), KCl (3), KI (4)

иона. Такие концентрационные диапазоны охватывают ПДК анионов в природных водах.

На первом этапе проводили калибровку мультисенсорной системы: измеряли отклик электродов в серии калибровочных растворов с чередованием концентраций определяемых компонентов. Для поддержания постоянной ионной силы в раствор вводили фоновый электролит в количестве, заведомо превышающем максимально возможную суммарную концентрацию ионов анализируемого раствора. В качестве такого электролита выбрали фторид натрия, анион которого не входил в число определяемых компонентов.

После калибровки электродов проводили измерения потенциалов массива ИСЭ в тех модельных растворах, где концентрация компонентов не выходила за границы концентрации калибровочных

растворов. Использовали 27 модельных растворов с разным содержанием компонентов.

Обработку данных проводили методом наименьших квадратов. Применяли системы из четырех и более электродов, используя разные комбинации имеющихся электродов. Результаты расчетов концентраций йодид- и хлорид-ионов в проверочных смесях представлены в табл. 3.

Погрешность определения нитрат- и бромид-ионов высока и составляет более 40%, тогда как погрешность определения хлорид- и особенно йодид-иона сравнительно небольшая. Наименьшие погрешности получены для четырехсенсорных массивов, составленных из следующих электродов: T-Cl, T-NO₃, T-Br, T-I, П-NO₃, П-Br. Большая точность определения хлорида и йодида может быть связана с более высокой чувствительностью электродов к данным компонентам. Возможно, система распознает именно йодид и хлорид вследствие наибольшей разницы в их размерах ($r_{Cl} = 1,72 \text{ \AA}$, $r_{Br} = 1,88 \text{ \AA}$, $r_{NO_3} = 1,96 \text{ \AA}$, $r_I = 2,10 \text{ \AA}$). Что касается двух других анионов (бромид и нитрат), то их система может принимать за один компонент, поскольку они имеют близкие ионные радиусы.

Таким образом, в ходе анализа многокомпонентных смесей показано, что определение состава модельных растворов происходит с заметной погрешностью и воспроизводимость полученных результатов недостаточна. Однако используемая сенсорная система хорошо зарекомендовала себя в случае определения йодида в четырехкомпонент-

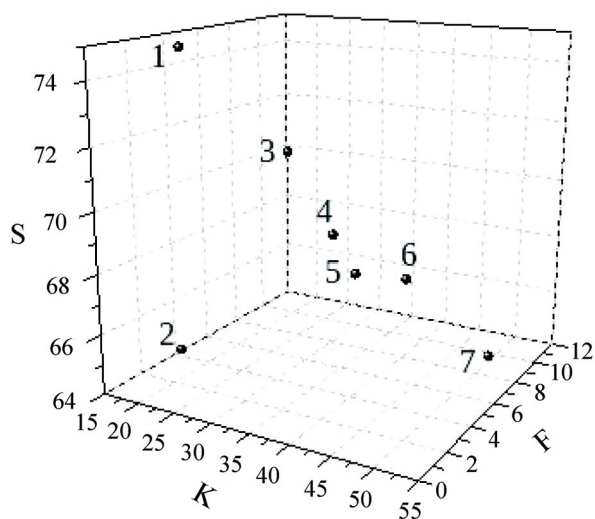


Рис. 3. Трехмерная диаграмма распределения электродов по параметрам S, K и F перекрестной чувствительности. Электроды: 1 – П-Br; 2 – T-Br; 3 – T-Cl; 4 – П-NO₃; 5 – T-I; 6 – T-NO₃; 7 – П-I

Т а б л и ц а 2

Перекрестная чувствительность твердотельных электродов и электродов с пластифицированными мембранами

Электрод	S , мВ/дек	F	K
T-Cl	-70,1	10,6	18,1
T-Br	-63,0	0,9	24,0
T-NO ₃	-69,3	1,1	51,4
T-I	-68,9	1,9	44,3
П-Br	-74,8	2,9	20,0
П-NO ₃	-67,0	11,0	24,4
П-I	-64,3	9,0	50,2

