

УДК 577.1.087+577.3

## ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОДОЗАТОРОВ С ПОЛИЭТИЛЕНОВЫМИ НАКОНЕЧНИКАМИ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ КИСЛОРОДНЫХ ДАТЧИКОВ

М.В. Миняев, М.Д. Платонова, К.В. Костина, Л.И. Ворончихина

Тверской государственный университет

*Изучалось явление снижения концентрации раствора сульфита натрия за счет взаимодействия с внутренней поверхностью полиэтиленового наконечника микродозатора. Показано, что менее чем за 30 с такого взаимодействия концентрация сульфита натрия снижалась приблизительно на 20 % с последующей стабилизацией.*

При использовании титрованного раствора сульфита натрия в качестве эталонного поглотителя [3] для калибровки закрытого амперометрического кислородного датчика [4] было обнаружено воспроизводимое занижение показаний датчика по сравнению с результатами параллельного титрования поглотителя. Проведенный анализ метода калибровки показал, что наиболее вероятной причиной искажения результатов является снижение концентрации раствора сульфита натрия за время его нахождения в полиэтиленовом наконечнике микродозатора, который использовался для добавления поглотителя к реакционной среде.

Согласно литературным данным [1;2], взаимодействие полярной жидкости с неполярной поверхностью твердой фазы сопровождается захватом газовых пузырьков, которые запираются жидкостью в микроуглублениях рельефа. В результате происходит формирование трехфазной системы, характеризующейся значительной площадью поверхности раздела газ–жидкость и соответственно высокой скоростью обмена компонентами между газовой фазой и раствором. В связи с этим было высказано предположение, что кислород воздуха, захваченного при заполнении наконечника раствором поглотителя, с высокой скоростью диффундирует в раствор, где расходуется на окисление сульфита натрия, в результате чего концентрация сульфита быстро и заметно снижается. Целью работы явилась проверка данного предположения и выявление количественного вклада свойств наконечника в погрешность калибровки кислородного датчика.

**Методика.** Перед проведением каждой серии замеров готовился новый ~0.01М раствор сульфита натрия, который предварительно выдерживался на воздухе в открытой посуде в течение 5 мин для относительной стабилизации концентрации. Концентрация раствора контролировалась йодометрически [5], а так как объемы раствора поглотителя, используемые при обычном титровании и при титровании раствора, выдержанного в наконечнике микродозатора, оказались несопоставимыми (10 мл против 100 мкл), контроль осуществлялся при помощи двух модификаций данного метода:

- 1) *макрометод*: титрование 10 мл раствора сульфита натрия с использованием бюретки на 25 мл;
- 2) *микрометод*: титрование 100 мкл того же раствора с использованием микробюретки на 1 мл.

Трехкратное титрование производилось одновременно двумя исследователями в течение приблизительно одинакового промежутка времени. Чтобы избежать ошибок, связанных с использованием двух различных методов, вся мерная посуда, задействованная в титровании, предварительно калибровалась путем десятикратного взвешивания отмеренных объемов воды на аналитических весах в закрытых бюксах.

Для определения погрешности калибровки кислородного датчика использовалась термостатированная при 37 °С открытая измерительная ячейка объемом 4 мл с вмонтированным в нее амперометрическим кислородным датчиком закрытого типа [4] совместно с кислородомером N5221 (пр-во ПНР) и регистратором ЭПП-09 мЗ. Чтобы исключить искажения результатов, связанные с осмотическими явлениями на мембране датчика, в качестве реакционной среды использовался раствор КСl с концентрацией 60 г/л (3,5 мл), который по составу и осмотическому давлению практически не отличался от внутреннего электролита датчика. Реакционная среда предварительно насыщалась атмосферным кислородом при

температуре 37 °С. Калибровка кислородного датчика производилась путем сопоставления результатов непосредственного измерения поглощения кислорода раствором сульфита натрия с расчетными данными, полученными путем обработки результатов контрольного титрования поглотителя.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Для изучения влияния внутренней поверхности наконечника микродозатора на концентрацию отбираемого с его помощью раствора сульфита натрия были проведены 20 серий замеров концентрации сульфита (10 опытных и 10 контрольных) в зависимости от времени нахождения в наконечнике. Первая проба (0 с) каждой серии титровалась немедленно, а остальные выдерживались в наконечнике в течение 30, 60, 90, 120, 150 и 180 с. В контрольных замерах использовался специально изготовленный стеклянный наконечник, а в опытных – стандартный полиэтиленовый. Так как заполнение дозатора и его опорожнение в колбу для титрования занимало не менее 10 с, первый замер в опытных сериях производился с использованием стеклянного наконечника. Во избежание влияния различной смачиваемости внутренней поверхности наконечников на точность дозирования дозатор после выливания раствора сульфита натрия в колбу для титрования трижды ополаскивали находящимся в ней раствором йода.

