

УДК 543.06

**ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ
В ИССЛЕДОВАНИИ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ И КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЯГКИХ КОНТАКТНЫХ ЛИНЗ**

Н. В. Иванова, П. Д. Халфина, Т. В. Дикунова

**VOLTAMMETRIC STUDY OF ION-EXCHANGE PROPERTIES AND OXYGEN PERMEABILITY
OF THE MATERIALS FOR SOFT CONTACT LENSES**

N. V. Ivanova, P. D. Khalфина, T. V. Dikunova

Разработаны методики вольтамперометрического определения кислородной проницаемости и активности в кислотном-основном обмене материалов для мягких контактных линз. В первом случае предлагается использовать катодный вариант вольтамперометрии по току восстановления O_2 в герметичной ячейке с индикаторным золотым электродом, во втором – измерение пиков окисления адсорбированного на платине водорода в процессе поглощения свободной кислоты материалом линзы.

The techniques of the voltammetric determination of oxygen permeability and of the activity in acid-base exchange were developed for the soft contact lenses. In the first case it is proposed to use the cathodic voltammetry by means of O_2 reduction current in the airtight cell with a gold electrode. In the second case the authors suggest measuring the hydrogen oxidation peaks with platinum electrode during the absorption of free acid by lens material.

Ключевые слова: вольтамперометрия, кислородная проницаемость, ионообменные свойства, мягкие контактные линзы.

Keywords: voltammetry, oxygen permeability, ion-exchange properties, soft contact lenses.

Мягкие контактные линзы (МКЛ) широко используются как средство оптической коррекции зрения, а также для лечения химических ожогов и некоторых заболеваний глаз в качестве искусственной повязки для роговицы и средства введения лекарственных веществ. Для изготовления МКЛ применяются полимерные материалы, которые наряду с хорошими оптическими свойствами, обладают гибкостью, эластичностью и биологической инертностью. Одной из важнейших характеристик качества линз является кислородная проницаемость. По международным стандартам для измерения этого показателя предлагается использование полярографических методов или кулонометрическое определение [7 – 8]. Предлагаемые методики не лишены определённых недостатков, например, применимы не для всех материалов, не учитывают разницу в толщине линзы на различных участках и требуют введения поправок, связанных с величиной катода и геометрическими параметрами линз [4].

Для лечения химических ожогов созданы лекарственные средства на основе мягких контактных линз – глазные лечебные ионообменные вкладыши и линзы, содержащие ионообменные материалы [1; 3]. Химические ожоги, особенно щелочные, отличаются быстротой проникновения повреждающего вещества в глубину тканей глаза. В связи с этим велико значение скорости и активности первой помощи пострадавшим. В этом случае важной характеристикой МКЛ является их активность в кислотном-основном обмене, для определения которой пока не существует стандартных методов. Имеются сведения о возможности количественной оценки обменной емкости МКЛ титриметрическим методом после выдерживания линзы в соответствующих растворах [5]. Метод кислотно-основного титрования в данном случае обладает рядом недостатков, таких как: длительное время проведения анализа, большие затраты реакти-

вов, значительные суммарные погрешности, а также отсутствие возможности проведения анализа в реальном времени. В представленной работе рассматривается возможность определения кислородной проницаемости и обменной емкости по отношению к кислотам материалов для МКЛ в динамике методом вольтамперометрии на твердых электродах.

Методика эксперимента

Работа проводилась на полярографе ПУ-1 с интерфейсным блоком «ГРАФИТ». В качестве индикаторных электродов использовали электроды из платины, золота и стеклоуглерода, все потенциалы приведены относительно 0,1 М хлоридсеребряного электрода. Для измерения рН использовался рН-метр марки рН-340. Растворы электролитов готовили из реактивов марки х. ч. и бидистиллированной воды. Деаэрирование электрохимических ячеек производили газообразным азотом. Образцы мягких контактных линз предоставлены малым инновационным предприятием «Лиомед» (КемГУ).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для разработки вольтамперометрической методики исследования обменных характеристик линз по отношению к кислотам и основаниям необходимо выбрать аналитический сигнал, связанный с концентрацией ионов водорода. Рабочая область рН раствора определяется типом ионообменника, используемого для модификации материала линзы. Так, при использовании катионитов рН, по результатам предварительных измерений, варьируется от 1,9 до 3,5.

Максимальный отклик на присутствие ионов водорода будут давать электродные материалы, характеризующиеся низким перенапряжением выделения водорода, вследствие их каталитической и адсорбционной активности, например, металлы платиновой

группы. Наиболее доступным и в достаточной степени устойчивым к анодному окислению материалом является платина, поэтому платиновый электрод был выбран в качестве индикаторного для проведения вольтамперометрических исследований.