Т а б л и ц а 3

Результаты определения содержания йодида и хлорида в четырехкомпонентных проверочных смесях

Номер образца	Введено		Найдено			
	$c(\text{Cl}^-)$, М	$c(\text{I}^-)$, М	$c(\text{Cl}^-)$, М	δ , %	$c(\text{I}^-)$, М	δ , %
1	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$9,76 \cdot 10^{-4}$	22,0	$7,92 \cdot 10^{-5}$	-1,0
2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	5,0	$2,2 \cdot 10^{-4}$	10,0
3	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	-22,8	$6,2 \cdot 10^{-5}$	3,3

ной смеси при разном содержании нитрата, хлорида и бромида. В данном случае относительное стандартное отклонение (s_r) не превышает 0,04.

Распознавание минеральных вод. Мультисенсорную систему типа «электронный язык» можно использовать для получения достоверных результатов при распознавании или классификации водных образцов. Поскольку сенсоры обладают перекрестной чувствительностью, они дают разные сигналы для систем разного состава. В данной работе проведена классификация минеральных вод с помощью описанной выше системы из семи сенсоров. Исследовали воды торговых марок «Славяновская», «Наша семья», «Святой источник», «Аква Минерале», «Липецкий бювет», а также «Ессентуки 4» от трех производителей. Описание образцов минеральной воды представлено в табл. 4, 5. Результаты измерений, полученных от массива сенсоров, обрабатывали с помощью метода анализа главных компонент. Анализ главных компонент – линейный проекционный метод, преобразующий исходные многомерные данные в пространство меньшей размерности для выявления внутренней связи между ними. Графическая часть метода заключается в создании проекции на главные компоненты (координаты), называемые графиками счетов, которые описывают распределение точек многомерного пространства

относительно средних значений. Главными компонентами называются некоррелированные между собой новые случайные переменные, полученные в результате линейной комбинации исходных данных. Для оценки качества модели применяется доля объясненной дисперсии. Чем она больше, тем меньше роль других факторов и тем лучше данная модель аппроксимирует исходные данные.

На рис. 4 представлены данные анализа по двум первым главным компонентам для минеральных вод, составы которых указаны в табл. 4. Для классификации образцов минеральных вод использовали массив из семи твердотельных и жидкостных электродов. Установлено, что сокращение числа сенсоров не влияет на их способность к распознаванию, и удовлетворительное разделение достигается при использовании трех сенсоров. В этом случае доля объясненной дисперсии для двух первых компонент составила около 98%. Вдоль первой главной компоненты воды распределились в соответствии со значениями содержания в образцах хлорид-иона. Воды № 5 и № 6, для которых характерна высокая концентрация хлорида, сильно выделяются по свойствам, полученным по данным потенциометрических сенсоров, они расположились в левой части диаграммы. Воды под номерами № 1 – № 4, содержащие сравнительно небольшие количества хлорида, оказались близки

Т а б л и ц а 4

Ионный состав вод, использованных для проведения классификации с помощью мультисенсорной системы

Название	«Аква Минерале» (№ 1)	«Наша семья» (№ 2)	«Святой источник» (№ 3)	«Липецкий бювет» (№ 4)	«Славяновская» (№ 5)	«Ессентуки 4» («Старый источник») (№ 6)
Общая минерализация, мг/л	50–500	100–700	100–500	50–500	3000–4000	6000–9000
HCO ₃ ⁻ , мг/л	<200	<350	<250	<400	1200–1500	3500–5500
SO ₄ ²⁻ , мг/л	<100	<50	<50	<50	800–1000	100–300
Cl ⁻ , мг/л	<50	<50	<150	<150	250–350	500–1000
Ca ²⁺ , мг/л	<30	<90	<80	<120	250–350	<100
Mg ²⁺ , мг/л	<20	<50	<20	<50	<50	<75
Na ⁺ +K ⁺ , мг/л	<10	<70	<20	<12	600–800	1700–2700

по свойствам и расположились в правой части диаграммы. Что касается второй компоненты, то вдоль нее не наблюдается такого заметного распределения образцов минеральных вод по свойствам.