Значения концентраций сульфита натрия, рассчитанные на основании результатов титрования раствора, полученных с использованием стеклянного и полиэтиленового наконечников, соответственно приведены в табл. 1 и 2. Для большей наглядности средние значения концентрации сульфита натрия в графической форме представлены на рисунке.

Таблица 1

Изменение концентрации раствора сульфита натрия в зависимости от времени нахождения в стеклянном наконечнике микродозатора

№	[Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] (моль/л)						
	0 с	30 с	60 с	90 с	120 с	150 с	180 с
1	0,0147	0,0132	0,0142	0,0132	0,0142	0,0142	0,0142
2	0,0142	0,0139	0,0142	0,0152	0,0137	0,0142	0,0137
3	0,0142	0,0139	0,0139	0,0142	0,0137	0,0137	0,0152
4	0,0152	0,0144	0,0144	0,0137	0,0142	0,0142	0,0132
5	0,0147	0,0142	0,0137	0,0139	0,0137	0,0137	0,0134
6	0,0137	0,0137	0,0127	0,0127	0,0129	0,0117	0,0127
7	0,0124	0,0132	0,0127	0,0127	0,0127	0,0124	0,0117
8	0,0132	0,0132	0,0132	0,0122	0,0132	0,0129	0,0122
9	0,0122	0,0122	0,0109	0,0109	0,0114	0,0112	0,0117
10	0,0122	0,0117	0,0117	0,0122	0,0117	0,0112	0,0122
$\bar{X}$	0,0136	0,0133	0,0131	0,0131	0,0131	0,0129	0,0130
m	±0,0004	±0,0003	±0,0004	±0,0004	±0,0003	±0,0004	±0,0004

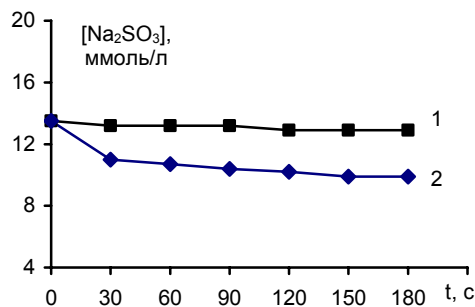
Таблица 2

Изменение концентрации раствора сульфита натрия в зависимости от времени нахождения в полиэтиленовом наконечнике микродозатора

№	[Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ] (моль/л)						
	0 с	30 с	60 с	90 с	120 с	150 с	180 с
1	0,0141	0,0111	0,0101	0,0101	0,0101	0,0096	0,0093
2	0,0136	0,0116	0,0106	0,0103	0,0101	0,0101	0,0098
3	0,0136	0,0113	0,0106	0,0101	0,0098	0,0101	0,0098
4	0,0136	0,0111	0,0113	0,0106	0,0106	0,0101	0,0098
5	0,0138	0,0111	0,0111	0,0103	0,0101	0,0106	0,0103
6	0,0133	0,0111	0,0106	0,0101	0,0098	0,0101	0,0098
7	0,0138	0,0108	0,0106	0,0108	0,0106	0,0101	0,0098
8	0,0136	0,0111	0,0111	0,0108	0,0106	0,0106	0,0101
9	0,0133	0,0108	0,0106	0,0108	0,0106	0,0101	0,0093
10	0,0133	0,0108	0,0111	0,0106	0,0101	0,0096	0,0096
$\bar{X}$	0,0136	0,0111	0,0107	0,0104	0,0102	0,0101	0,0098
m	±0,0001	±0,00001	±0,0001	±0,0001	±0,0001	±0,0001	±0,0001

Из рисунка видно, что концентрация раствора сульфита натрия в течение 180 с нахождения в стеклянном наконечнике микродозатора снижалась медленно и практически равномерно, тогда как в полиэтиленовом наконечнике наблюдалось резкое (на 18,8%) снижение концентрации в первые 30 с, после чего изменения приобретали тот же характер, что и в предыдущем случае. Таким образом было показано, что использование микродозатора,

снабженного стандартным полиэтиленовым наконечником, для дозировки растворов, взаимодействующих с кислородом, может служить причиной серьезных ошибок.