В литературе [6] подробно обсуждается электрохимическое поведение платиновых электродов в различных средах, на основании этих данных был выбран анодный режим регистрации вольтамперных кривых, а в качестве аналитического сигнала решено использовать суммарный пик электрохимической десорбции слабо- и прочносвязанного водорода с поверхности платины.

При выборе оптимальных условий исследования ионообменных характеристик линз осуществлен экспериментальный поиск необходимых параметров вольтамперометрирования, и конструкции электрохимической ячейки, обеспечивающих устойчивый отклик в течение длительного времени и отсутствие мешающих влияний. Показано, что наилучшие результаты показывает ячейка, состоящая из индикаторного платинового, вспомогательного стеклоуглеродного электродов и хлоридсеребряного электрода сравнения. Максимальное и наиболее воспроизводимое значение тока пика наблюдается в следующих условиях:

- фоновый электролит 0,02 М HCl;
- потенциал накопления: -0,8 В;
- время накопления: 30 сек;
- диапазон сканирования потенциала: от -1 В до +1 В;
- скорость сканирования: 100 мВ/сек.

В выбранных оптимальных условиях величина аналитического сигнала стабильна в течение, как минимум, 180 минут, причем относительное стандартное отклонение результатов измерений не превышает 2 %.

Электродная система демонстрирует адекватный отклик на изменение активности ионов водорода в наиболее интересной области pH от 1,9 до 3,5. Эксперимент проводился следующим образом: регистрировалась фоновая вольтамперная кривая в 0,02 М HCl, затем вносилась добавка стандартного раствора NaOH при перемешивании. Вновь производилась развертка потенциала и измерялась величина пика десорбции на вольтамперной кривой. Параллельно, в отдельных пробах, контролировали pH раствора с использованием pH-метра. Зависимость тока пика десорбции от pH раствора изображена на рис. 1. Полученная расчетным путем на основании этих данных зависимость тока пика от концентрации ионов водорода линейна в интервале концентраций $5,0 \cdot 10^{-4} - 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

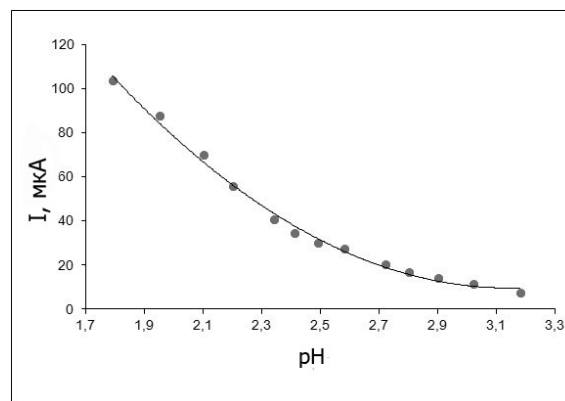


Рис. 1. Зависимость тока пика электрохимической десорбции ионов водорода от pH электролита, полученная с использованием платинового электрода

Проведенные на модельных растворах измерения показали возможность использования данного варианта вольтамперометрии в определении ионообменных характеристик линз и материалов для их изготовления.

Объектами исследования в данной работе являлись линзы из материала «Кемерон», модифицированного карбоксильным катионитом Д-113-170, предварительно выдержанные в 0,02М растворе NaOH, для того, чтобы смоделировать реальную ситуацию, возникающую в случае необходимости лечения кислотных ожогов глаз.

Для исследования сорбционных свойств линзы по отношению к кислоте в электролизёр помещали предварительно подготовленный образец. Проводили регистрацию вольтамперных кривых, каждые 50 сек, непрерывно, в течение 140 мин. Раствор электролита перемешивали с помощью газообразного азота. Результаты измерений представлены на рис. 2. Кривая сорбции кислоты линзой имеет классический S-образный вид, выход на предельное насыщение ионами водорода в рассмотренных гидродинамических условиях наблюдается в области времен 85 ± 5 минут.

Сорбцию ионов водорода материалом линзы рассчитывали по формуле:

$$Q = (c - c_0) \cdot 10/m,$$

где Q – сорбция (ммоль/г);

c – концентрация H^+ в текущий момент времени (моль/л);

c_0 – концентрация H^+ в начальный момент времени, определялась по результатам «холостого опыта» (моль/л);

m – масса воздушно-сухого образца линзы.