Следующей задачей было распознавание трех образцов минеральной воды «Ессентуки 4» от разных производителей. Если в предыдущем эксперименте системе удалось различить воды, отличающихся составом, то здесь проведено дифференцирование очень близких по свойствам вод. В соответствии с данными табл. 5, воды «Ессентуки 4» компании «Кавказская здравница» (образец № 1) и «Ессентуки Аква» (образец № 2) имеют одинаковый интервал содержания основных компонентов. Состав образца компании «Старый источник» (образец № 3) отличается от первых двух практически по всем компонентам.

На рис. 5 представлены результаты анализа данных по первым двум главным компонентам для образцов вод «Ессентуки 4» от разных производителей. Удовлетворительное разделение достигается при использовании трех твердотельных сенсоров, доля объясненной дисперсии составляет около 99%. Несмотря на указанный производителями одинаковый интервал содержания основных компонентов, система различает образцы воды (№ 1 и № 2) из одной скважины, принадлежащие разным поставщикам. Система четко распознала, что образец № 3 содержит меньшие количества хлорида и гидрокарбоната, поэтому он оказался в правой части диаграммы.

Классификация восьми образцов минеральных вод выявила четкое разделение образцов в соот-

ветствии со значениями содержания хлорид-иона на три группы: наибольшее количество хлорида (образцы № 7 и № 8), среднее (образцы № 5 и № 6) и наименьшее (образцы № 1 – № 4); доля объясненной дисперсии составляет около 98%. В соответствии с этим, образцы минеральных вод № 7 и № 8 расположились в левой части диаграммы, а образцы № 1 – № 4, содержащие сравнительно небольшие количества хлорида и

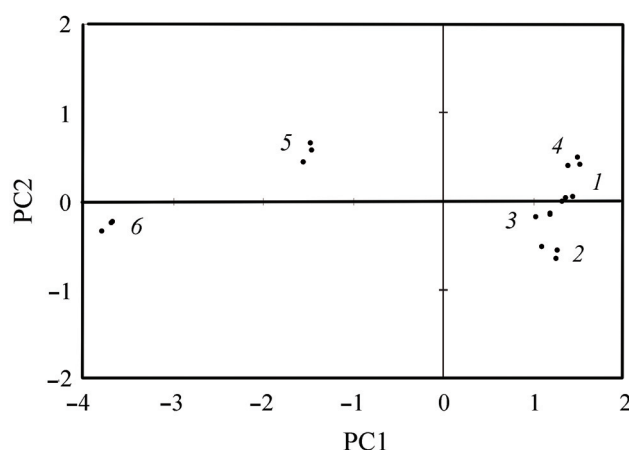


Рис. 4. Графики счетов двух первых главных компонент (PC1 и PC2), построенные на основе сигналов трех сенсоров (T-Cl, T-NO₃, T-I) в присутствии фонового электролита NaF. Овал определяет область пространства признаков, включающую экспериментальные точки, характерные для конкретного образца воды, с вероятностью 98% (1 – «Аква Минерале», 2 – «Наша семья», 3 – «Святой источник», 4 – «Липецкий бювет», 5 – «Славяновская», 6 – «Ессентуки 4», производитель ЗАО «Старый источник»)

Т а б л и ц а 5

Ионный состав минеральных вод «Ессентуки 4» от разных производителей

Производитель	ООО «Ессентуки Аква» (№ 1)	ООО «Кавказская здравница» (№ 2)	ЗАО «Старый источник» (№ 3)
Номер скважины	№ 71	№ 71	№ 49
Общая минерализация, мг/л	7000–10000	7000–10000	6000–9000
HCO_3^- , мг/л	3400–4800	3400–4800	3500–5500
SO_4^{2-} , мг/л	<25	<25	100–300
Cl^- , мг/л	1300–1900	1300–1900	500–1000
Ca^{2+} , мг/л	<150	<150	<100
Mg^{2+} , мг/л	<100	<100	<75
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$, мг/л	2000–3000	2000–3000	1700–2700
H_3BO_3 , мг/л	30–60	30–60	–