Изменение концентрации раствора сульфита натрия в зависимости от времени нахождения в стеклянном (1) и в полиэтиленовом наконечнике (2) микродозатора

В связи с этим была предпринята попытка выявления количественного вклада свойств наконечника в погрешность калибровки кислородного датчика с использованием титрованного раствора сульфита натрия в качестве эталонного поглотителя кислорода.

Для этого была проведена серия из 10 замеров поглощения кислорода раствором сульфита натрия с параллельным контролем действительного количества поглощенного кислорода путем титрования поглотителя двумя различными методами. В первом случае отбор пробы для титрования осуществлялся калиброванной пипеткой Мора на 10 мл, предварительно обработанной хромовой смесью (стандартный макрометод). Так как отбор пробы производился стеклянной посудой с оплавленной внутренней поверхностью, ее влияние на результат титрования сводилось к минимуму. Во втором случае раствор отбирался с использованием калиброванного микродозатора на 100 мкл с полиэтиленовым наконечником (микрометод), оказывающим заметное влияние на концентрацию поглотителя, как было показано выше.

Результаты потребления кислорода раствором сульфита натрия, как непосредственно измеренные с использованием кислородного датчика, так и рассчитанные на основании контрольного титрования поглотителя двумя различными методами, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты измерения потребления кислорода раствором сульфита натрия и действительные значения, рассчитанные на основании данных контрольного титрования

№	Поглощено O <sub>2</sub> (моль·10 <sup>-7</sup> )		
	По результатам титрования поглотителя		По показаниям датчика
	Микродозатор (100 мкл)	Пипетка Мора (10 мл)	
1	4,62	4,78	3,81
2	4,71	4,82	3,76
3	4,29	4,41	3,76
4	3,28	3,52	3,54
5	3,99	4,32	3,60
6	4,37	4,46	3,33
7	4,29	4,42	3,96
8	4,16	4,21	3,80
9	3,95	4,23	3,80
10	4,20	4,16	3,49
$\bar{X}$	4,19	4,33	3,68
m	±0,13	±0,12	±0,06
A (%)	При использовании микродозатора (100 мкл)		-12,02
	При использовании пипетки Мора (10 мл)		-15,00

Из табл. 3 видно, что значения концентрации сульфита натрия при отборе раствора для контрольного титрования полиэтиленовым наконечником микродозатора оказались заметно ниже, чем при отборе того же раствора стеклянной пипеткой Мора. Таким образом в измерительную ячейку добавлялся раствор сульфита натрия с более низкой концентраци-

ей, чем та, что была рассчитана на основании титрования раствора стандартным методом. Возникающее по этой причине некоторое занижение результатов измерения потребления кислорода внесло дополнительный вклад в относительную погрешность метода, которая составила 15 %.

При титровании раствора, отобранного микродозатором, свойства внутренней поверхности наконечника одинаково влияли как на результаты измерения поглощения кислорода, так и на результаты контрольного титрования. В этом случае снижение концентрации поглотителя за счет взаимодействия раствора с наконечником учитывалось при титровании, что привело к заметному снижению относительной погрешности измерения поглощения кислорода, которая составила 12 %. Таким образом, использование микродозатора в контрольном титровании позволило снизить погрешность калибровки на 20 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамсон У.А. Физическая химия поверхностей. М., 1979.
2. Данкверст П.В. Газожидкостные реакции. М., 1973.
3. Миняев М. В., Дронникова Н.Е. Метод использования сульфита натрия для проверки и калибровки кислородных датчиков // Пути оптимизации функции дыхания при нагрузках, в патологии и в экстремальных состояниях. Тверь, 2001. С. 72-77.
4. Миняев М.В. Гальванический кислородный датчик с пониженной собственной кислородной емкостью // Актуальные проблемы биохимии и биотехнологии. Тверь, 2001. С. 154-161.
5. Справочник химика. М.; Л., 1967. Т. 4.

#### PECULIARITIES OF THE USE OF PRECISION FEEDERS WITH POLYETHYLENE TIPS FOR CALIBRATION OF OXYGEN GAUGES

**M.V. Minyaev, M.D. Platonova, K.V. Kostin, L.I. Voronchikhina**

Tver State University

*The phenomenon of decrease in concentration of sodium sulfite solution due to its interaction with the internal surface of the polyethylene tip of precision feeder has been studied. It has been shown, that less than for 30 min of such an interaction the concentration of sodium sulfite was reduced approximately on 20 % with the subsequent stabilization.*