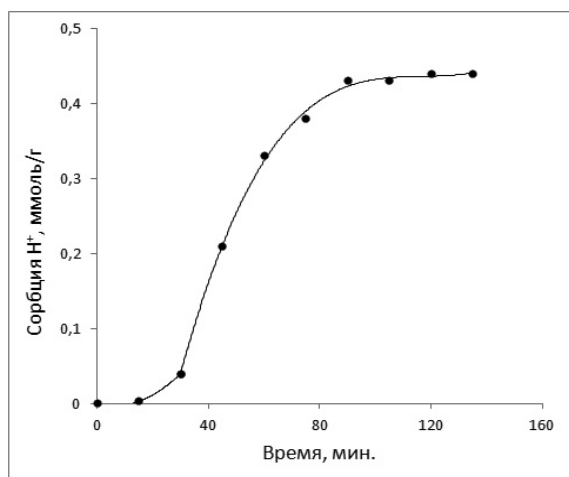


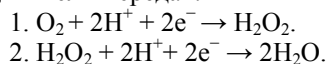
Рис. 2. Зависимость величины сорбции ионов водорода материалом «Кемерон» (Д – 113–170) от времени

Рассчитанные по экспериментальным данным значения обменной емкости линз находятся в пределах $(0,46 \pm 0,02)$ ммоль/г, что удовлетворительно согласуется с аналогичными величинами, определенными с использованием кислотно-основного титрования: $(0,52 \pm 0,11)$ ммоль/г. Легко заметить, что вольтамперометрический метод позволяет достичь лучшей сходимости результатов определений.

Кроме того, преимуществами предложенной методики являются: экспрессность, исключение дополнительных манипуляций с образцом линзы, меньшая погрешность анализа, возможность проведения исследования в условиях, приближенных к реальным.

Для вольтамперометрического определения кислородной проницаемости мягких контактных линз разработана методика с использованием электродной ячейки оригинальной конструкции. Корпус и две съемные крышки ячейки изготовлены из тефлона. В верхней крышке имеются отверстия для индикаторного электрода (золотой), электрода сравнения (серебряный) и два отверстия для деаэрирования. Нижняя крышка представляет собой кольцо для закрепления линзы и съемного дна из полиэтилена.

Аналитическим сигналом (АС), отражающим присутствие растворенного кислорода в ячейке, является ток восстановления O_2 , регистрируемый в катодном варианте в области потенциалов: $-0,3 \div -0,6$ В (отн. х. с. э.) в зависимости от pH среды. Электрохимический процесс протекает в две стадии по схемам [6], в кислых средах:



В нейтральных и щелочных средах:

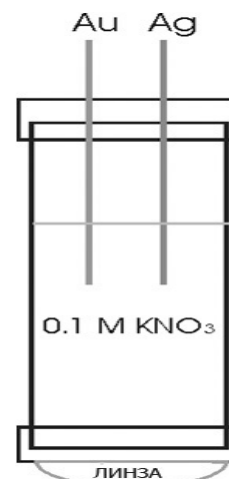
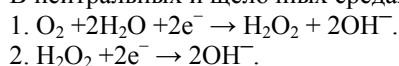


Рис. 3. Схема ячейки для вольтамперометрического измерения кислородной проницаемости материалов для МКЛ

Установлено, что оптимальным электролитом для проведения исследований является раствор нитрата калия, так как он позволяет получить простую форму АС (в кислых средах две стадии процесса восстановления в большей степени разнесены по потенциалам, что затрудняет измерение) и наиболее воспроизводимые величины токов. В качестве материала индикаторного электрода рассматривались золото, платина, стеклоглерод и графит, однако, необходимые характеристики способен обеспечить только золотой электрод, вследствие удачного сочетания мягких каталитических свойств и возможности воспроизводимо обновлять поверхность. Предлагаемая методика определения кислородной проницаемости состоит в следующем:

- закрепляют линзу и защитную пленку в нижней части ячейки;
- заполняют ячейку раствором электролита (0,1М KNO_3);
- ячейку подключают к полярографу ПУ-1 и в интервале развертки потенциала от 0,5 до $-0,9$ В регистрируют волну восстановления, предельный ток которой соответствует концентрации растворенного в электролите кислорода;
- удаляют кислород пропусканием через ячейку азота, контролируя отсутствие аналитического сигнала на фоновой вольтамперной кривой;
- удаляют защитную пленку и регистрируют время появления волны восстановления кислорода и ее высоту;
- по калибровочному графику определяют концентрацию кислорода, прошедшего через МКЛ и рассчитывают кислородную проницаемость линзы в единицу времени. Возможен также относительный вариант, основанный на сравнении токов восстановления кислорода, полученных в исходной (холостой) пробе и пробе в присутствии образца линзы.