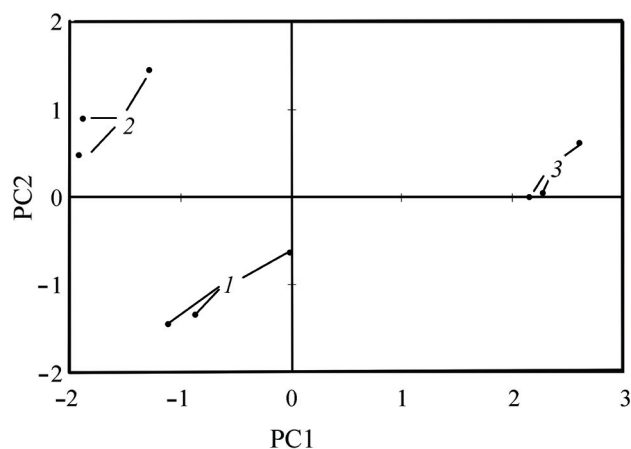


Рис. 5. Графики счетов двух первых главных компонент (PC1 и PC2), построенные на основе сигналов трех сенсоров (Т-Cl, Т-Br, Т-NO3). Доля объясненной дисперсии 99% (1 – «Ессентуки 4» (ООО «Ессентуки Аква»), 2 – «Ессентуки 4» (ООО «Кавказская здравница»), 3 – «Ессентуки 4» (ЗАО «Старый источник»))

других ионов, оказались близки по свойствам и расположились в правой части диаграммы. Заметим, что для вод, содержащих наибольшее количество хлорида, разброс данных максимален в отличие от остальных образцов. Минеральные воды, имеющие близкие составы (образцы № 1 – № 4 и образцы № 7 и № 8), как и ожидалось, практически не различаются с помощью массива сенсоров. Отметим, что удовлетворительное разделение образцов минеральных вод достигается при использовании трех твердотельных сенсоров (рис. 6).

Таким образом, мультисенсорная система из жидкостных и твердотельных ИСЭ, полученных на основе ИЖ с катионом 1,3-дигексадецилими-

дазолия и неорганическими анионами, применена для дифференцированного определения хлорида и йодида в четырехкомпонентных модельных смесях. Показано, что предложенный массив сенсоров методом главных компонент позволяет классифицировать сорта минеральной воды по торговой марке, а также распознавать минеральные воды одной торговой марки, но полученные от разных производителей.

Авторы выражают благодарность докт. хим. наук В.Е. Баулину за предоставленные образцы и помощь в синтезе ИЖ, а также проф. А.А. Карякину за предоставление печатных электродов.