При построении калибровочного графика концентрацию кислорода задавали непосредственно в ячейке посредством продувки воздуха и контролировали методом иодометрического титрования по Винклеру. Зависимость линейна в интервале концентраций $7 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л O_2 . Правильность предложенной мето-

Сравнение результатов определения кислорода полученных двумя методами

Проба	$c(O_2) \cdot 10^4$, моль/л, титрование по Винклеру	$c(O_2) \cdot 10^4$, моль/л, вольтамперометрия
1	12,9 ± 0,6	11,8 ± 1,2
2	12,8 ± 1,5	13,2 ± 0,6
3	15,0 ± 0,0	13,6 ± 0,6

дики оценивали путем анализа модельных объектов, также в сравнении с методом Винклера. Как видно из таблицы 1, наблюдается удовлетворительное соответствие результатов, полученных двумя методами.

С использованием предложенной методики проведено измерение кислородной проницаемости мягких контактных линз различных производителей.

Расчитаны значения кислородной проницаемости для исследуемых линз по формуле:

$$Dk = \frac{S_l \cdot V_{O_2}}{\tau \cdot V_y \cdot p}$$

где Dk – кислородная проницаемость МКЛ;

S_l – площадь линзы, см²;

V_{O_2} – объём кислорода, прошедшего через линзу, мл;

τ – время, за которое определенное количество кислорода прошло через линзу, мин;

V_y – объём ячейки;

p – атмосферное давление мм. рт. ст.

Для сравнения проведен расчет кислородной проницаемости МКЛ с учетом их влажности по формуле [2]: $Dk = 1,67 \cdot e^{0,0397 \cdot W}$,

где W – показатель влажности линзы, %.

Результаты анализа для различных образцов мягких контактных линз приведены в таблице 2.

Характеристики кислородной проницаемости МКЛ

Название материала	W*, %	$c(O_2)$ ** , ммоль/л	Dk** (эксн.), бар	Dk (расч.), бар
Кемерон-1	68	0,75	28	25
Кемерон-КЯСА	65	0,93	38	22
Кемерон-КЗА	59	0,65	18	17
Кемерон-4	71	0,42	13	28
Бенц-38	38	0,39	8,0	7,6
Бенц-55	55	0,49	13	15

Примечания: *паспортные данные,

**значение Sr для результатов параллельных определений не превышает 10 %.

Величины кислородной проницаемости для линз Бенц-38 и Бенц-55 (Англия) согласуются с паспортными данными. Для линз, изготовленных из материала «Кемерон» данные получены впервые. Исходя из полученных результатов, лучшими эксплуатационными качествами обладает материал «Кемерон-КЯСА» способный пропускать большее количество кислорода в единицу времени, чем остальные МКЛ.

Заключение

Проведенные исследования показали возможность использования катодного и анодного вариантов метода вольтамперометрии при определении кислородной проницаемости и ионообменных характеристик мягких контактных линз. Несмотря на сложность процессов, лежащих в основе формирования аналитического сигнала, удалось выявить оптимальные условия выполнения измерений в реальном времени и апробировать предложенные методики в исследовании свойств линз, изготовленных из различных материалов.

Литература

1. Жевняк В. Д., Сталковский В. В., Фомина М. П. Способ получения материала для мягких контактных линз // Патент РФ № 2119927. 1997.
2. Морган Ф. Закат эпохи Dk? // Вестник оптометрии. 2004. № 6. С. 43 – 49.
3. Пак В. Х., Жевняк В. Д., Дикунова Т. В., Хатминский Ю. Ф., Прозорова Е. В. Российский материал для мягких контактных линз // Глаз. 2007. № 1. С. 6 – 9.
4. Розенблюм Ю. З. Основные тенденции развития оптической коррекции зрения // Российский медицинский журнал. 2000. № 1. С. 40 – 44.
5. Рыбакова Е. Г., Аветисов С. Э., Бадун Г. А., Краснянский А. В. Закономерности десорбции лекарственных препаратов из мягких контактных линз // Вестник офтальмологии. 1996. № 1. С. 18 – 21.
6. Фрумкин А. Н. Избранные труды. Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.
7. International Standards Organisation. ISO 9913-1:1998 Determination of oxygen permeability and transmissibility by the FATT method, 2000.
8. International Standards Organisation. ISO 9913-2:1998 Determination of oxygen permeability and transmissibility by the coulometric method, 2000.

Информация об авторах:

Иванова Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии КемГУ, 8-384-2-58-06-05, sayga@ngs.ru.

Natalia V. Ivanova – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

Халфина Полина Даниловна – старший преподаватель кафедры аналитической химии КемГУ, halfina@mail.ru.

Polina D. Khalfina – Senior Lecturer at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

Дикунова Татьяна Владимировна – ведущий инженер кафедры аналитической химии КемГУ, anchem@kemsu.ru.

Tatyana V. Dikunova – chief engineer at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 20.01.2015 г.