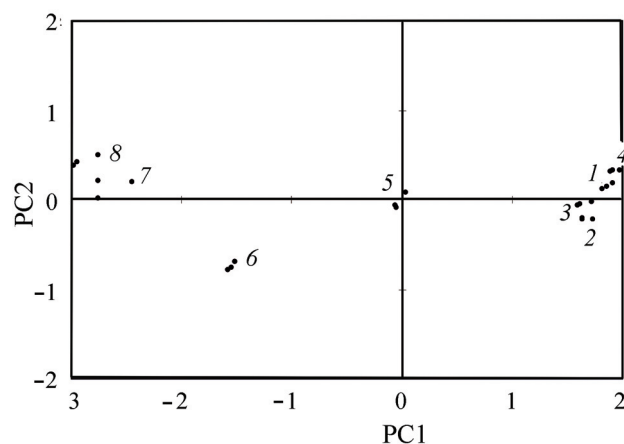


Рис. 6. Графики счетов двух первых главных компонент (PC1 и PC2), построенные на основе сигналов трех сенсоров (Т-Cl, Т-Br, Т-NO3): 1 – «Аква Минерале», 2 – «Наша семья», 3 – «Святой источник», 4 – «Липецкий бювет», 5 – «Славяновская», 6 – «Ессентуки 4» (производитель ЗАО «Старый источник»), 7 – «Ессентуки 4» (производитель «Ессентуки Аква»), 8 – «Ессентуки 4» (пр. «Кавказская здравница»)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vlasov Yu., Legin A., Rudnitskaya A.* // Sens. Actuators, B. 1997. Vol. 44. P. 532.
2. *Власов Ю.Г., Ермоленко Е.Ю., Легин А.В., Рудницкая А.М., Колодников В.В.* // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 9. С. 900.
3. *Otto M., Thomas J.D.R.* // Anal.Chem. 1985. Vol. 57. P. 2647.
4. *Persaud K., Dodd G.* // Nature. 1982. Vol. 299. P. 352.
5. *Rudnitskaya A., Ehlert A., Legin A., Vlasov Yu., Buttgenbach S.* // Talanta. 2001. Vol. 55. P. 425.
6. *Kirsanov D., Zadorozhnaya O., Krashennnikov A., Komarova N., Popov A., Legin A.* // Sens. Actuators, B. 2013. Vol. 179. P. 282.
7. *Kulapina E.G., Snesarev S.M.* // J. of Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 2. P. 163.
8. *Yamada H., Mizota Ya., Toko K., Doi T.* Highly sensitive discrimination of taste of milk with homogenization treatment using a taste sensor // Mater. Sci. Eng. 1997. Vol. C5. P. 41.
9. *Toko K.* // Sens. Update. 1998. Vol. 3(1). P. 131.
10. *Gallardo J., Alegret S., del Valle M.* // Talanta. 2005. Vol. 66. P. 1303.
11. *Ciosek P., Maminska R., Dybko A., Wroblewski W.* // Sens. Actuators, B. 2007. Vol. 127. P. 8.
12. *Rzhevskaya A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V.* // Sens. Actuators, B. 2014. Vol. 193. P. 563.
13. *Rzhevskaya A.V., Shvedene N.V., Pletnev I.V.* // J. Electroanal. Chem. 2016. Vol. 783. P. 274.
14. *Shvedene N.V., Avramenko O.A., Baulin V.E., Tomilova L.G., Pletnev I.V.* // Electroanalysis. 2011. Vol. 23. N 5. P. 1067.
15. *Ржевская А.В.* Дис. ... канд. хим. М., 2015.
16. *Currie L.A., Svehla G.* // Pure Appl. Chem. 1994. Vol. 66. P. 595.

Поступила в редакцию 15.03.17

POTENTIOMETRIC MULTISENSOR SYSTEM OF ANION-SELECTIVE ELECTRODES BASED ON IONIC LIQUIDS

N.V. Shvedene*, A.V. Rzhevskaya, V.A. Aksenova, I.V. Pletnev

(Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russia;

*e-mail: shvedene@gmail.com)

The possibility to use solid-state and liquid PVC-membrane electrodes based on ionic liquids for creation of potentiometric multisensor system was assessed. Ionic liquids with 1,3-dihexadecylimidazolium cation and chloride, bromide, iodide and nitrate anions were used. Cross-sensitivity parameters of the sensors have been determined. Multisensor array has been applied to the determination the chloride and iodide anions in a multicomponent mixture. Discrimination of mineral waters of various compositions using the developed system was carried out by applying the method of principal component analysis.

Key words: Ionic liquids, solid-state ion-selective electrodes, multisensor system.

Сведения об авторах: Шведене Наталья Викторовна – доцент кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (shvedene@gmail.com); Ржевская Александра Вячеславовна – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (grialeksandra@yandex.ru); Аksenova Вера Андреевна – студент химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (aksvera@mail.ru); Плетнев Игорь Владимирович – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (pletnev@analyt.chem.msu.ru).